



Title	オーステナイト系ステンレス鋼の局部腐食挙動に及ぼす冷間加工の影響
Author(s)	齊藤, 知
Citation	大阪大学, 2018, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/70757
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

博士学位論文

オーステナイト系ステンレス鋼の 局部腐食挙動に及ぼす冷間加工の影響

齊藤 知

2018年7月

大阪大学大学院工学研究科
マテリアル生産科学専攻

目次

第 1 章 序論	1
1.1 金属材料と加工	1
1.2 ステンレス鋼の局部腐食研究	3
1.3 ステンレス鋼の応力腐食割れ	5
1.4 電子線後方散乱回折	7
1.5 本研究の目的と構成	8
1.6 参考文献	9
第 2 章 SUS304 ステンレス鋼の局部腐食挙動におよぼす加工誘起マル テンサイト変態の影響	13
2.1 緒言	
2.1.1 ステンレス鋼の用途および特徴	13
2.1.2 ステンレス鋼における局部腐食性	13
2.1.3 マルテンサイト変態法	15
2.1.4 傾斜機能材料	16
2.1.5 研究目的	17
2.2 実験方法	17
2.2.1 試験片	17
2.2.2 分極曲線(電流-電位曲線)測定	18
2.2.3 定電位分極測定	20
2.2.4 定電流分極測定	20
2.2.5 交流インピーダンス(電気化学インピーダンス)測定	21
2.3 結果	21
2.3.1 飽和磁化測定によるマルテンサイト変態率解析況	21
2.3.2 分極曲線測定による不働態領域および孔食電位解析	22

2.3.3	定電位分極測定における電流経時変化	26
2.3.4	定電流分極測定における電位変化挙動	29
2.3.5	定電流分極における孔食数の計数と孔食サイズの観察	31
2.3.6	交流インピーダンス挙動	33
2.4	考察	34
2.4.1	圧縮変形とマルテンサイト変態率の関係	34
2.4.2	孔食発生におよぼす塩化物イオン濃度の影響	35
2.4.3	不働態皮膜の安定性におよぼすマルテンサイト相の影響	37
2.4.4	孔食成長におよぼすマルテンサイト相の影響	38
2.4.5	マルテンサイト相含有オーステナイト系ステンレス鋼の 孔食成長過程	41
2.5	結言	42
2.6	参考文献	44
第3章	SUS316L ステンレス鋼の高温高圧水溶液中での粒内応力腐食 割れ発生挙動と加工度の関係	45
3.1	緒言	45
3.2	実験方法	46
3.2.1	試験片作製	46
3.2.2	応力腐食割れ試験	46
3.3	実験結果	49
3.3.1	SCC 試験	49
3.3.2	走査型電子顕微鏡観察	52
3.4	考察	65
3.4.1	SUS316L ステンレス鋼における SCC 試験	65
3.4.1.1	SUS316L における SCC 感受性に及ぼす加工度と DO の影響	65

3.4.1.2	SUS316 ステンレス鋼の SCC 感受性に及ぼす鋭敏 化処理及び低炭素化による影響	68
3.5	結言	69
3.6	参考文献	70
第 4 章	SUS316LN ステンレス鋼の高温高圧水溶液中での応力腐 食割れの発生位置の結晶組織学的解析	73
4.1	緒言	73
4.2	実験方法	74
4.2.1	試験片作製	74
4.2.2	応力腐食割れ試験	74
4.2.3	電子線後方散乱回折	76
4.3	結果	76
4.3.1	SCC 試験	76
4.3.1.1	電子線後方散乱回折	76
4.3.1.2	結晶方位を用いた粒内割れ解析	81
4.3.1.3	結晶方位差を用いた粒界割れ解析	87
4.4	考察	91
4.4.1	粒内応力腐食割れにおける結晶方位解析	91
4.4.2	粒界応力腐食割れの結晶方位差解析	93
4.5	結言	94
4.6	参考文献	95
第 5 章	結 論	97
	本論文に関する研究業績	101
	謝 辞	103

第1章 序 論

1.1 金属材料と加工

金属材料の結晶粒微細化は、材料の機械的特性を向上させるために用いられてきた手法である。(1)式に Hall-Petch の式を示す。

$$\sigma_s = \sigma_0 + kd^{-1/2} \quad (1)$$

σ_s は降伏応力、 σ_0 、 k は定数、 d は平均結晶粒径である。(1)式からわかるように結晶粒径が小さくなると降伏応力は上昇する。すなわち結晶粒の微細化により材料の強度や硬さなどの機械的特性の向上が可能である。近年では結晶粒径をナノサイズまで微細化することを目的とした様々な研究・開発が進められてきた。日本国内においては NEDO のスーパーメタルプロジェクト⁽¹⁻³⁾や物質材料研究機構の超鉄鋼プロジェクト (STX-21)⁽⁴⁻⁷⁾がある。いずれのプロジェクトも金属材料の組織を極限まで微細化し、プロセスを制御することで特性を著しく向上させることを目的として行われた。そして鉄鋼材料やアルミニウム合金の結晶粒を超微細化あるいはアモルファス化することにより材料強度を飛躍的に向上させる基盤技術を確立した。結晶粒を超微細化するために強ひずみ加工法 (SPD : Severe Plastic Deformation) が用いられることが多い。材料に強加工を施すと多量のひずみと格子欠陥が導入される。多量の格子欠陥が存在するとひずみエネルギーなどが増大するため、熱力学的に格子欠陥は不安定な状態になる。そのため格子欠陥が自由エネルギーを低下させるため集合し結晶粒界になる。この結晶粒界に囲まれた領域を再結晶粒とよぶ。SPD には様々な手法があり、代表的な方法として繰り返し重ね圧延 (ARB : Accumulative Roll Bonding) 法⁽⁸⁾、HPT (High Pressure Torsion) 法⁽⁹⁾、ECAP (Equal-Channel Angular Pressing)⁽¹⁰⁾法がある。Fig. 1-1 に代表的な SPD の模式図を示す。これらの手法は材料に強ひずみを加えることにより多量の転位を導入し、転位の再配列に伴う動的な回復・再結晶過程を経て、微細化させる。1991 年に英国の TWI (The Welding Institute) で開発された摩擦攪拌接合 (FSW : Friction Stir Welding)⁽¹¹⁻¹³⁾法は従来の溶接法にはない様々な優れた特徴を有すため、現在までに様々な分野で研究⁽¹⁴⁾・実用化がされている。Fig. 1-2 に FSW の模式図を示す。FSW はツールと呼ばれる棒状の工具を高速で回転させながら材料と接触させ、ツールと材料との摩擦熱を利用し接合を行う。摩擦熱の最高到達温度が融点より低いいため固相状態で接合がされる。固相状態で接合されるため従来に比べ、溶接部の強度が低下しない。これは溶接部が強加工され、材料組織が超微細化しているためである。

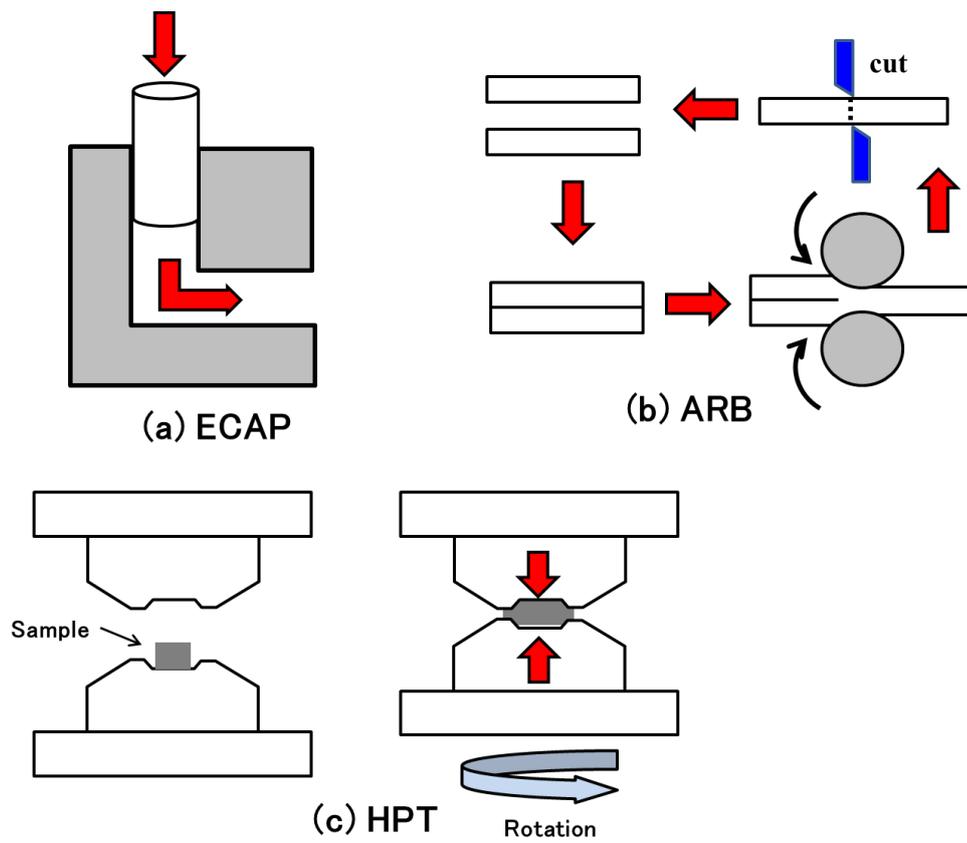


Fig. 1-1 Schematic illustration of SPD (a) ECAP (b) ARB (c) HPT.

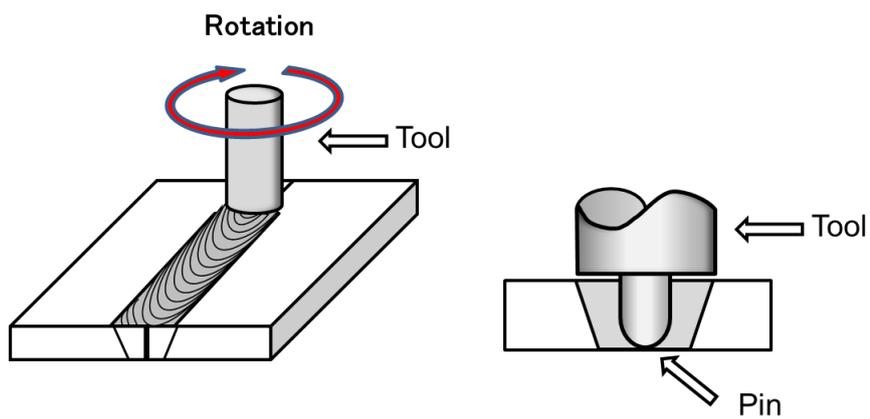


Fig. 1-2 Schematic illustration of Friction Stir Welding.

現在も世界各国で材料の機械的特性・力学的性質の向上を目的としたさまざまな研究開発が進められており多くの技術が実用化されている。しかし加工による結晶粒の微細化が耐食性に及ぼす影響には未解明な部分が残存する。

1.2 ステンレス鋼の局部腐食研究

1900年代前半に開発されたステンレス鋼はCr含有量が10.5%以上の鋼である。Table1-1にステンレス鋼の鋼種を示す。鋼種は大きく分けて5種に分類される。マルテンサイト系は熱処理により高硬度化されている、オーステナイト系は非磁性で加工性に優れる、析出硬化系は金属間化合物を微細に析出させ強化させるなど、鋼種ごとに異なる特徴を有しているため、使用環境や用途により各種選択がされている。特にオーステナイト系ステンレス鋼は様々な環境で使用され、JIS鋼種も46種と最も多い。

Table1-1 Classification of Stainless steels.

Classification		Representative Steel	JIS Steel	
Fe-Cr Based	Martensitic	SUS410	15	
	Ferritic	SUS430	19	
Fe-Cr-Ni Based	Austenitic	SUS304	46	
	Austenitic-Ferritic	SUS329J1	3	
	Precipitation hardening type	Martensitic	SUS630	1
		Austenitic	SUS631	3

オーステナイト系ステンレス鋼は実用後すぐに塩化物イオン存在環境下において応力腐食割れ(SCC: Stress Corrosion Cracking)や孔食(Pitting Corrosion)などの局部腐食を発生することがわかった。ステンレス鋼は高耐食性表面に生成する不働態皮膜により耐食性が担保されることにある。すなわち耐食性は不働態皮膜に依存する部分が多い。そのためステンレス鋼の腐食研究は現在に至るまで数多く実施され、様々な環境および条件における不働態皮膜の性状・特性や局部腐食の形態・メカニズムなどについて多くの知見が得られている。不働態皮膜は *in-situ* ではエリプソメトリーにより膜厚、光学定数など⁽¹⁵⁾、電気化学インピーダンス法で電気二重層容量、電荷移動抵抗、半導体特性⁽¹⁶⁻¹⁹⁾など、*ex-situ* ではX線光電子分光法(XPS: X-ray photoelectron

spectroscopy)⁽²⁰⁾、オージェ電子分光法 (AES : Auger electron spectroscopy)で化学構造⁽²¹⁾などが調べられている。しかし化学構造は *ex-situ* でないと測定ができないため、溶液環境や大気環境での状態とは異なる可能性がある。

局部腐食には孔食や応力腐食割れ以外にも隙間腐食(Crevice Corrosion)、粒界腐食(Intergranular Corrosion)や異種金属接触腐食(Galvanic Corrosion)がある。局部腐食発生の様式図を Fig. 1-3 に示す。不動態皮膜が破壊されると新生面が露出し、新生面がアノード部、不動態皮膜がカソード部となり、両反応とも完全に分離し位置が固定される。そのためアノード部が局所的に著しく腐食する。実環境では腐食の度合いが認識できず、大きな事故につながる可能性がある。過去には局部腐食から割れに進展し、プラントの配管系に大きな損傷を与えた事例もある。局部腐食の形態・メカニズムは電気化学測定を行い多くの知見を得ている。孔食は塩化物イオンの存在する環境で発生することは知られており、塩化物イオン濃度依存性、温度の影響、局部腐食におよぼす添加元素の効果や耐大気腐食特性など様々な報告がある^(22~39)。局部腐食のなかでも応力腐食割れは材料・環境・応力が重畳することで発生する局部腐食の形態のひとつである。

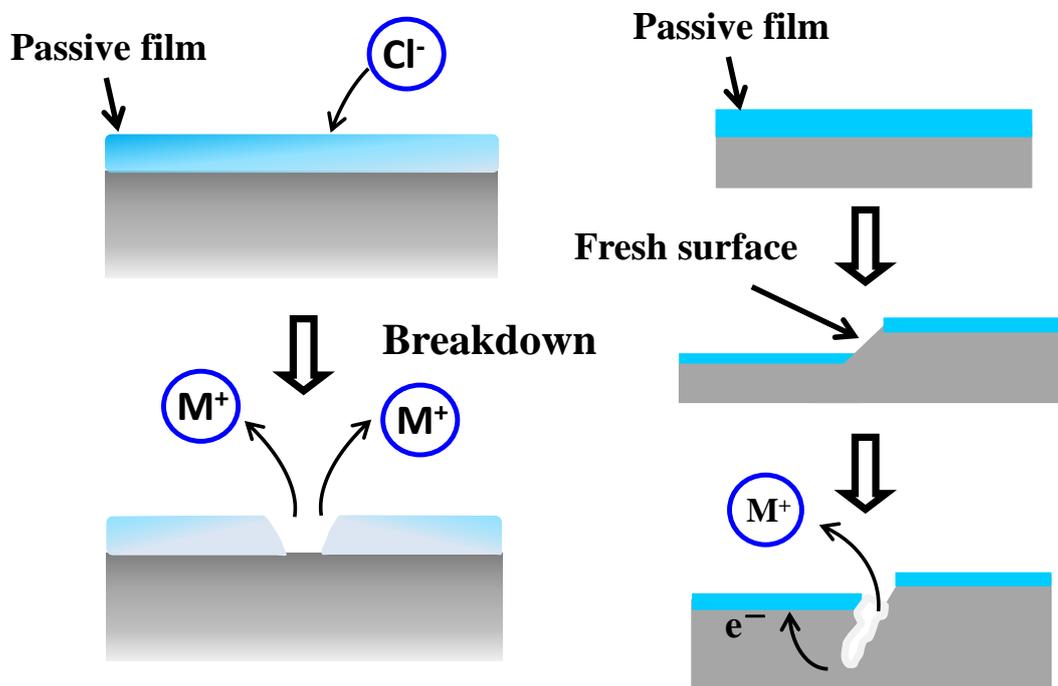


Fig. 1-3 Mechanism of localized corrosion on stainless steel.

Fig. 1-4 に日本国内の化学工業における腐食事例の形態別分類を示す⁽⁴⁰⁾。Fig. 1-4 より腐食事故の原因は局部腐食が大部分を占め、その中でも応力腐食割れが最も多く、全事例の 40% 近くにもなることがわかる。そのため応力腐食割れに対して様々な対策がされてきたが、現在においても安全保守の観点や腐食機構の解明のため応力腐食割れ研究は行われている。

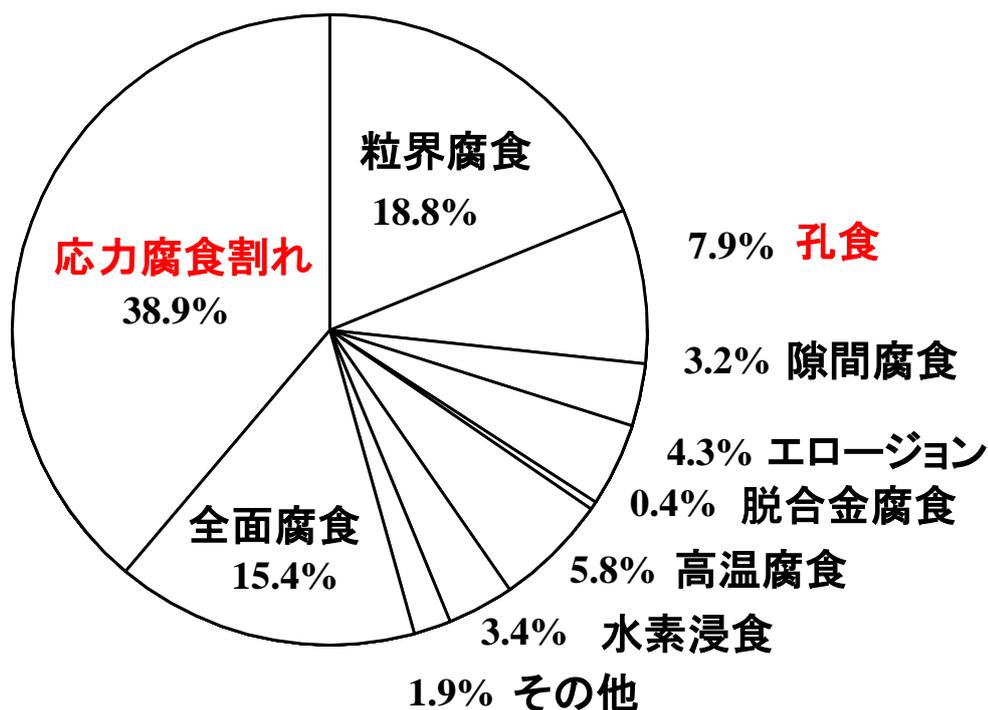


Fig. 1-4 Case of corrosion disaster in chemical industry.

1.3 ステンレス鋼の応力腐食割れ

実環境でステンレス鋼を使用する際に加工や熱処理が施されており、ステンレス鋼の耐食性に影響する因子として環境以外に材料因子もある。特に溶接時の熱影響で結晶粒界に Cr 炭化物が析出し粒界近傍で Cr 濃度が著しく低下する、いわゆる鋭敏化は粒界型応力腐食割れ(IGSCC : Intergranular SCC)を発生させる材料因子である。1970 年代に軽水炉冷却水管で使用されていたオーステナイト系ステンレス鋼が鋭敏化により IGSCC を発生し、この対策として鋼中の炭素を低下させた低炭素ステンレス鋼が使用されるようになった。しかし 1990 年代後半に沸騰水型原子炉の炉心シュラウドおよび循環系配管において従来では SCC が発生しないとされていた低炭素系ステンレス鋼で、塩化物イオンが存在しない環境においても応力腐食割れが発見され大きな問題となっ

た。この割れは表面の加工硬化層で TGSCC として発生し、材料内部に IGSCC として、また溶接部近傍の母材部から発生し溶接部へ進展していた。そのため更なる研究・開発が進み、シールド内における応力腐食割れの発生と進展について多くの知見が得られた。しかし発生挙動に及ぼす加工の影響を調べた例は少なく、統一された見解には至っていない。

ステンレス鋼の応力腐食割れ研究に使用する代表的な溶液に沸騰 MgCl_2 溶液がある。Scheil がこの溶液を使用し応力腐食割れ試験を行って以来、多くの研究がこの試験溶液で行われてきた。この溶液を用いると粒内型応力腐食割れ(TGSCC : Transgranular SCC)が発生する。この実験から温度および塩化物イオンが割れにおよぼす影響が解明され、高温水中では塩化物イオン濃度が低くても割れが発生することがわかった。また中性塩化物水溶液中においては応力腐食割れが孔食起点で発生するケースが多いが、沸騰 MgCl_2 溶液で発生した応力腐食割れは孔食起点でないこともわかっている^(41~43)。しかしこの溶液は酸性で腐食性が高いため、実環境とはかけ離れているという指摘もされている。

応力腐食割れの評価法にはひずみ電極法、ひっかけ電極法や定荷重法、定ひずみ法(U ベンド法、3 点支持法、4 点支持法)、低ひずみ速度法(SSRT : Slow Strain Rate Test) など多数ある。いずれの評価法においても材料に応力を負荷し評価する。ひずみ電極法では電気化学測定中に材料に引張り応力を負荷し塑性変形を起こさせ、表面の不働態皮膜が破壊されることにより生じる新生面の露出および再不働態化にともなう電流や電位の変化を測定する手法である^(44~46)。ひっかけ電極法は表面の不働態皮膜をサファイヤなどの細い針でひっかけて破壊し、再不働態化過程を評価する^(47, 48)。荷重法は割れの進展速度、定ひずみ法は割れの発生の可否・形態、低ひずみ速度法では割れの発生挙動などの評価が可能である。

様々な手法や環境で応力腐食割れの研究は行われてきたが、その多くが機械的観点からの割れの進展についてであり、割れの発生については未解明な部分が多い。応力腐食割れの機構を解明するためには応力腐食割れの初期挙動を知る必要である。Fig. 1-5 は応力腐食割れの発生・進展過程と時間の関係を示した図である。Fig. 1-5 より応力腐食割れの初期段階は進展につながる直前であっても光学顕微鏡で観察しなければ確認できない。割れの深さが $0.1\mu\text{m}$ から $1\mu\text{m}$ になると進展へと変わり、急激な速度で伝播していくことがわかる。そのため応力腐食割れの初期段階すなわち割れの発生挙動の評価を行うことは困難である。近年、応力腐食割れの初期段階を評価するために結晶学的な

観点から研究がなされている。結晶学的な観点から評価を行うために、表面の結晶構造に関する情報を得る必要がある。その手法として電子線後方散乱回折(Electron Backscatter Diffraction : EBSD)がある。

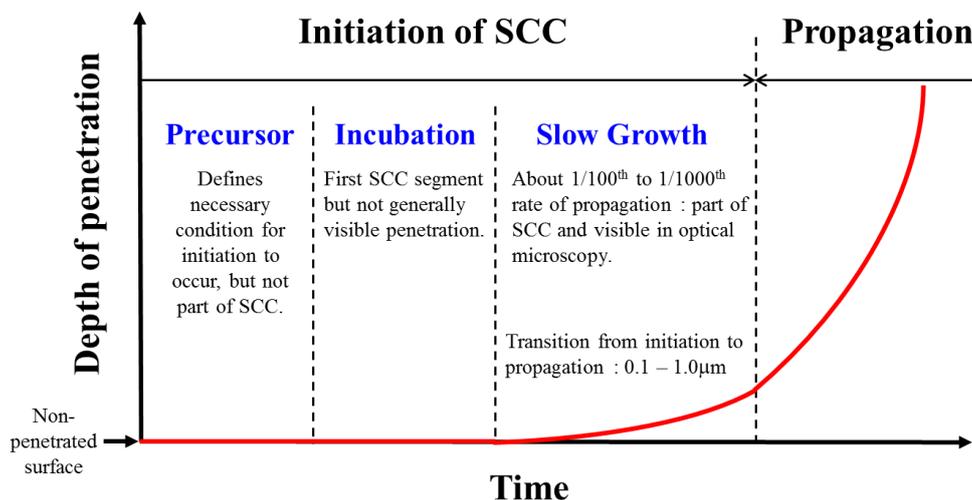


Fig. 1-5 Schematic illustration of initiation and propagation stages in stress corrosion cracking.

1.4 電子線後方散乱回折

EBSD(Electron Backscatter Diffraction : EBSD)は走査型電子顕微鏡における電子線回折の一種である。EBSDの発生原理⁽⁴⁸⁾は、透過型電子顕微鏡(TEM)で観察される菊池線の発生原理と同一である。反射電子回折模様によって得られる菊池線は、本来の菊池線と区別する意味で、最初は Backscattered Kikuchi Diffraction(BKD)と名付けられ、現在では Electron Backscattering Pattern(EBSP)や Electron Backscatter Diffraction(EBSD)などと呼ばれている。EBSDで得られる回折パターンは試料表面の結晶方位によって一義的に決まっているので回折パターンを解析することで結晶方位を同定することができる⁽⁴⁹⁻⁵²⁾。結晶方位が同定できることから塑性変形による結晶の配向性や結晶粒界性格など多くの情報が得られるため、材料学の分野で多く使用されている。近年ではEBSDを用いて材料の塑性変形量と結晶粒内の方位差に相関があることが報告され⁽⁵³⁾、構造物の劣化評価や材料の更なる改良に期待がされている。応力腐食割れの研究においてもEBSDの使用頻度は高くなっており、割れの進展と結晶方位、粒界性格の関係が多く報告されている⁽⁵⁴⁻⁵⁸⁾。

1.5 本研究の目的と構成

本研究の目的は、工業、産業など様々な環境で使用されているステンレス鋼の安全性に局部腐食が与える影響を、局部腐食の中でも事故につながる割合が高い孔食および応力腐食割れに着目し、材料の加工度および材料組織の違いが局部腐食の発生やメカニズムにどのように作用するかを評価・検討することである。

本論文の構成は以下のとおりである。

第1章ではステンレス鋼の近年の動向から腐食研究の流れについて取りまとめた。ステンレス鋼の鋼種やそれらの特徴、強加工法による結晶粒の微細化について示した。またステンレス鋼の応力腐食割れについて原子力プラントの事故事例あげ、現在に至るまでの応力腐食割れ研究を述べた。応力腐食割れは塩化物イオン環境で発生するとされてきたが、塩化物イオンの存在しない原子力プラントの配管で発生した。今までにない形態だったため研究が進められ、発生した割れは表面の加工硬化層が原因であることがわかった。応力腐食割れは材料因子、環境、応力の重畳現象であることから様々な評価されてきた。しかし過去の研究は進展についての報告が多く、発生については未だに統一した見解には至っていない。よって応力腐食割れの発生挙動・メカニズムを調べる必要性があることを示した。

第2章では準安定なオーステナイト組織であるSUS304ステンレス鋼を用いて加工誘起マルテンサイト相が局部腐食におよぼす影響について評価する。SUS304ステンレス鋼は応力負荷によりオーステナイト相からマルテンサイト相へと変態する。一般的にマルテンサイト相はオーステナイト相に比べ耐食性が低いとされているが、加工誘起マルテンサイト相は材料の組成は変わらないため、不働態皮膜の耐食性に差は生じないと考えられる。SUS304ステンレス鋼に異なる圧縮応力を付与し、加工誘起マルテンサイト変態率を変化させた試料を用いて電気化学測定を行い、加工誘起マルテンサイト相が局部腐食の発生・成長におよぼす影響を評価する。

第3章ではステンレス鋼の割れ発生と加工度の関係を割れの発生段階を短時間で評価することが可能であるSSRTを用いて検討する。供試材にオーステナイト系ステンレス鋼SUS316LNを用いて20~80%の圧下率まで冷間加工を施す。発生した割れは試験終了後、表面観察を行い、割れの形態、加工度の影響を評価する。また同時に試料の電位も測定することで塑性変形に伴う表面の変化を検討し、電気化学的考察も行う。

第4章では前章同様のSSRTを用いてステンレス鋼の応力腐食割れと結晶組織の関係を検討する。供試材は20%冷間圧延を施したオーステナイト系ステンレス鋼

SUS316LNを用いる。SSRT後、EBSDを用いて結晶粒界、結晶方位、結晶粒面積を算出し、試料表面の結晶組織の解析を行う。さらにEBSDから得られた情報から割れの発生頻度など統計処理を行い、割れの発生部位と結晶組織の関係を考察する。

第5章では前章までに述べた研究成果を総括して述べるともに、ステンレス鋼の組織学・結晶学的観点から局部腐食発生および成長について総括する。

1.6 参考文献

- (1) 長浜勝介, 軽金属 51 (2001) 62.
- (2) 栗飯原周二, 特殊鋼 52 (2003) 9.
- (3) M. Niikura, M. Adachi, A. Matsukura, T. Yokota, Y. Shirota, Y. Hagiwara, J. Mater. Process. Technol. 117 (2001) 341.
- (4) 長井寿, 松岡三郎, 材料 48 (1999) 723.
- (5) 木村勇次, 津崎兼彰, 特殊鋼 52 (2003) 12.
- (6) 井上忠信, 塑性と加工 55 (2014) 1063.
- (7) 片田康行, まてりあ 45 (2006) 425.
- (8) Y. Saito, H. Utsunomiya, N. Tsuji, T. Sakai, Acta Materialia 47 (1999) 579.
- (9) V. A. Zhorin, D. P. Shashkin, N. S. Yenikopyan, DAN. SSSR. 278 (1984) 144.
- (10) V. M. Segal, Mat. Sci. Eng. 157 (1995)-164.
- (11) W. M. Thomas, E. D. Nicholas, J. C. Needhan, M. G. Murch, P. Temple-Smith and C. J. Dawes, International Patent Application PCT/GB92/02203 and GB Patent Application 9125978.8, UK Patent Office, London, December 6, 1991.
- (12) C. J. Dawes, Weld. Metal Fab. 63 (1995) 13.
- (13) C. J. Dawes, W. M. Thomas, Weld. J. 75 (1996) 41.
- (14) M. Jariyaboon, A. J. Davenport, R. Ambat, B. J. Connolly, S. W. Williams, D. A. Price, Corrosion Science 49 (2007) 877.
- (15) N. Sato, K. Kudo, T. Noda, Electrochimical Acta 16 (1971) 1910.
- (16) 野田和彦, ふえらむ 6 (2001) 20.
- (17) F. Mohammadia, T. Nickchi, M. M. Attar, A. Alfantazi, Electrochimica Acta 56 (2011) 8727.
- (18) M. Kuczynska-Wydorska, J. Flis, Corrosion Science 50 (2008) 523.
- (19) 杉本克久, 材料と環境 48 (1999) 673.
- (20) Rock-Hoon Jung, H. Tsuchiya, S. Fujimoto, Corrosion Science 58 (2012) 62.
- (21) G. Lorang, M. Da. Cunha Belo, A. M. Simoes, M. G. S. Ferreira, Journal of the Electrochemical Society 141 (1994) 3347.
- (22) R. Nishimura, K. Kudo, Corrosion 44 (1988) 29.
- (23) M. Saenz, A. Turnbull, Corrosion Science 29 (1989) 69.

- (24) 宇野秀樹, 森田有亮, 秋山俊一郎, 材料とプロセス 2 (1989) 2006.
- (25) J. Castle, R. Ker, Corrosion Science 30 (1990) 409.
- (26) H. H. Lu, D. J. Duquette, Corrosion 46 (1990) 843.
- (27) T. J. Hakkarainen, O. A. Varjonen, Material Science Forum 111 (1992) 471.
- (28) J. Morales, P. Esparza, S. Gonzalez, Corrosion Science 33 (1992) 1645.
- (29) N. Dowling, C. Duret-Thual, G. Auclair, J. P. Audouard, P. Combrade, Corrosion 51 (1995) 343.
- (30) G. Rondelli, B. Vicentini, A. Cigada, Materials and Corrosion 46 (1995) 628.
- (31) T. Suter, H. Boehni, Electrochimica Acta 42 (1997) 3275.
- (32) F. Wenger, S. Cheriet, J. Galland, B. Talhi, Corrosion Science 39 (1997) 1239.
- (33) R. Jargelius-Pettersson, Corrosion Science 41 (1999) 1639.
- (34) A. Pardo, M. Merino, E. Otero, M. Lopez, M. Utrilla, Materials and Corrosion 51 (2000) 850.
- (35) 野田和彦, 相良雅之, 小野孝也, 片山英樹, 升田博之, 材料とプロセス 16 (2003) 1513.
- (36) R. Abdel-Karim, M. Dawood, I. Mahallawi, M. Koussy, Materials Science and Technology 20 (2004) 1573.
- (37) T. Sourisseau, B. Baroux, E. Chauveau, Corrosion Science 47 (2005) 1097.
- (38) M. Bastian, G. S. Frankel, Journal of the Electrochemical Society 157 (2010) C302.
- (39) 多田英司, 仙葉聡, 材料と環境 61 (2012) 14.
- (40) 森田茂, 日本金属学会誌 25 (1961) 667.
- (41) 伊藤五郎, 石原只雄, 清水義彦, 日本金属学会誌 30 (1966) 888.
- (42) R. W. Staehle, F. H. Beck, M. G. Fontana, Corrosion 15 (1959) 51.
- (43) H. H. Uhlig, Corrosion Handbook (1949) 138.
- (44) M. Straumanis, Y. Wang, Corrosion 12 (1956) 552.
- (45) 大谷南海男, 日本金属学会会報 12 (1973) 233.
- (46) 升田博之, 西島敏, 防食技術 33 (1984) 80.
- (47) 藤本慎司, 柴田俊夫, 日本金属学会会報 29 (1990) 132.
- (48) V. Randle, Microtexture Determination and Its Applications (1992).
- (49) D. G. Coates, Philosophical Magazine 16 (1967) 1179.
- (50) J. A. Venables, C. J. Harland, Philosophical Magazine 27 (1973) 1193.

- (51) A. Schwarts, M. Kumar, B. L. Adams, Electron Backscatter Diffraction in Material Science (2000).
- (52) H. Kimura, Y. Wang, Y. Akiniwa, K. Tanaka, Transaction of the Japan Society of Mechanical Engineers 71 (2006) 1722.
- (53) M. Kamaya, INSS Journal 14 (2007) 253.
- (54) Z. Lu, T. Shoji, F. Meng, H. Xue, Y. Qiu, Y. Takeda, K. Negishi, Corrosion Science 53 (2011) 1916.
- (55) L. Fournier, M. Savoie, D. Delafosse, Journal of Nuclear Materials 366 (2007) 187.
- (56) M. Kamaya, INSS Journal 18 (2011) 181.
- (57) C. Ornek, D. L. Engelberg, Journal of Materials Science 51 (2016) 1931.

第2章 SUS304 ステンレス鋼の局部腐食挙動におよぼす 加工誘起マルテンサイト変態の影響

2.1 緒言

2.1.1 ステンレス鋼の用途および特徴

一般に鉄鋼材料は、湿気があれば赤さびを生じ、酸と接触すれば溶解することも多い。しかし鉄に Cr を含有していくと腐食は減少する。また Cr の他に Ni を添加すれば非酸化性の環境に対しても耐食性を示すようになる。そこで、Cr と Ni を含有させた合金で、Cr の含有量を 10.5 %以上の鋼をステンレス鋼(stainless steel)と呼ぶ。ステンレス鋼が高い耐食性を示すのは表面に形成される緻密な不働態皮膜がステンレス鋼自体を環境から保護するからである。不働態皮膜は厚さ数 nm のごく薄い非晶質の透明な超薄膜であり、主に Cr の水酸化物と酸化物($\text{CrO}\cdot\text{OH}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3\cdot x\text{H}_2\text{O}$)から成ると言われている。酸化性の環境、つまり酸素が十分に存在する環境でのみ安定であり、硝酸に対してステンレス鋼は十分な耐食性を示すが、硫酸や塩酸のような非酸化性の酸の中では、Cr 量の多いほど腐食しやすくなってしまふ。また Cr に Ni や Mo、Cu などを組み合わせて添加すれば非酸化性の酸にもかなり強くなる。分類としては、Cr だけを主な合金元素として添加した Cr 系と、Ni も添加した Cr-Ni 系に大別され、組織の点から Cr 系はマルテンサイト系とフェライト系に分けられ、Cr-Ni 系はオーステナイト系になる¹⁾。用途としては、構造用材料や機械部品、家庭用シンクなど添加量、添加物を変えて広く・多く用いられている。添加以外のステンレス鋼の強化方法がある。代表的な SUS304 を例にとれば、本鋼の耐力と引張強さの JIS 下限値(固溶化状態)はそれぞれ 205 N/mm^2 、520 N/mm^2 で比較的低い。軽量化のためにはより高い方が望ましい。固溶強化や加工硬化とマルテンサイト変態法など添加以外に窒素の特徴を使った強化方法や、鋼自体の組織で強化・変化させる方法がある²⁾。

2.1.2 ステンレス鋼における局部腐食性

局部腐食とは、大部分の表面が不働態であるのに、局部的に割れや侵食が進行するオーステナイト系ステンレス鋼に最も多い腐食形態である。代表的なものに塩化物イオンを含む水溶液中での応力腐食割れ、孔食、すきま腐食などがある。少量の塩化物を含む環境は工業用水をはじめ、自然界にはごく普通に存在するものであり、局部腐食は腐食事故の原因の大きな部分を占めている。

1) 応力腐食割れ(SCC)

SCC はオーステナイト系ステンレス鋼をはじめ高力 Al 合金、高力鋼、高力 Ti 合金などでそれぞれ特定の水溶液中で起こるもっとも警戒すべき局部腐食である。工業用水、海水などの塩化物環境中で引張応力を受けながら、あるいは溶接などの引張残留応力が存在する状態で使用すると、不働態皮膜が局部的に破壊されて、時間経過後にそこに割れが発生し脆性破壊に発展する。引張応力と電気化学的腐食の共存が必要で温度が高い方が起こりやすい。

2) 孔食およびすきま腐食

金属表面の不働態皮膜が局部的に破壊され腐食が特定の場所に集中して腐食孔を生ずる現象を孔食といい、海洋生物など付着物のつけ根や構造上のすきまで選択的に進行する腐食をすきま腐食という。いずれも海水などの塩化物環境で起こりやすく、SCC の起点となりうる。その対策としては、Cr、Mo の増量や Cu、N の添加が有効である。孔食発生の様式図を Fig. 2-1 に示す。

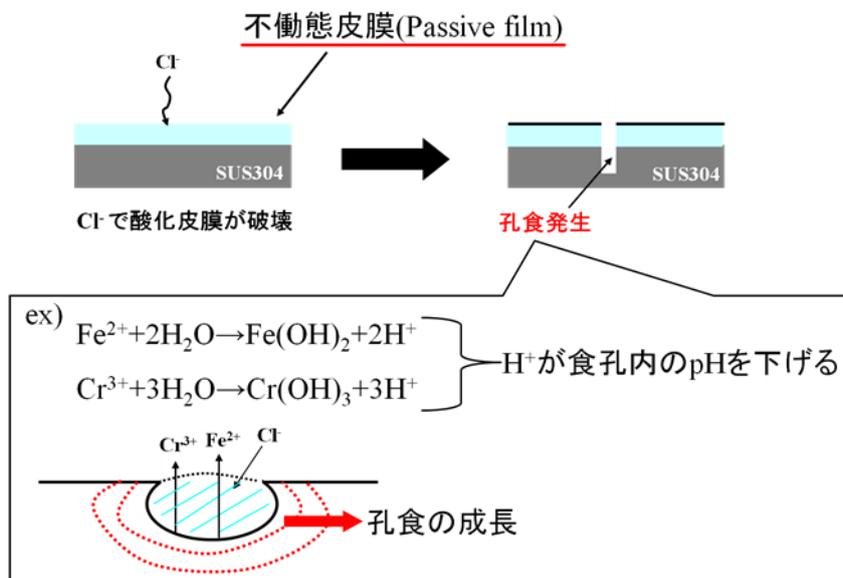


Fig.2.1 Schematic illustration for process of pit initiation and growth.

3) 粒界腐食

オーステナイト系ステンレス鋼を 600～800 °C に加熱すると Cr を多く含む炭化物

Cr_{23}C_6 が短時間のうちに結晶粒界に優先析出し Cr 欠乏域をつくるため、結晶粒界が選択的に腐食されやすくなる。この現象を粒界腐食といい、特に溶接などで問題となる。Cr 欠乏域について Fig. 2-2 に示す。

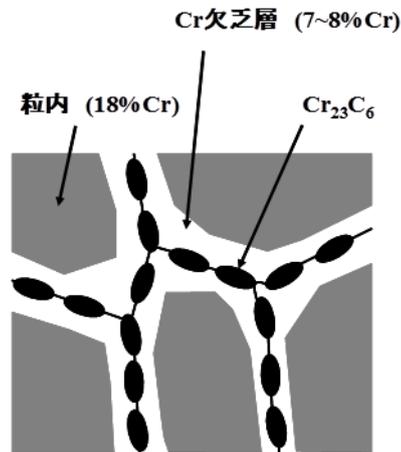


Fig. 2-2 Formation of chromium carbides and resulting Cr depletion zones.

2.1.3 マルテンサイト変態法

マルテンサイト(martensite)とは、鋼を高温のオーステナイト状態から焼入れたときに得られる非常に硬い緻密な針状組織に対してつけられた名称である。マルテンサイト変態は、機構的には結晶格子の各原子が拡散を伴わずに協同的(cooperative)に移動することにより新しい結晶に変わるという形式の変態である。よってマルテンサイト変態のことを無拡散変態(diffusionless transformation)ともいう。マルテンサイトの特徴として以下のものが挙げられる。

- 1) 単相から単相への変化である。
- 2) 変態のとき組成の変化がない。無拡散状態で、協同的に将棋たおしのよう原子が移動して起こる。
- 3) 変態に伴って表面起伏が生じる。
- 4) 母相とマルテンサイト相の間には一定の結晶学的方位関係がある。また、マルテンサイト相は母相の特定の面に生成する。すなわち、一定の晶へき面を持つ。
- 5) マルテンサイト相内には多数の格子欠陥が存在する。

その他に変態速度が速いことや硬度が高いなど必ずしも全てのマルテンサイトにあて

はまるものではない特徴もある³⁾。

マルテンサイトはオーステナイトを臨界冷却速度以上の速さで Ms 点(マルテンサイト変態開始温度)以下の温度まで冷却すると得られるが、オーステナイトは Ms 点以上の温度でも冷間加工によってマルテンサイト化することがある。加工によって起こるマルテンサイト変態すなわち加工誘起マルテンサイト変態は常温あるいはそれ以下の温度でオーステナイト状態にあるオーステナイト系ステンレス鋼にとって特に重要である。加工によりマルテンサイト化の起こる上限の温度を Md 点という。Md 点以上で加工するとすべり変形だけでマルテンサイト変態は起こらない。Md 点の高低はそのオーステナイトの安定性に依存し、18-8 鋼では Md 点はほぼ常温付近にあるが、Ni 量が低く準安定オーステナイトである 17-7 鋼(SUS301)の Md 点は常温以上にある。それゆえ 17-7 鋼では常温で加工してもマルテンサイト化が著しい。一般にオーステナイト鋼はフェライト鋼に比べて加工硬化しやすいが、これにマルテンサイト化による硬化が重なると加工によって著しく硬化する⁴⁾。

2.1.4 傾斜機能材料

傾斜機能材料は、空間的に一つの機能から他の機能へと連続的に変化する一体の材料である。例をあげると、中心から外径に向かって屈折率を連続的に大きくすることで電送効率を高めた光ファイバー、表面のセラミックスから内部の金属まで連続的に割合を変えることで、密着性を高めた耐熱コーティングなどがある。身近では境目のない遠近両用めがねも傾斜機能材料といえる。均一な材料単体では対応できない環境に適用するために組成あるいは組織を連続的に制御し機能を傾斜させた材料である⁵⁾。傾斜機能材料の一部には、複合化することや構成成分の傾斜により、機能傾斜を達成するものがあるが、これらの傾斜機能材料はリサイクル時に分離が困難であるという弱点を有する。そこでリサイクルやエコマテリアルの観点からは同一組成の単一材料による傾斜機能材料の開発が進められている^{6),7)}。

近年では、ステンレス鋼のマルテンサイト変態を利用した磁氣的傾斜機能材料の開発が行われている。常磁性のオーステナイト系ステンレス鋼を低温で変形すると、強磁性であるマルテンサイト相に変態し、この変態量は変形量に依存する。マルテンサイト変態法はこの現象を傾斜機能材料創製に応用したものであり、材料の不均一変形により磁氣的に傾斜をもった材料を得ようとするものである⁸⁾。マルテンサイト変態法で得られた材料は常磁性から強磁性へと飽和磁化が傾斜的に変化するほか、残留磁化、機械的性

質も傾斜分布している。また、耐局部腐食性も傾斜していることが考えられる。

2.1.5 研究目的

準安定な組織であるオーステナイト系ステンレス鋼 SUS304 は低温環境で応力付加や塑性変形によりマルテンサイト変態を起こす。すなわち応力を付加することで均一なオーステナイト組織の中にマルテンサイト相を導入した材料を作製することができる。また、材料の形状や応力を選定することで、組織の傾斜を制御したステンレス鋼基傾斜機能材料を作製することができる。マルテンサイト相の導入は、機械的特性や磁性を変化させられるため、実用範囲拡大にも関わる材料設計、創製と考えられる。しかし、一般にマルテンサイト相の耐食性はオーステナイト相より劣るため、マルテンサイト相を付与した材料の耐局部腐食性も低下することが懸念される。本研究では電気化学測定を用いて、ステンレス鋼の局部腐食におよぼすマルテンサイト相導入の影響を塩化物イオン環境での調査することを目的とした。

2.2 実験方法

2.2.1 試験片

オーステナイト系ステンレス鋼 (SUS304 鋼) にマルテンサイト相を導入し、耐食性に及ぼすマルテンサイト相の影響を調べるために、オーステナイト相を母相とする SUS304 にマルテンサイト相を導入した試験片の作製を試みた。平面方向の変形を抑制 (圧縮方向に変形) するために金型中にて SUS304 鋼に圧縮変形 (圧縮率 : 0.0 %、5.0 %、10.1 %、14.9 %、20.0 %) を施し、加工誘起マルテンサイト相を導入したものを供試材として用いた。供試材を Fig. 2-3 に示す。各種圧縮率の異なる供試材 5 種と導線を結線し、試験面である 10 mm×10 mm 以外の面をエポキシ樹脂で被覆したものを試験片とした。試験片の概略図を Fig. 2-4 に示す。試験片をエメリー紙で #400、#600、#800、#1000 の順で湿式研磨し、その後アルミナ粒子によりバフ研磨 (Alumina Polishing Compound 0.01 μm) を行い、表面を鏡面とした。測定直前に純水およびエタノールで 5 分間超音波洗浄した後各試験に供した。

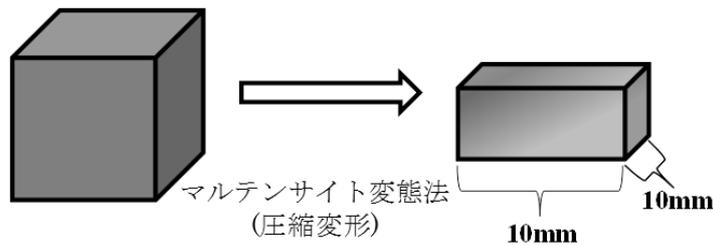


Fig. 2-3 Schematic illustration of sample preparation via martensitic transformation (compressive deformation).

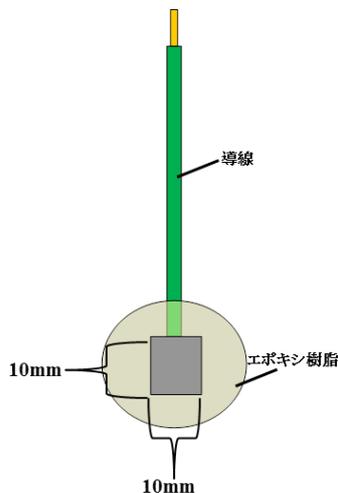


Fig. 2-4 Schematic illustration of the specimen used in this study.

2.2.2 分極曲線（電流－電位曲線）測定

ステンレス鋼は耐食性が良好であり、鉄のような全面腐食は生じないが、耐食性を保つ基盤である不働態皮膜の破壊を生じる孔食という局所的な腐食が生じることがある。しかし、オーステナイト系ステンレス鋼にマルテンサイト相が存在するとき、この相が孔食の発生・成長に及ぼす影響については解明されていない。そこでマルテンサイト相を含む各試験片について、様々な溶液条件において孔食発生に及ぼす影響を検討するために溶液濃度および pH を変化させた環境で分極曲線測定を行った。試験溶液に 0.005M (M : mol/L)、0.01 M、0.05 M、0.1 M、0.5 M に調整した NaCl 溶液を用いた。さらに pH を 2、4、6 に調整した 0.05 M NaCl 溶液を用いた。pH 調整には 0.05 M HCl 溶液を用いることで、溶液中の塩化物イオン濃度を一定に保つようにした。Fig. 2-5 に分極曲線の概念図を示すが、測定する分極曲線ではカソード電流測定により水素発生あるいは酸素還元を検出し、アノード分極挙動から不働態領域および孔食発生となる孔食電位を測定することを想定している。電位掃引範囲は $-800 \text{ mV} \sim E_{\text{pit}}$ までとした。電位掃引速度は測定する分極曲線が定常分極曲線となるよう十分に遅い電位掃引速度である 1 mV/s と

した。対極にはPt板を、参照電極には銀/塩化銀/飽和KCl電極(Ag/AgCl/KCl sat.)を用い、表示する電位はすべて Ag/AgCl/KCl sat. 基準とした。いずれの測定においても、これら対極、参照電極を用い、参照電極を別室に設置する三電極式電気化学セルを用いた。Fig. 2-6に分極曲線測定に用いた装置概略図を示す。試験片表面に生成した不働態皮膜の安定性は、分極曲線の不働態保持電流密度より評価でき、局部腐食性あるいは孔食発生については孔食電位により評価した。孔食電位より貴な電位では、塩化物イオンにより不働態皮膜が破壊され急激に電流が流れるあるいは上昇するため、電流が急上昇する電位を孔食電位として局部腐食性あるいは孔食発生の指標とした。

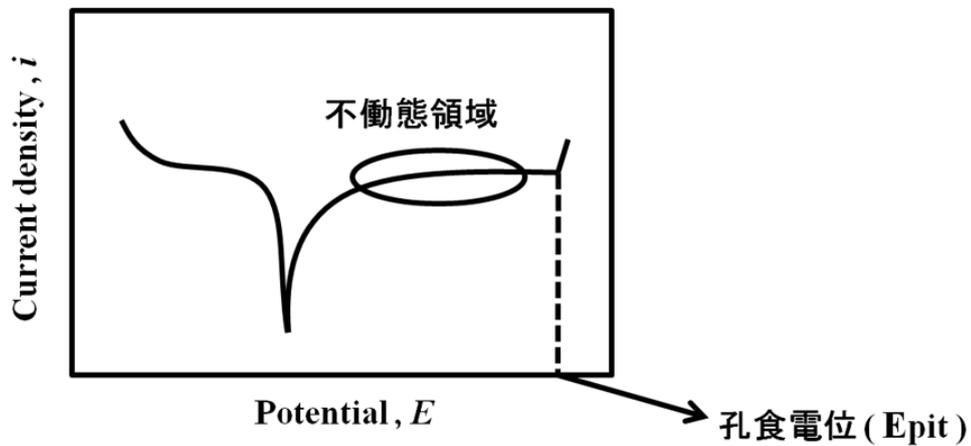


Fig. 2-5 Schematic illustration of a typical polarization curve obtained in chloride solutions in the present study.

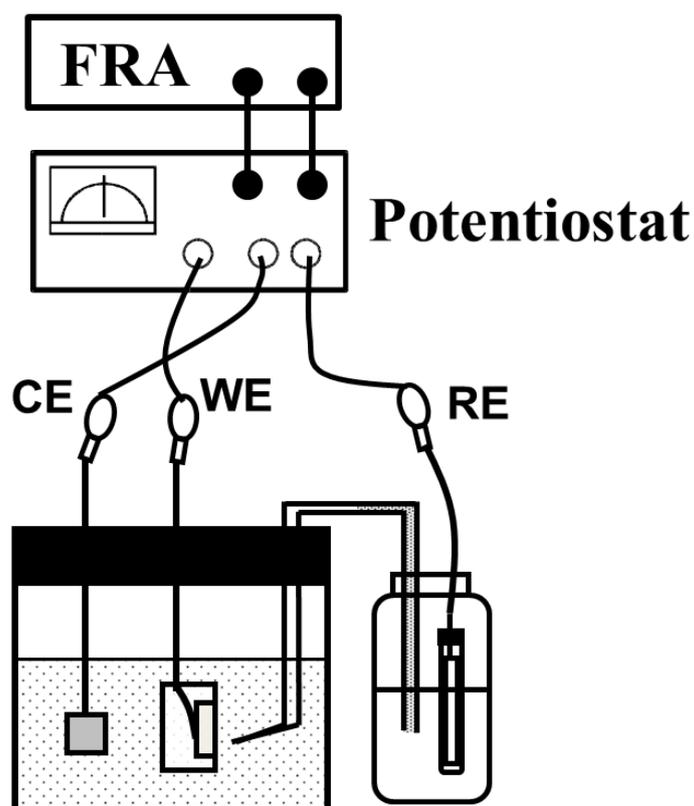


Fig. 2-6 Schematic illustration of a conventional three electrode configuration electrochemical cell. WE: working electrode (specimen), CE: counter electrode, RE: reference electrode (Ag/AgCl/KCl sat.)

2.2.3 定電位分極測定

不働態皮膜の生成能および不働態化挙動と加工誘起マルテンサイト相の関係を検討するために、pHを2、4、6に調整した0.05 M NaCl溶液中において定電位に分極した際の電流の経時変化を測定した。設定した定電位は、分極曲線測定結果から不働態領域である100 mV、200 mVを選定し、これらの電位に保持したまま1800 s間定電位分極測定を行った。測定条件は分極曲線測定と同様に、対極にはPt板を、参照電極には銀/塩化銀/飽和KCl電極(Ag/AgCl/KCl sat.)を用いた三電極式電気化学セルを用いた。測定系は、分極曲線測定で示したFig. 2-6と同様である。

2.2.4 定電流分極測定

孔食の成長性と加工誘起マルテンサイト相の関係を検討するために、pHを2、4、6に調整した0.05 M NaCl溶液中において、一定電流に保持した(定電流)際の電位の経時変化を測定した。設定電流(定電流値)は、分極曲線測定から孔食の成長が生じてい

と思われる 100 μA とし、1800 s 間電位変化を測定した。測定条件は分極曲線測定、定電位分極測定と同様に、対極に Pt、参照電極には銀/塩化銀/飽和 KCl 電極(Ag/AgCl/KCl sat.)を用いた三電極式電気化学セルを用いた。測定系は、他の電気化学測定と同様に Fig. 2-6 のとおりである。測定終了後、光学顕微鏡を用いて試験片の表面観察を行い、孔食の発生数と大きさを調べた。また、走査型電子顕微鏡(以下 SEM とする。)にて孔食の観察を行い、孔食成長の過程を検討した。

2.2.5 交流インピーダンス (電気化学インピーダンス) 測定

反応速度に及ぼすマルテンサイト相の影響を検討するため、pH を 2、4、6 に調整した 0.05 M NaCl 溶液中において、交流インピーダンス測定 (電気化学インピーダンス測定) を行った。測定系は他の電気化学測定と同様の Fig. 2-6 のとおりであり、対極を Pt、参照電極を銀/塩化銀/飽和 KCl 電極(Ag/AgCl/KCl sat.)とした三電極式電気化学セルを用いた。測定周波数は、10 mHz から 100 kHz の範囲であり、AC (交流) 振幅は ± 10 mV (実効値)、サンプリング数は 10 points / decade、delay time 1 s 以上とし、自然電位において測定を行った。なお、交流インピーダンス測定では、圧縮率 0.0 %、10.1 %、20.0 % の 3 種類の試験片を用いた。測定後、インピーダンス挙動はナイキスト線図により解析を行った。

2.3 実験結果

2.3.1 飽和磁化測定によるマルテンサイト変態率解析

オーステナイト系ステンレス鋼 SUS304 に冷間加工を施し、母相のオーステナイト相にマルテンサイト相を含有する試験片の作製を試みた。オーステナイト単相から、マルテンサイト相を導入することで磁気特性の変化が生じるため、マルテンサイト変態による相の含有は、磁気特性の変化より変態率として評価することができる。試験片は全て均一圧縮変形により作製した。試料の、マルテンサイト変態率を求めるために磁気特性を測定した。真ひずみと飽和磁化の関係を求めるために、磁気特性評価においては、VSM (Vibrating Sample Magnetometer ; 振動試料型磁力計) により測定されたヒステリシス曲線より飽和磁化を決定した。均一変形を行った供試材の真ひずみと飽和磁化の関係を Fig. 2-7 に示す。Fig. 2-7 よりひずみ ϵ と飽和磁化 I_s との関係は(1)式で表せることがわかった。

$$I_s = 0.60\epsilon^3 + 4.28\epsilon^2 + 0.99\epsilon - 0.0125 \quad (2-1)$$

(2-1)式を用いて真ひずみより飽和磁化を決定し、100 %変態に対応する飽和磁化(1.6T)より変態率を計算した。圧縮率0.0%の供試材は飽和磁化0 T、変態率は0%である。変態率100%の飽和磁化は1.6 Tであるので、求めた各試験片(各圧縮率)の飽和磁化の1.6 Tに対する割合としてマルテンサイト変態率を決定できる。したがって、真ひずみがわかれば、飽和磁化が計算でき、マルテンサイト変態率を求めることが可能である。

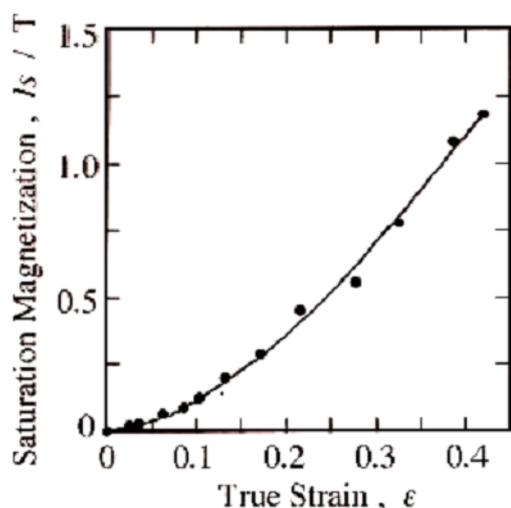
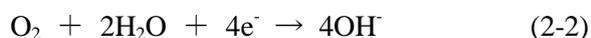


Fig. 2-7 Relationship between the strain applied to the stainless steel and the obtained saturation magnetization.

2.3.2 分極曲線測定による不働態領域および孔食電位解析

圧縮率が0.0%~20.0%の5種類の試験片を用いて0.005 M~0.5 Mの範囲にある5つの濃度のNaCl溶液中で分極曲線測定を行った。Fig. 2-8に0.005 M NaCl溶液中における各圧縮率の試験片の分極曲線を示す。カソード領域において各試験片ともに-300 mVより卑な電位において(2-2)式の溶存酸素の還元反応が観測された。



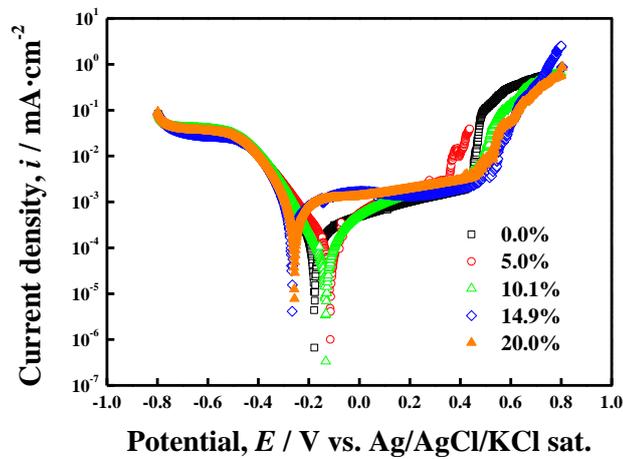


Fig. 2-8 Polarization curves obtained in 0.005M NaCl solution for the specimens subjected to the deformation with different compressive

-300 mV から電位の卑化にともないカソード電流は増加するが、その後電流値は停滞している。これは拡散限界電流であり、典型的な溶存酸素の還元による挙動である。全ての試験片において同様の挙動、しかも、電位や電流値に相違がないことから、圧縮率の違いは溶存酸素の還元反応には影響を及ぼさないことがわかった。また、-800 mV 付近からの電流の上昇は、(2-3) 式の水素発生反応（カソード反応）であり、試験片間の水素発生に関する差異（たとえば、水素過電圧）はないといえる。



アノード領域では、いずれの試験片においても浸漬電位から貴な電位で電流が増加し、その後 $100 \mu\text{Acm}^{-2}$ の電流値で一定となった。この領域は、不働態領域であり試験片表面に不働態皮膜が生成していると考えられる。不働態領域については、試験片により差異は生じず、いずれの圧縮率の試験片においても -200 mV ~ 300 mV 付近であった。不働態電位領域、不働態保持電流密度の両者ともに、圧縮率（マルテンサイト変態率）の影響はないものといえる。不働態領域内で急激な電流増加を示す電位では、不働態皮膜の破壊、バルク材の溶解が生じることにより、局所的な腐食が生じて電流が急増すると考えられる。この電位を孔食電位とする。全ての圧縮率の試験片において、孔食電位は 400 mV 付近の値となることがわかった。孔食電位は孔食発生の指標であり、圧縮率（マルテンサイト変態率）に関わらずほぼ同一の電位であることが示された。

Fig. 2-9, Fig. 2-10, Fig. 2-11, Fig. 2-12 に 0.01 M NaCl 溶液中、0.05 M NaCl 溶液中、0.1 M NaCl 溶液中、0.5 M NaCl 溶液中における各圧縮率試験片の分極曲線を示す。いずれの溶液濃度 (0.01 M、0.05 M、0.1 M、0.5 M)、いずれの試験片 (圧縮率 0~20.0%) においてもカソード領域においては溶存酸素の還元、水素発生が観測され、また、アノード領域においても不働態領域、孔食発生を示す孔食電位が観測された。0.005 M NaCl 溶液における結果 (Fig. 2-8) と同様に、カソード反応である水素発生、溶存酸素の還元は電位領域、電流値とも溶液や試験片 (圧縮率) の差は反映されず、カソード反応に及ぼす溶液濃度の影響およびマルテンサイト変態率の影響はないといえる。アノード反応である不働態領域も -200 mV~300 mV、孔食電位も 400 mV 付近と同様であった。

分極挙動としては、溶液濃度 (塩化物イオン濃度が効いていると考えられる) により傾向的に変化がないことが示されたが、詳細を検討する必要がある。これらを検討するためには、不働態保持電流密度 (電位による変化)、孔食電位における電流増加傾向 (勾配)、電流スパイク (電気化学ノイズ) の頻度・大きさなどを調べるのが重要となる。

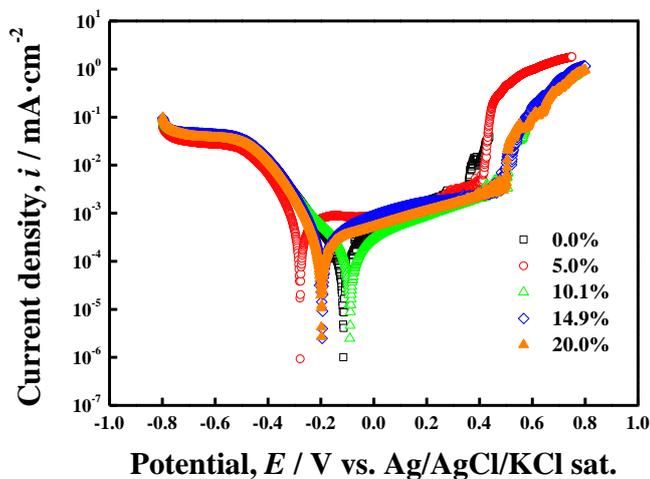


Fig. 2-9 Polarization curves obtained in 0.01M NaCl solution for the specimens subjected to the deformation with different compressive ratios.

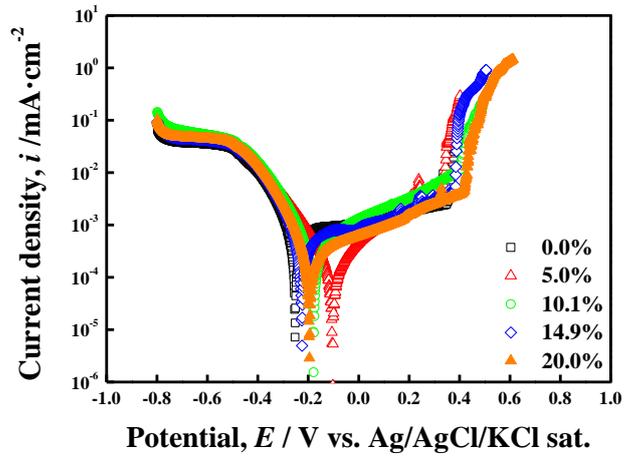


Fig. 2-10 Polarization curves obtained in 0.05M NaCl solution for the specimens subjected to the deformation with different compressive ratios.

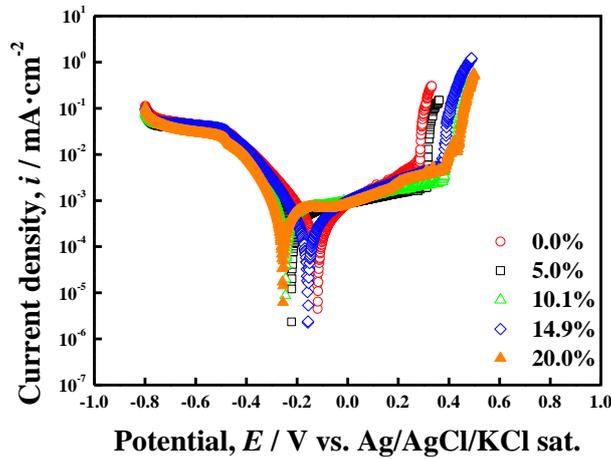


Fig. 2-11 Polarization curves obtained in 0.1M NaCl solution for the specimens subjected to the deformation with different compressive ratios.

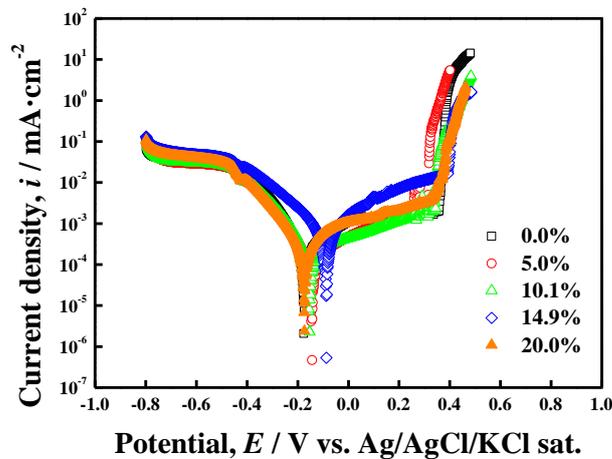


Fig. 2-12 Polarization curves obtained in 0.5M NaCl solution for the specimens subjected to the deformation with different compressive ratios.

2.3.3 定電位分極測定における電流経時変化

分極曲線測定結果で述べたように、本研究に用いたステンレス鋼の不働態領域である 200 mV で 1800 s 間定電位分極測定を行った。定電位分極測定から得られる電流の経時変化データの模式図を Fig. 3-13 に示す。電流が増加してその直後に減少する挙動が再不働態化挙動となる。全体的な挙動は図のように大きくわけて 4 つに分けることができる。①は安定な皮膜が生成される。②の挙動は、再不働態化しながら皮膜が生成される。②と似ているが③は最終的に電流が増加する挙動となる。これは再不働態化の後、皮膜が破壊される。④は皮膜が安定に生成する挙動となる。

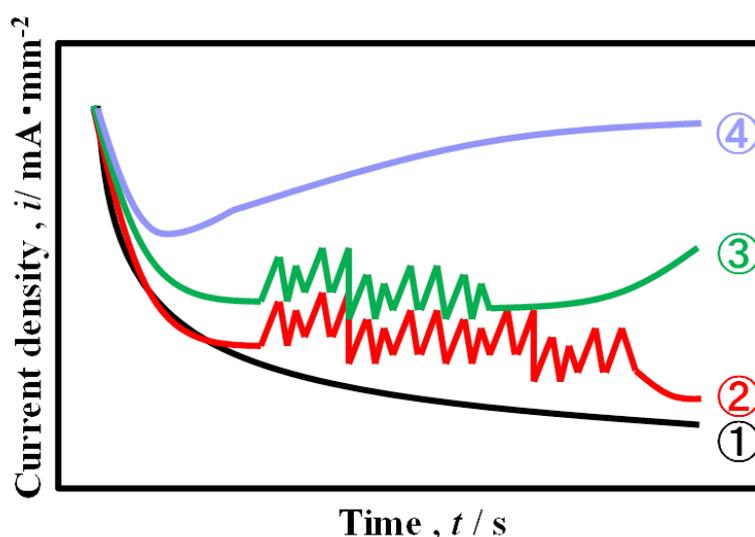


Fig. 2-13 Schematic illustration of current-time curves obtained under potentiostatic polarizations.

Fig. 2-14 に pH6 のときの定電位分極測定結果を示す。圧縮率に関わらず、測定直後から不働態皮膜の生成にともなう電流の急激な降下が確認できた。また、皮膜の破壊・再不働態化にともなうスパイク状の電流挙動がみられたが、徐々に皮膜の安定による電流の減少が確認できた。

Fig. 2-15 に pH4 のときの定電位分極測定結果を示す。pH6 の場合と同様の挙動を示したが、安定な皮膜生成に関し、対数（電流）－対数（時間）による解析の結果、直線的な減少傾向がみられ、塩化物イオン存在下においても、また、圧縮変形によりマルテンサイト相が導入されても、中性、弱酸性環境ではステンレス鋼の表面には安定な不働態皮膜が形成されると考えられる。これは、分極挙動における不働態保持電流および孔

食電位測定の結果とも合致する。

pH2においても同様の実験を行ったが、挙動が Fig. 2-13 の④の挙動であった。これは大気開放環境で分極曲線測定を行った際、200 mV では十分に不働態領域であるが、脱気環境の pH2 で測定された分極曲線においては 200 mV 付近は不働態領域ではないという結果を示したものと確認できた。これら環境条件による差異は重要であるが、不働態領域における検討を加えるため、さらに大気開放条件および脱気条件ともに不働態領域である 100 mV において同様の測定を行った。

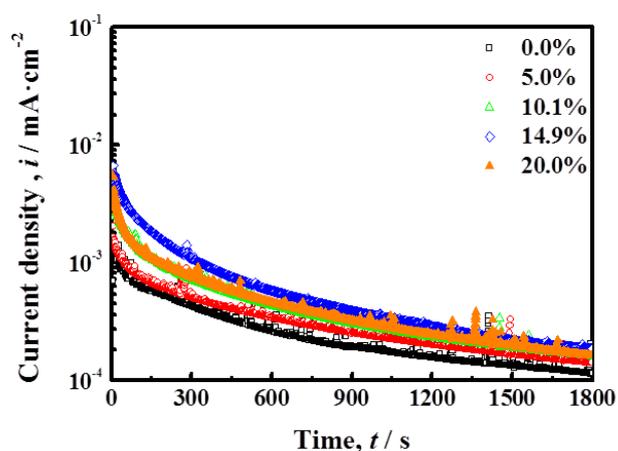


Fig. 2-14 Current-time curves obtained for specimens subjected to the deformation with different compressive ratios of martensite phase at 200 mV in 0.05M NaCl of pH 6.

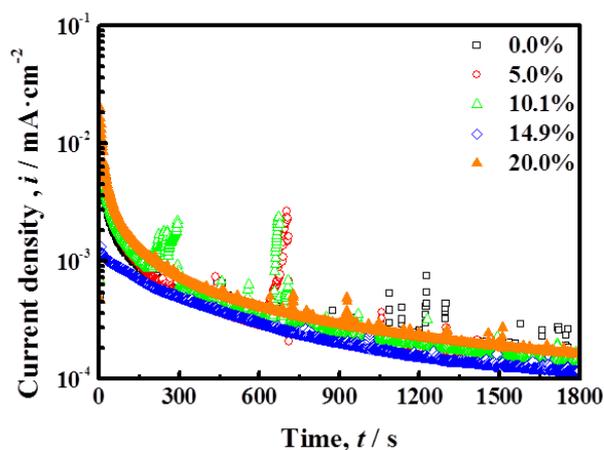


Fig. 2-15 Current-time curves obtained for specimens subjected to the deformation with different compressive ratios at 200 mV in 0.05M NaCl of pH 4.

Fig. 2-16 および Fig. 2-17 に pH6、pH4 における 100 mV での定電位分極測定を示す。圧縮率に関わらず、測定直後から不働態皮膜の生成にともなう電流の急激な降下が確認できた。また、皮膜の破壊・再不働態化にともなうスパイク状の電流挙動がみられたが、200 mV 定電位分極測定と同様に、皮膜の安定による電流の減少が確認できた。pH4 における電流の経時変化においては、圧縮率 10.1%のみ再不働態化ののち皮膜が破壊される挙動が確認できた。しかし測定後光学顕微鏡にて観察しても孔食の発生は確認できなかった。

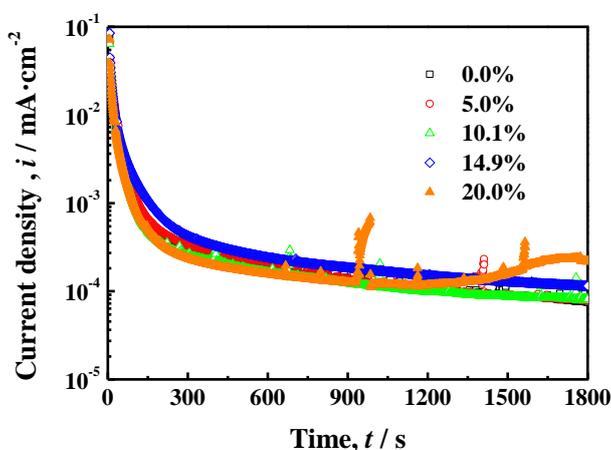


Fig. 2-16 Current-time curves obtained for specimens subjected to the deformation with different compressive ratios at 100 mV in 0.05M NaCl of pH 6.

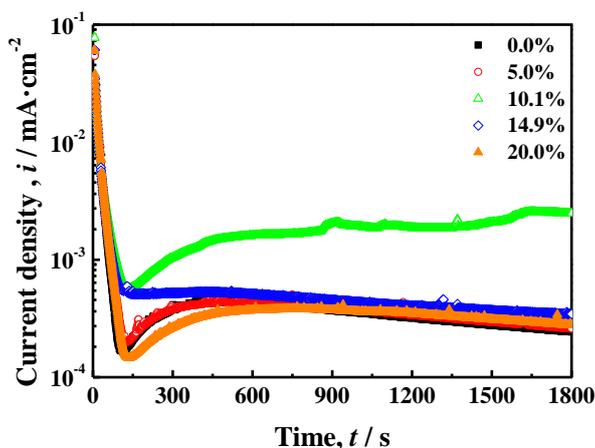


Fig. 2-17 Current-time curves obtained for specimens subjected to the deformation with different compressive ratios at 100 mV in 0.05M NaCl of pH 4.

Fig. 2-18 に pH2 における 100 mV での定電位分極測定 of 電流経時変化挙動を示す。いずれに試料において、測定直後から不働態皮膜の生成にともなう電流の急激な降下が確認できた。いずれの試料においても、皮膜の破壊・再不働態化にともなう電流増減挙動が観測されたが、徐々に電流は減少することが確認できた。しかし、圧縮率 10.1% および 20.0% では再不働態化ののち皮膜が破壊される挙動が確認できた。この場合も上述の結果と同様に、測定後光学顕微鏡にて観察しても孔食の発生は確認できなかった。

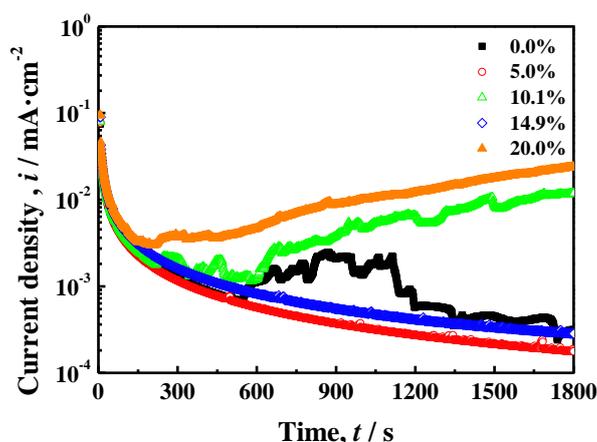


Fig. 2-18 Current-time curves obtained for specimens subjected to the deformation with different compressive ratios at 100 mV in 0.05M NaCl of pH 2.

2.3.4 定電流分極測定における電位変化挙動

定電流分極測定の場合、電位が貴化して直後に卑化する挙動が再不働態化挙動となる。全体的な挙動は Fig. 2-19 のように大きくわけて 4 つに分けることができる。①は素地が溶解される挙動となる。②の挙動は、再不働態化するが皮膜は破壊されない。②と類似しているが③は最終的に電位が卑化する挙動となる。これは再不働態化の後、腐食の成長が起こる。④は素地に影響を及ぼさない挙動となる。⑤は皮膜が破壊される際の電位の卑化である。

Fig. 2-20, Fig. 2-21, Fig. 2-22 に pH6、pH4、pH2 における 100 μ A での定電流分極測定を示す。いずれの圧縮率の試験片においても、また、いずれの pH においても、孔食の発生および再不働態化にともなう電位の振動が確認できた。また、電位の卑化から素地の溶解および孔食成長が起こっていると考えられる。

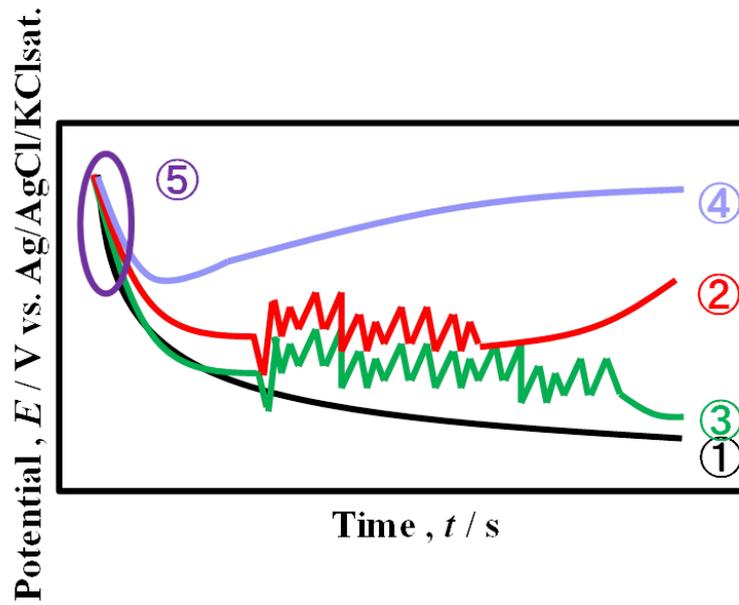


Fig. 2-19 Schematic illustration of potential-time curves obtained under galvanostatic polarizations.

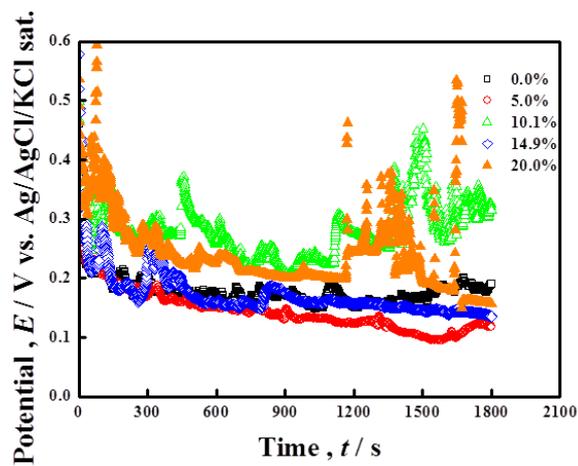


Fig. 2-20 Potential-time curves obtained for specimens subjected to the deformation with different compressive ratios at 100 μ A in 0.05M NaCl of pH 6.

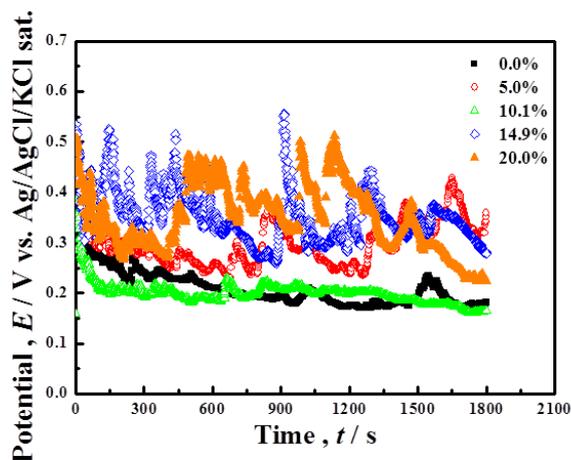


Fig. 2-21 Potential-time curves obtained for specimens subjected to the deformation with different compressive ratios at 100 μ A in 0.05M NaCl of pH 4.

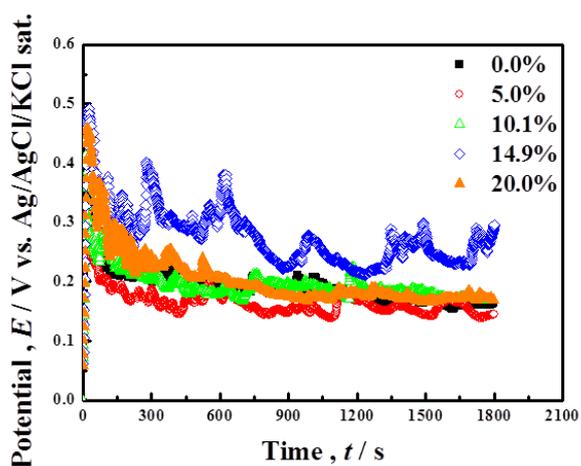


Fig. 2-22 Potential-time curves obtained for specimens subjected to the deformation with different compressive ratios at 100 μ A in 0.05M NaCl of pH 2.

2.3.5 定電流分極における孔食数の計数と孔食サイズの観察

pH6 での孔食数と孔食径を分布として Fig. 2-23 に示す。Fig. 2-23 は 3 回同じ定電流分極測定を行い、3 回の測定後に見られた孔食の数および径のうち真ん中の数を基準として総数を出している。圧縮率 0.0 % の試料では観察された孔食のほとんどが直径 10 μ m 以下のものであったのに対し、圧縮率 20.0 % の試料において孔食数は減少し 10 μ m 以上の径の孔食が多く確認された。Fig. 2-24 に pH4 における孔食数と孔食径の関係を示す。pH6 の溶液のように圧縮率 10.1 % を超えると孔食数が減少する傾向であった。しかし、

pH の低下により溶液の反応性および試験片に対する溶解性が高まることで、10 μm 以上の孔食が圧縮率の小さい試験片でも多く確認できたと考えられる。Fig. 2-25 に pH2 における孔食数と孔食径の関係を示す。pH2 においては圧縮率 5.0 %を超えると孔食数が著しく減少する傾向となった。また、pH4 と同様に p 溶液の反応性および試験片に対する溶解性が高まることで、10 μm 以上の孔食が圧縮率の小さい試験片でも多く確認できたと考えられる。

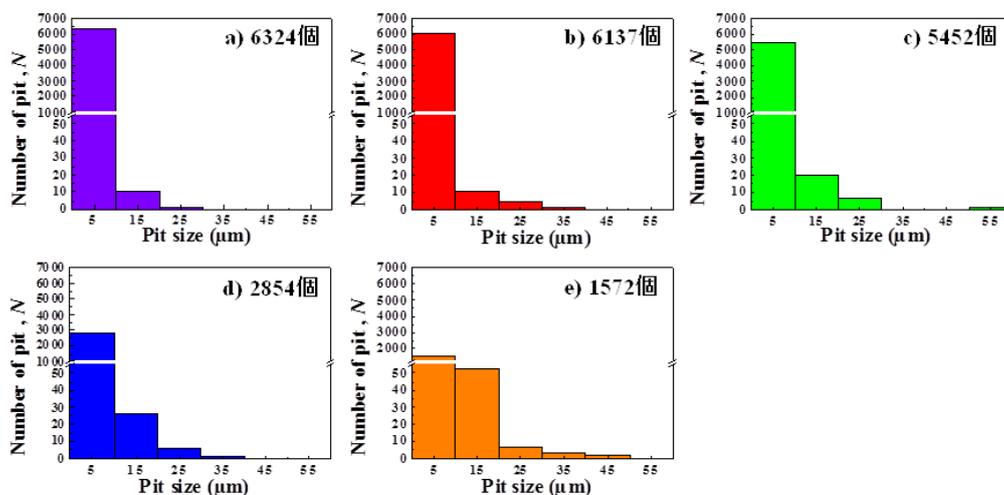


Fig. 2-23 Relationship between the number of pit formed in the solution of pH 6 and the pit diameter for specimens subjected to deformation with different compressive ratios; (a) 0.0 %, (b) 5.0 %, (c) 10.1 %, (d) 14.9 %, (e) 20.0 %.

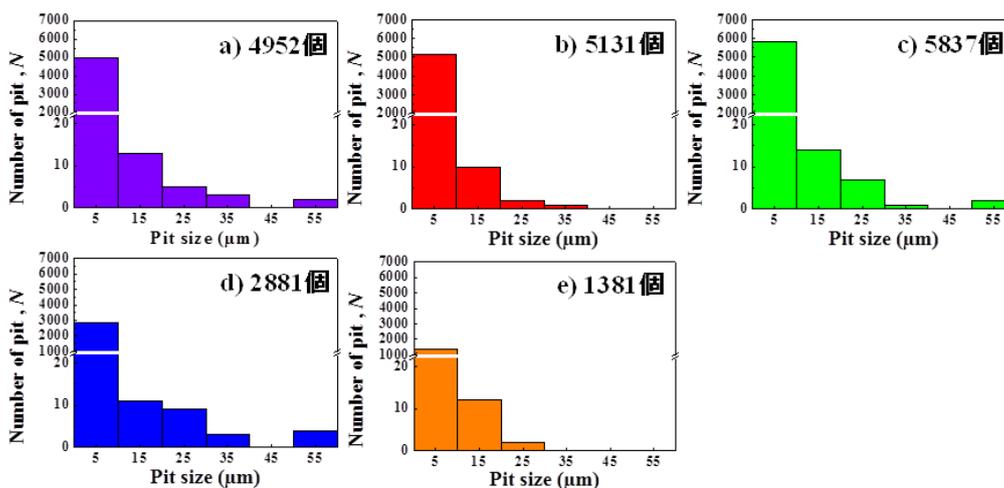


Fig. 2-24 Relationship between the number of pit formed in the solution of pH 4 and the pit diameter for specimens subjected to deformation with different compressive ratios; (a) 0.0 %, (b) 5.0 %, (c) 10.1 %, (d) 14.9 %, (e) 20.0 %.

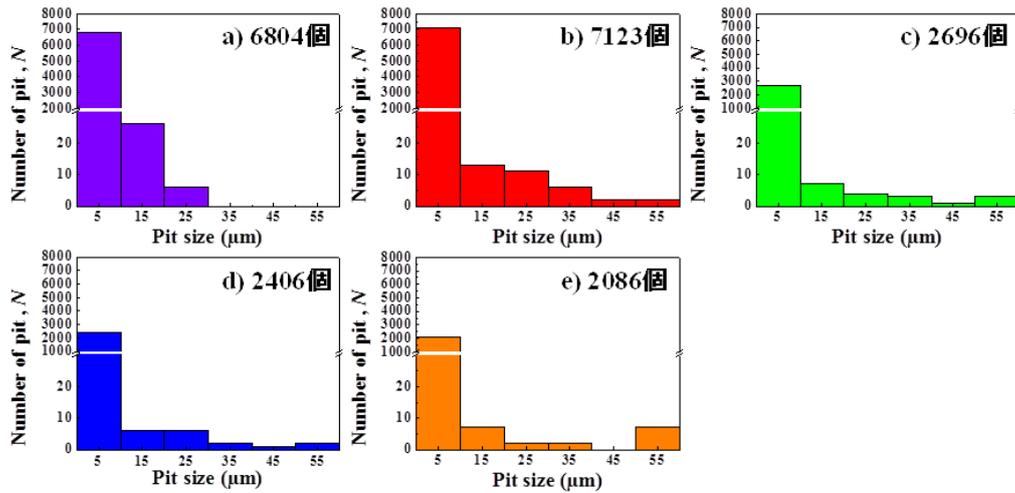


Fig. 2-25 Relationship between the number of pit formed in the solution of pH 2 and the pit diameter for specimens subjected to deformation with different compressive ratios; (a) 0.0 %, (b) 5.0 %, (c) 10.1 %, (d) 14.9 %, (e) 20.0 %.

2.3.6 交流インピーダンス挙動

pH6 の 0.05M NaCl 溶液中における交流インピーダンス挙動を Fig. 2-26 に示す。いずれの圧縮率の試料においても、同様のインピーダンス挙動を示すことがわかった。これは、試料表面に安定な不動態皮膜が生成し、反応性を抑制しているといえる。また、Fig. 2-27 に pH2 に調整した同様の溶液中におけるナイキスト線図を示す。この結果、圧縮率が 0 %、10.1 % 試料においては、pH6 の溶液中の結果と同様の結果であったが、圧縮率が 20.0 % の試料においては、著しい反応抵抗の減少が観測された。

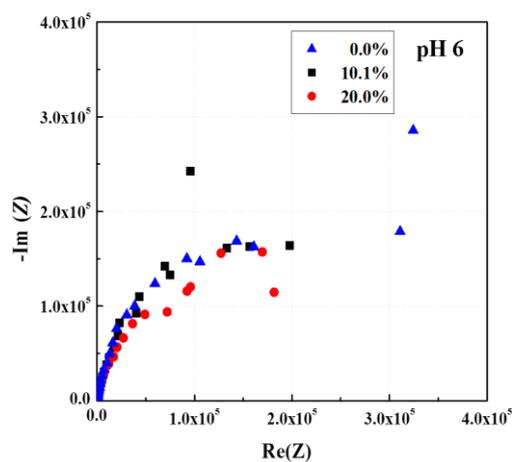


Fig. 2-26 Nyquist plots obtained in 0.05M NaCl solution of pH 6 for specimens subjected to deformation with different compressive ratios.

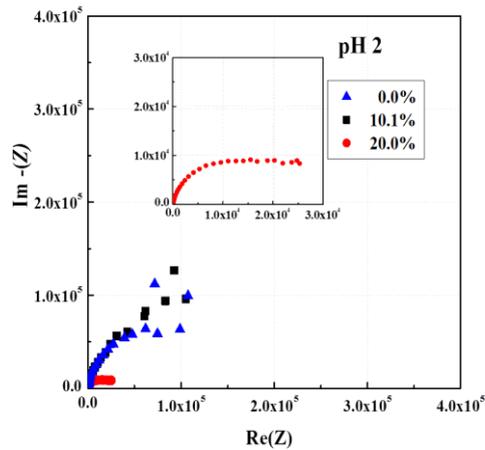


Fig. 2-27 Nyquist plots obtained in 0.05M NaCl solution of pH 2 for specimens subjected to deformation with different compressive ratios.

2.4 考察

2.4.1 圧縮変形とマルテンサイト変態率の関係

各試験片（各圧縮率）のマルテンサイト変態率を Table 2-1 に示す。圧縮率 0.0 %～20.0 %の加工により、最大で 22.59 %のマルテンサイト相を含有する試験片が作製できた。Table 2-1 から圧縮率が増加するにつれ変態率が増加することが示され、圧縮率を増加することでマルテンサイト相の導入量を増加させられることがわかった。これらの結果より、圧縮率（加工率）として整理した試験片のマルテンサイト含有量を正確に数値化でき、この値を指標としてマルテンサイト相導入による影響が検討できる。また、20.0 %と大きな圧縮変形を施しても、マルテンサイト相を含有できるが、逆に 80 %母相であるオーステナイト相が残存することも示された。

Table 2-1 Fractions of martensite phase obtained for specimens subjected to deformation with different compressive ratios.

圧縮率(%)	変態率(%)	飽和磁化	真ひずみ
0.0	0	0	0
5.0	2.99	0.047	0.04
10.1	8.24	0.1318	0.07
14.9	14.50	0.232	0.125
20.0	22.59	0.36144	0.2

この方法は、冷間加工あるいは圧縮変形によりマルテンサイト相を導入する際、マルテンサイト相量を制御するためには有効・適切な手段であり、本研究・実験・作製では0.0%~20.0%の圧縮率、0.0%~22.59%のマルテンサイト相量変化であるが、今後、①マルテンサイト相の割合を増加させる、②マルテンサイト相量を微量に制御する、③マルテンサイト相量を位置により変化させる、④組織制御型傾斜機能材料あるいは組成制御による傾斜機能材料を作製するための方法論を提案するものでもある。

2.4.2 孔食発生におよぼす塩化物イオン濃度の影響

孔食電位とマルテンサイト相導入（圧縮率）の関係を Fig. 2-28 に、孔食電位と溶液濃度（塩化物イオン濃度）の関係を Fig. 2-29 に示す。圧縮変形によるマルテンサイト相導入により、孔食電位はほとんど変化しないことがわかる。塩化物イオン濃度が増加するといずれの試料においても、孔食電位が卑化することが確認できた。この傾向は、通常の金属材料（特に不動態金属）に観測される電位-対数（塩化物イオン濃度）の直線関係と同様であり、マルテンサイト相の導入の有無、量に関わらずオーステナイト系ステンレス鋼の傾向が示されたことになる。

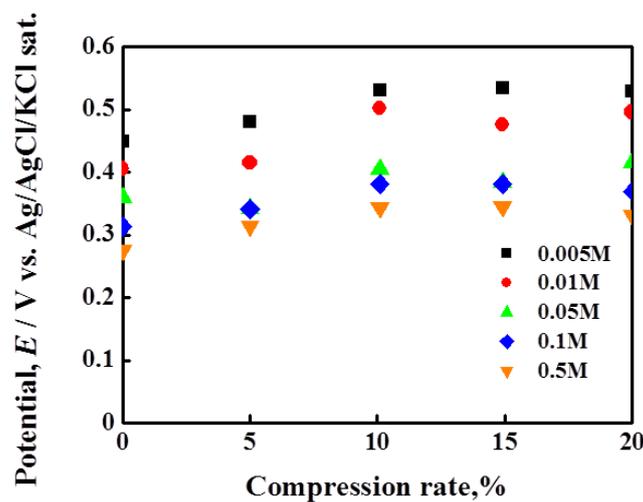


Fig. 2-28 Relationship between the compressive ratio and the pitting potential in solutions with different chloride concentrations.

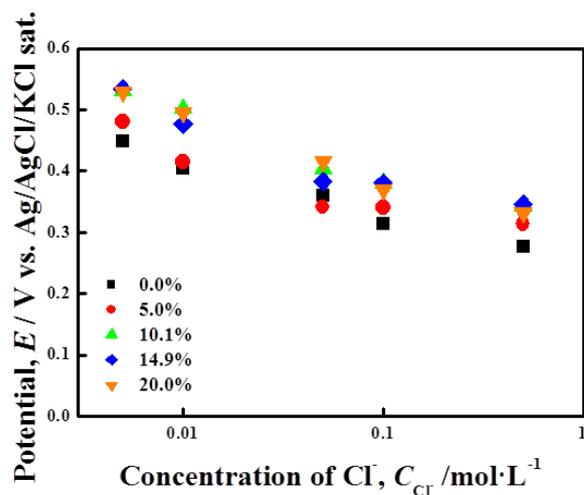


Fig. 2-29 Relationship between the pitting potential and the chloride concentration in solution for specimens subjected to compressive deformation with different ratios.

Fig. 2-30 に不働態領域である 100 mV での不働態保持電流密度をまとめたものを示す。不働態保持電流密度は、圧縮率および塩化物イオン濃度に依存せず、ほぼ同様の値であった。孔食電位および不働態保持電流密度に差が生じなかったことから、圧縮率が高くなることで加工誘起マルテンサイト相の割合が増加しても、塩化物イオン濃度が孔食電位および不働態保持電流密度に影響をおよぼさないことが示された。孔食発生には表面の不働態皮膜が直接影響をおよぼすため、孔食電位が変化しない結果から、マルテンサイト相の存在が表面に生成する皮膜に与える影響が小さいことが推察される。

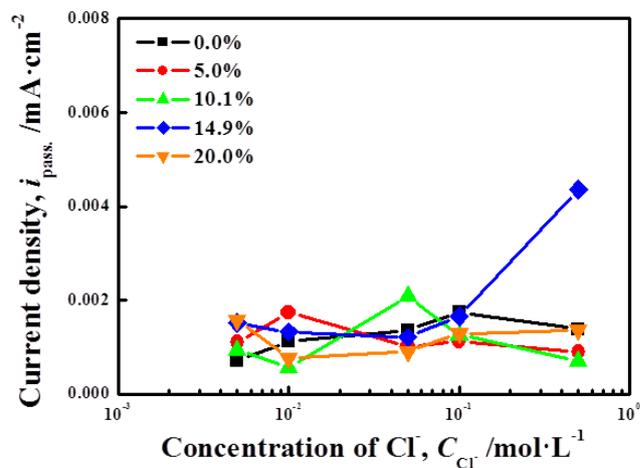


Fig. 2-30 Relationship between the chloride concentration in solution and the passive current density for specimens subjected to deformation with different compressive ratios.

上述の分極曲線測定の結果は大気開放条件（環境中）で行った結果である。しかし大気開放条件では溶液中の溶存酸素の影響が現われる可能性が示唆される。そこで1800 s 間窒素ガスにて溶液中を脱気し、分極曲線測定を行った。また pH による影響を検討するため pH を 0.05 M HCl で調整した 0.05 M NaCl 溶液中で分極曲線測定を行った。脱気および pH 調整環境中における圧縮率 20.0 % 試料の分極曲線測定結果を Fig. 2-31 に示す。pH を調整した溶液においても同様の試験を行った結果、pH 低下にともない不動態保持電流密度は高い値を示し、自然電位は H^+ 濃度の増加にともないカソード反応が促進されるため貴化した。しかしいずれの pH においても孔食電位は同程度の値を示した。この結果から、大気開放条件下においても不動態皮膜の安定性、孔食発生に関する情報は、副次反応等により不明確になることはなく、本研究課題においては十分に検討できる条件であったといえる。

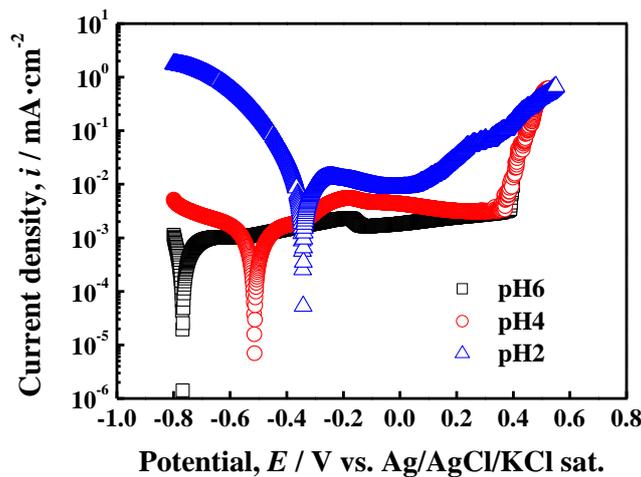


Fig. 2-31 Polarization curves obtained in deaerated solutions of different pHs for the specimen subjected to the compressive deformation of 20 %.

2.4.3 不動態皮膜の安定性におよぼすマルテンサイト相の影響

定電位 (0.05 M NaCl 200 mV) 分極挙動の結果として、電気化学挙動においては皮膜の破壊と思われる挙動が観測されていながら、表面観察においては孔食が確認できなかったが、光学顕微鏡でも確認できないような微小な孔が発生していることや、皮膜の破壊過程の途中 (孔食萌芽) などが考えられる。したがって、電流変化に加えて、電

電量を検討することが有効であると思われる。電流の経時変化から不働態皮膜の安定性の指標となる電気量を、得られた電流挙動を積分することで求めた。Fig. 2-32 に電気量と圧縮率の関係を示す。pH4、6 の環境では、皮膜の生成におよぼす電気量に差がないことから、不働態皮膜の安定性に変化はないと考えられる。pH2 ではいずれの圧縮率の試料においても pH4、6 と比較して電気量が増加した。これは H^+ の増加により皮膜の溶解性が増加し、素地の反応が促進され皮膜生成による電気量が増加したためであると考えられる。しかし、いずれの pH においても圧縮率による電気量の差は観測されなかった。以上の結果から、マルテンサイト相は不働態皮膜の生成に与える影響が小さいことがわかった。

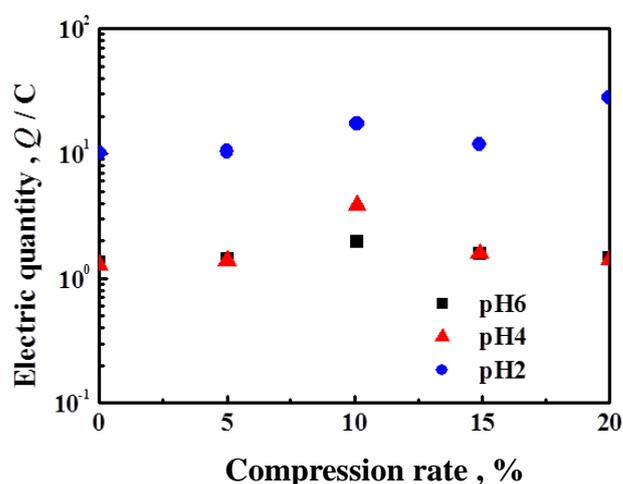


Fig. 2-32 Electric charge generated in 0.05M NaCl of different pHs with respect to the compressive ratio applied for the stainless steel.

2.4.4 孔食成長におよぼすマルテンサイト相の影響

定電流 (0.05 M NaCl pH6 100 mA) 分極挙動において、pH によらず各試験片では孔食成長が生じていたと考えられる。定電流分極測定後に成長した孔食を確認するために光学顕微鏡を用いて、表面を観察して各試験片の孔食数と孔食径について検討した。Fig. 2-33 に pH6 における成長した孔食を示す表面観察写真を示す。測定後の表面観察から孔食の大きさに差が生じていることがわかった。圧縮率 0.0 % の試験片では直径 10 μm 以下の孔食が多数確認されたのに対し、圧縮率 20.0 % の試験片において孔食数は減少するが 10 μm 以上の孔食が確認され、最大直径は 40 μm であった。また、圧縮率 10.1 %

の試験片では最大およそ 60 μm の孔食が確認できた。したがってマルテンサイト相の導入により、孔食の成長速度が変化するのではないかと考えられる。

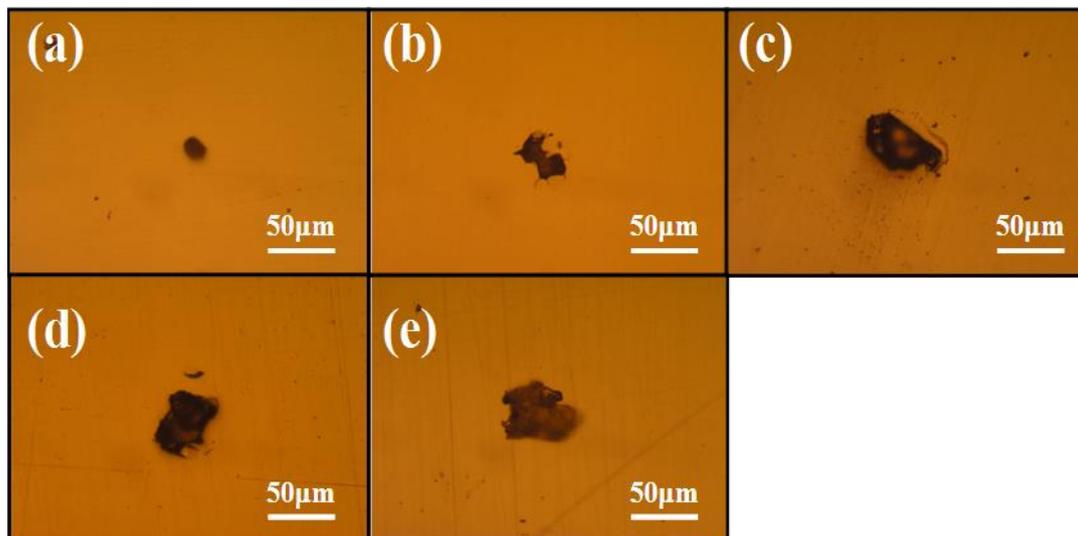


Fig. 2-33 Pit morphology obtained after the galvanostatic polarization at 100 μA for specimens subjected to the deformation with different compressive ratios; (a) 0.0 %, (b) 5.0 %, (c) 10.1 %, (d) 14.9 %, (e) 20.0 %.

Fig. 2-34 に定電流 (0.05 M NaCl pH6 100 mA) 分極測定における孔食数と圧縮率の関係を示す。pH4、6 で圧縮率が 10 % を超えると孔食数は減少するのに対し、pH2 では圧縮率 5 % 以上で減少することがわかった。中性領域では、不働態皮膜の安定性が高いため、圧縮率 10 % 以上の加工を施さないと局部腐食性に変化は現れない。しかし、低 pH 環境では不働態皮膜生成能の低下とマルテンサイト相の溶解性が増大することにより、圧縮率 5 % 以上で局部腐食の成長性が増大し、孔食数が減少したと考えられる。試験片にマルテンサイト相が導入されることで、孔食の発生後の溶解促進すなわち孔食成長を加速すると考えられる。

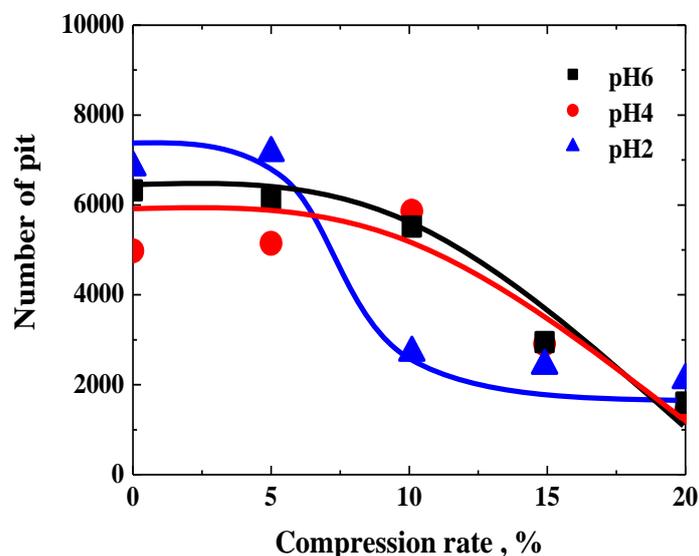


Fig. 2-34 Relationship between the number of pit generated in solutions of different pHs and the ratio of compressive deformation.

これらの考察から全体的な孔食数と圧縮率の関係がわかった。圧縮率が高くなるにつれ、マルテンサイト相の量も増加する。上出ら⁹⁾は、 H_2SO_4 -NaCl 混合溶液中で加工誘起マルテンサイト相は母相のオーステナイト相に比べ、溶解性が高いことを報告している。中性領域では、不動態皮膜の安定性が高いため、圧縮率 10 %以上の加工を施さないと局部腐食性に変化は現れない。しかし低 pH 環境では不動態皮膜が溶解し、素地の反応が増加するため、圧縮率 5 %以上で局部腐食性が低下し、孔食数が減少したと考えられる。試料を圧縮変形することで加工誘起マルテンサイト相が導入され、孔食発生後の溶解促進すなわち孔食成長を加速すると考えられる。以上からマルテンサイト相の存在が局部腐食の成長に著しく影響をおよぼすといえる。

定電流分極測定で得られた孔食を SEM にて観察した。Fig. 2-35 に pH6 での孔食画像を示す。定電流分極測定で孔食発生である皮膜の破壊反応直後の 300s 後の各圧縮率の孔食および孔食が成長した 1800s 後を SEM によって倍率 2000 倍で比較した。Fig. 2-35 のように発生直後では孔食は同じ形態・大きさであったが、成長後では形態が大きく変化し、大きさも違うものが確認できた。これは、各試験片で圧縮率およびマルテンサイト変態率が増加し、マルテンサイト相の溶解性により大きくいびつな形態に成長したものと考えられる。

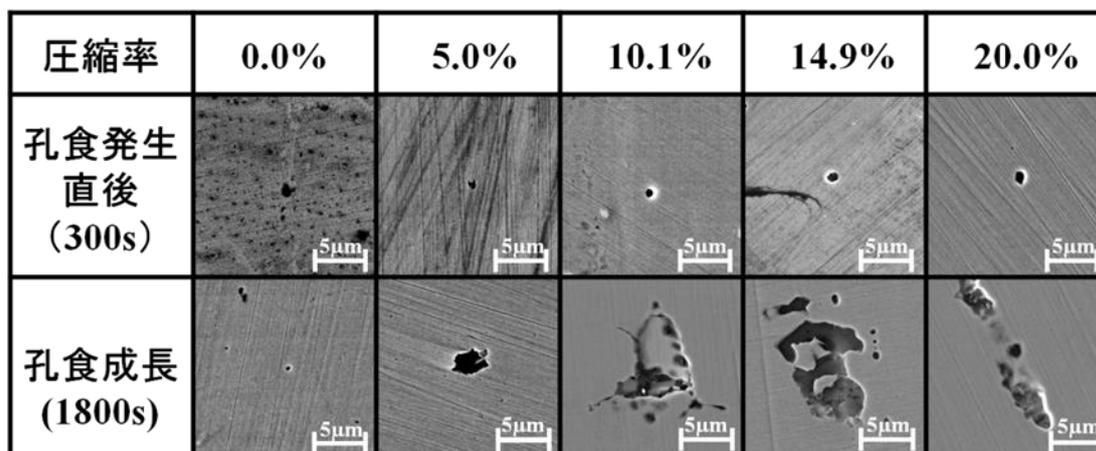


Fig. 2-35 Pit initiation and growth observed on the specimens subjected to the deformation with different compressive ratios.

2.4.5 マルテンサイト相含有オーステナイト系ステンレス鋼の孔食成長過程

Fig. 2-36 に孔食成長過程のモデルを示す。オーステナイト相しか存在しない場合、一般的にステンレス鋼は孔食が発生した位置から成長していく。これは試験片全体の溶解性がオーステナイト相のみのものであるためである。しかし、マルテンサイト相が導入・存在している場合、マルテンサイト相の溶解性がオーステナイト相に比べ高いため優先して孔食が発生してしまう。孔食が成長すると試験片中のマルテンサイト相も孔食内に露出するため、この図のように大きく成長することが考えられる。これらのことから、マルテンサイト相の導入は、その溶解性のためステンレス鋼の局部腐食性を著しく促進することがわかった。これらの考察は、交流インピーダンス挙動において溶解性の低い pH6 では不働態皮膜が安定性なため圧縮率の影響がみられないが、pH2 の溶解性の高い、いわゆる、局部腐食過程では成長過程に相当する環境においては、圧縮率の増加（マルテンサイト相導入多）により反応抵抗が減少することからも証明された。

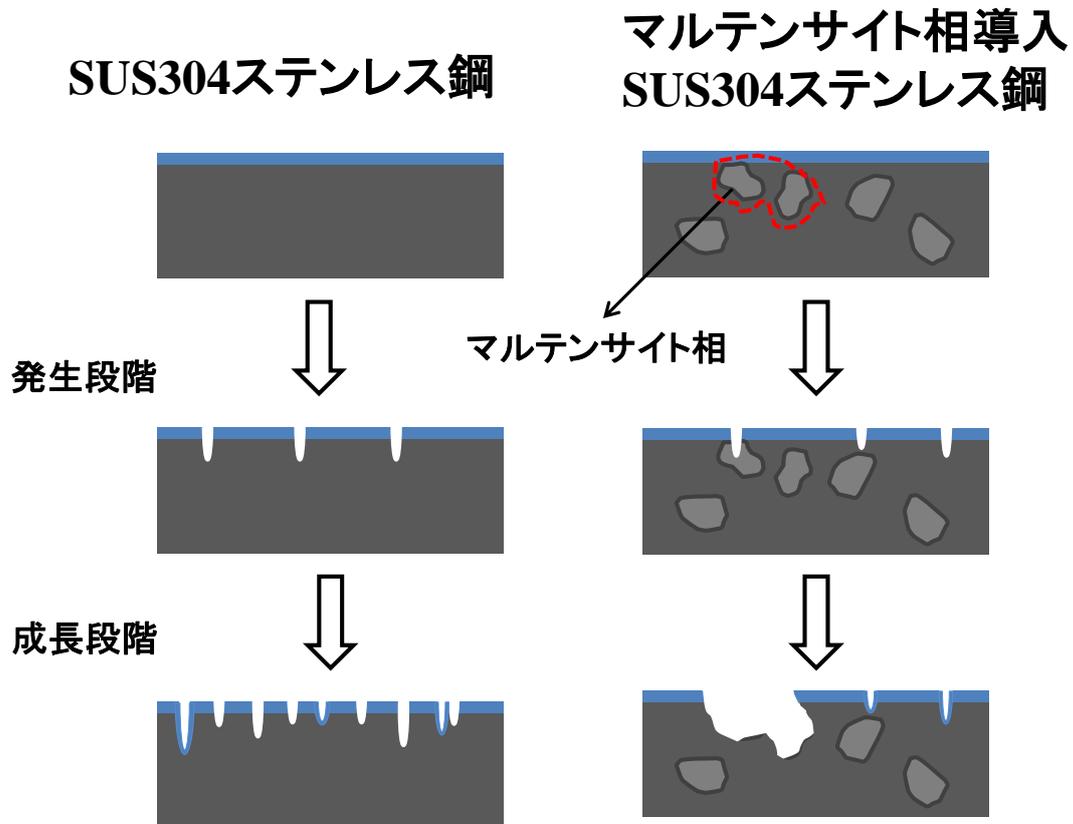


Fig. 2-36 Schematic illustration of growth process of pit on austenitic stainless steel and stainless steel including martensite phase.

2.5 結言

ステンレス鋼の局部腐食におよぼすマルテンサイト相導入の影響を調べるために、分極曲線測定、定電位分極測定、定電流分極測定および交流インピーダンス測定を行った。得られた結果以下に示す。

1. マルテンサイト相の存在は、塩化物イオン環境下で孔食電位および分極曲線挙動に影響をおよぼさないことがわかった。このことから、マルテンサイト相は孔食発生に寄与しないことがわかった。
2. 定電位分極測定結果からマルテンサイト相における皮膜の生成には影響をおよぼさないことがわかり、pH2 ではいずれの圧縮率においても pH4、6 に比べ不働態皮膜の安定性を低下させることがわかった。

3. 定電流分極測定および光学顕微鏡・走査型電子顕微鏡観察の結果より、高い圧縮率の試料では孔食発生数が減少することが示された。また、pH2 においては圧縮率 5.0 %以上で局部腐食性の著しい変化が観測された。このことから、マルテンサイト相は孔食の成長を促進することがわかった。

4. 交流インピーダンス測定の結果、中性環境においては圧縮率の違いは反応抵抗に影響を及ぼさないが、酸性環境においては、溶解性が高いため、圧縮率の増加にともなうマルテンサイト相の導入が、反応抵抗を減少するということがわかった。この結果は、マルテンサイト相の導入により、局部腐食成長を促進するモデルを支持する結果であった。

2.6 参考文献

- (1) 日本金属学会, 鉄鋼材料 (1985) 159.
- (2) 宮川大海, 吉葉正行, 金属材料通論 (1987) 165.
- (3) 須藤 一, 田村今男, 西澤泰二, 金属組織学 (1972) 161.
- (4) 宮川大海, 吉葉正行, 金属材料通論 (1987) 167.
- (5) 小泉 光恵, 浦部 和順, 鉄と鋼 75 (1989) 887.
- (6) K. Yamagiwa, Y. Watanabe, Y. Fukui, P. Kapranos, Mater. Trans. 44 (2003) 2461.
- (7) 長谷崎和洋, 金子玄洋, 中下明文, 角田秀昭, 日本金属学会誌 72 (2008) 911.
- (8) 渡辺義見, FGM ニュース 40/41 (2000) 15.
- (9) 上出英彦, 菅原英夫, 防食技術 34 (1985) 18.

第3章 SUS316L ステンレス鋼の高温高圧水溶液中での 粒内応力腐食割れ発生挙動と加工度の関係

3.1 緒言

1970年代に沸騰水型原子炉(BWR : Boiling Water Reactor)冷却水系配管で使用されていたオーステナイト系ステンレス鋼 SUS304 に IGSCC が発生した⁽¹⁻³⁾。同様の事例が世界各国でも報告され、原因の解明および対策の検討が行われ、IGSCC 発生の原因は溶接や熱処理による鋭敏化であることがわかった。対策として溶接方法の改善や 304L、316L などの鋼中炭素を低下させた低炭素ステンレス鋼および窒素添加により炭素低減による強度低下を防いだ 304LN、316LN が使用されるようになった。以後、BWR でのオーステナイト系ステンレス鋼の SCC は終息した。しかし 1990 年代後半に BWR の炉心シュラウドおよび PLR 配管において SCC が確認された。従来では SCC が発生しないとされていた低炭素系ステンレス鋼に、塩化物イオンの存在しない環境で SCC が生じた⁽⁴⁻¹¹⁾。この事例は世界各国で同様の事象が発生していたので多方面で検討され、この割れが機械加工による表面硬化層や溶接部近傍での熱収縮による硬化部位で TGSCC として発生し、材料内部に IGSCC として進展する従来の知見にはない SCC の発生進展形態であることがわかった。数多くの研究・開発が進みシュラウド内における応力腐食割れの発生と進展について多くの知見が得られている。SCC 発生機構については冷間加工との相関に関する報告が多くされているが、統一された見解には至っていない。

これまでに様々な手法や環境で応力腐食割れの研究は行われてきたが多くが破壊力学的観点からの割れの進展についてであり⁽¹²⁻²⁰⁾、割れの発生の検討は少ないため未解明な部分が多い。応力腐食割れ機構の解明と発生に至るまでの期間の予測のためには応力腐食割れの初期挙動を明らかにする必要がある。そのためには割れと結晶組織との関係、割れ発生と加工度の関係を明らかにすることが重要である。

本章では割れの発生段階を短時間で評価することが可能である低ひずみ速度法 (SSRT : Slow Strain Rate Test) を用いて、冷間加工を施した SUS316L ステンレス鋼の高温高圧水溶液環境での SCC 発生挙動を調査し、粒内応力腐食割れの発生と加工度の関係を検討した。

3.2 実験方法

3.2.1 試験片作製

供試材は SUS316L ステンレス鋼である。その化学組成を Table 3-1 に示す。この材料に 1050 °C, 30 min の溶体化熱処理を行い、水冷した後、20 %、40 %、60 %、80 % の圧下率で冷間圧延した。さらにこれらの板材を Fig. 3-1 の形状の平板型引張試験片に加工した。得られた試験片を応力腐食割れ試験直前にエメリー紙(～#600)で研磨し、アセトン脱脂、水洗の後、試験を行った。

Table 3-1 Chemical composition of materials employed in the present work. (mass %)

	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	P	S	Fe
Type316L	0.015	0.52	0.96	12.39	16.28	2.12	0.02	0.004	Bal.

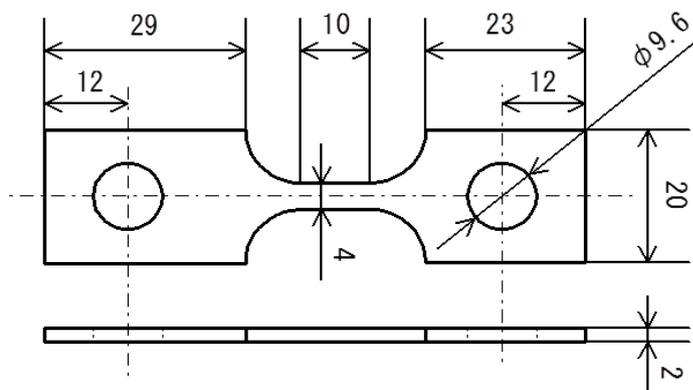


Fig. 3-1 The shape and dimensions of a tensile specimen.

3.2.2 応力腐食割れ試験

本研究で用いた高温高压水溶液環境対応型低ひずみ速度 SCC 試験装置(SSRT)の概要を以下に示す。

Fig. 3-2 にオートクレーブ部を含めた試験装置部の概観写真と模式図を示す。この試験装置が許容する最大荷重及び最大変位はそれぞれ 1000 kg 及び 20 mm である。オートクレーブ内に設置される引張試験片には、プルロッドを介してオートクレーブ外に設置されるサーボモーターにより $10^{-1} \sim 10^{-5}$ mm/min の範囲の低速な一定のクロスヘッド速度で引張ひずみを与えることが可能である。オートクレーブの外観写真と模式図を Fig. 3-3 に示す。オートクレーブは SUS316 ステンレス鋼製であり、最高使用圧及び温度は 100 kg/cm^2 及び $300 \text{ }^\circ\text{C}$ である。このオートクレーブには下部から圧力平衡型外部銀/塩化

銀電極及び白金対極が導入されており, SCC 試験中の試験片の電気化学的因子を測定、制御することが可能である。Fig. 3-4 にオートクレーブ内部の概観写真を示す。厚さ 2 mm の平板型試験片の設置は引張治具に試験片の上下をピンで固定するようになっている。試験片と引張治具とを絶縁するために、これらの接触部分にはテフロンシートを挿入した。また、試験片の電位を測定するためにオートクレーブ外部から導入した SUS304 ステンレス鋼製の導線を試験片にスポット溶接により接合させた。Fig. 3-5 に試験水循環装置部の概観写真を示す。試験水循環装置部ではイオン交換樹脂, Ar・O₂ ガス導入管、溶液導入口を装備した容量 5×10² m³ の密閉式水質調整タンクにおいて、低伝導率水の作製と試験溶液の溶質濃度、溶存酸素濃度の調整を厳密に行うことが可能である。高圧ポンプにより試験溶液をオートクレーブに導入し、水質調整タンクへと循環させた。また試験溶液の溶存酸素濃度、pH、溶液伝導度は常時モニターすることが可能である。制御・操作部の外観写真を Fig. 3-6 に示す。ここでは試験片に作用させる荷重・変位などを設定する。荷重・変位の各々に対して、ランプ波、三角波などの多種類のプログラムを設定することが可能である。また、オートクレーブ内及び試験溶液導入配管内の自動温度制御が可能である。さらに水質調整タンクに装備された Ar・O₂ ガス導入管の電磁弁の自動制御により溶存酸素濃度の自動制御が可能である。さらに溶存酸素濃度、伝導度、pH に加え、オートクレーブ内圧力、温度及び試験片の荷重、変位などをコンピューターに記録することができる。Fig. 3-7 に SSRT 試験機の全体模式図を示す。

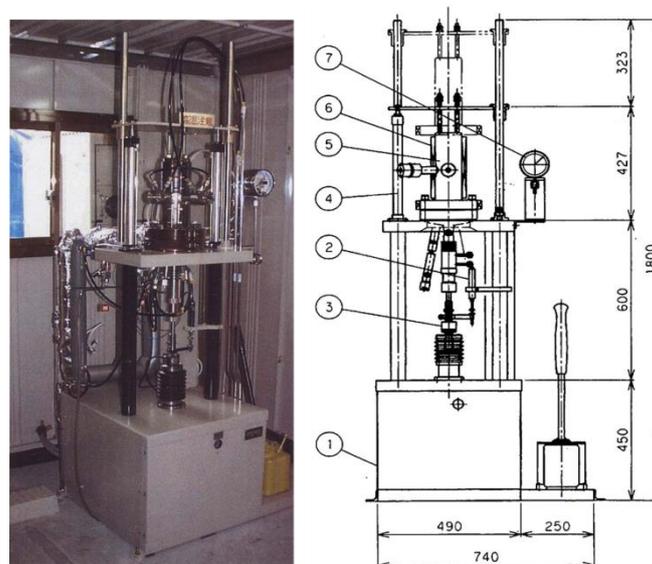


Fig. 3-2 Photo and schematic illustration of a slow strain rate testing apparatus with an autoclave unit.

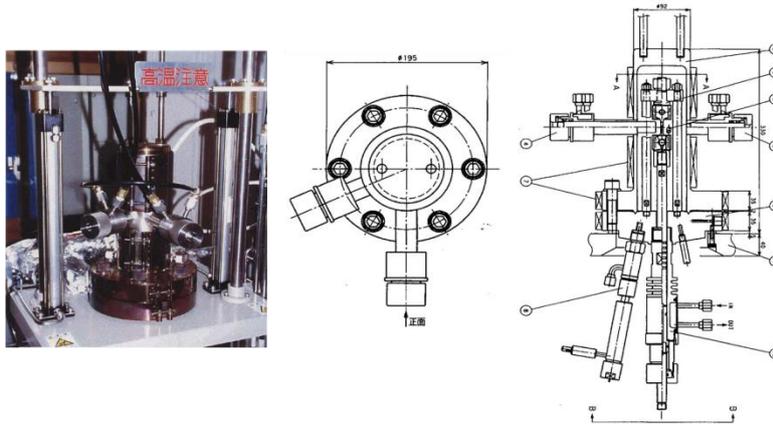


Fig. 3-3 Photo and schematic illustration of the autoclave unit.

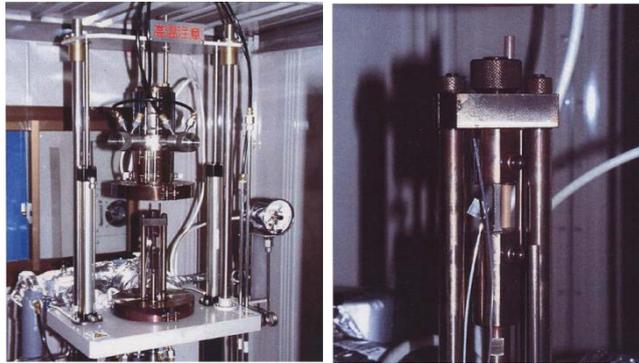


Fig. 3-4 Photo of inside of the autoclave unit.



Fig. 3-5 Photo of a test solution controlling and circulating unit.



Fig. 3-6 Photo of a main controlling unit.

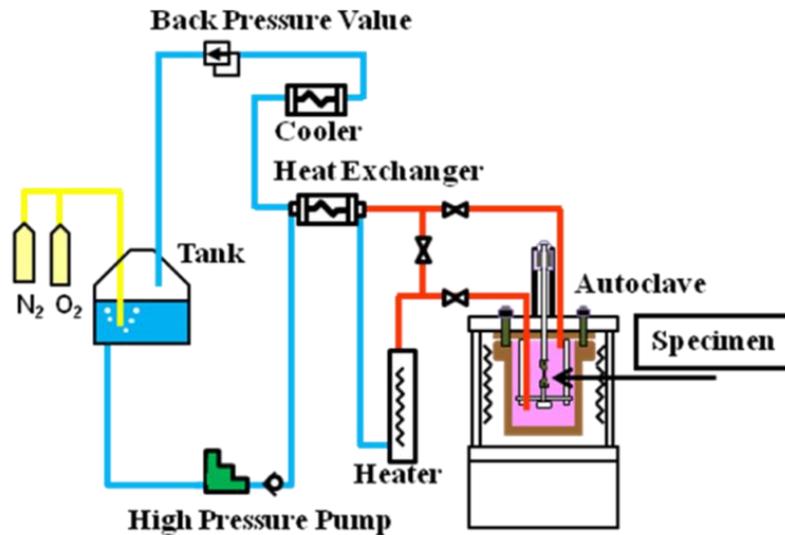


Fig.3- 7 Schematic illustration of the slow strain rate testing in simulated BWR environment.

試験溶液には、蒸留水と試薬特級の Na_2SO_4 より調製した希薄 Na_2SO_4 溶液を用いた。試験条件は溶存酸素濃度(DO : Dissolved Oxygen)を 8 ppm および 1ppb に制御し、 Na_2SO_4 濃度が約 2×10^{-6} M、伝導度が $1 \sim 2 \mu\text{S}/\text{cm}$ とした 2 種類の溶液および比較のために溶存酸素濃度を 1 ppb 以下に制御、 Na_2SO_4 を添加せず、試験前にイオン交換樹脂槽を組み込み、伝導度を $0.3 \sim 1 \mu\text{S}/\text{cm}$ にした溶液を用いた。この試験溶液を 7.85~8.33 MPa ($80 \sim 85 \text{ kgf}/\text{cm}^2$)の圧力下、 $288 \text{ }^\circ\text{C}$ の試験温度で用いた。

試験片をオートクレーブ内の治具に装着後、脱気した試験溶液をオートクレーブ内に導入し、室温において試験溶液が試験条件下に制御されていることを確認した後、圧力を上昇させ、温度を所定の値まで上昇させた。温度が定常値に到達したことを確認した後、SCC 試験を開始した。電位は印加せず自然電位で試験を行った。ひずみ速度は $5 \times 10^{-7} /\text{s}$ とした。

3.3 実験結果

3.3.1 SCC 試験

DO : 8 ppm 及び DO : 1 ppb の条件における様々な加工度の SUS316L 鋼の SSRT 結果を述べる。SUS316L-20%、40%、60%、80%CW について応力-ひずみ曲線と自然電位の変化を Fig. 3-8 に示す。自然電位は DO : 8 ppm の場合のみを測定を行った。いずれの加工度においても、ひずみの増加にともなって自然電位が約 $50 \sim 160 \text{ mV}$ の範囲で少し

ずつ上昇する傾向が見られた。応力-ひずみ曲線に DO の違いによる明確な差異は認められなかった。冷間加工を施していない試験片の DO : 1ppb における応力-ひずみ曲線と自然電位の変化を Fig. 3-9 に示す。電位は開始直後、およそ -200mV であったがひずみ負荷とともに低下し、-500mV 程度まで低下した。20~80%加工材についても同様の電位であったと考えられる。応力-ひずみ曲線から得られた、加工度と最大応力の関係を Fig. 3-10 に示す。加工度の増加とともに最大応力は直線的に増加するが、DO の影響は認められなかった。Fig. 3-11 に加工度と破断ひずみの関係を示す。破断ひずみについては、DO : 8 ppm の場合、加工度が 20~40% に増加すると大きく減少し、40% 以上増加しても変化はみられなかった。一方、DO : 1 ppb の場合、加工度が 40 % にて破断ひずみが最小となる V 字型の曲線となった。DO : 8 ppm と DO : 1 ppb を比較すると低加工度(20, 40%)では DO : 8 ppm の方が破断ひずみが大きく、高加工度(60, 80%)では DO : 1 ppb の方が破断ひずみが大きかった。

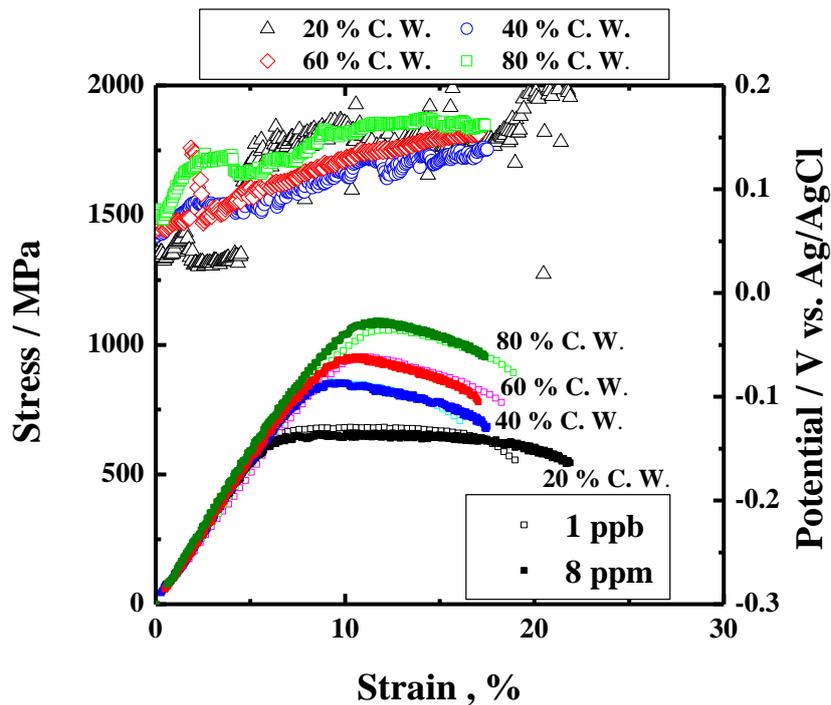


Fig. 3-8 Strain-stress curves and change of immersion potential.

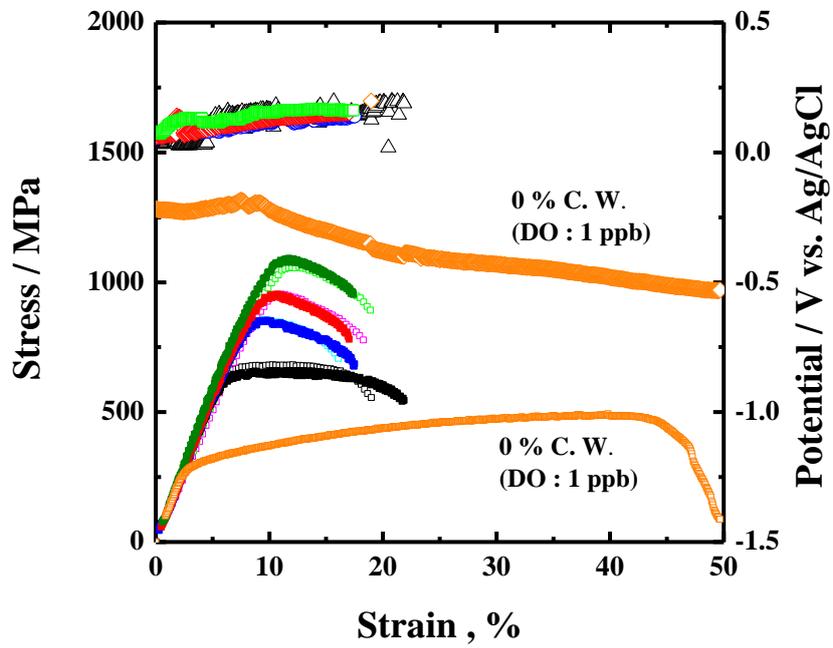


Fig. 3-9 Strain-stress curves and change of immersion potential.

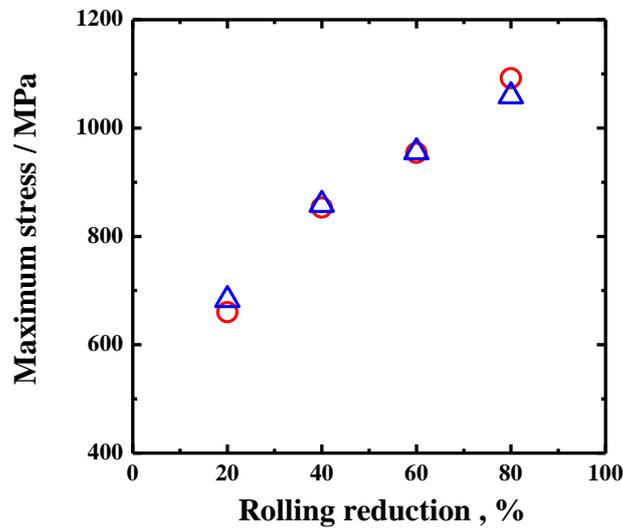


Fig. 3-10 Effect of rolling reduction on maximum stress.

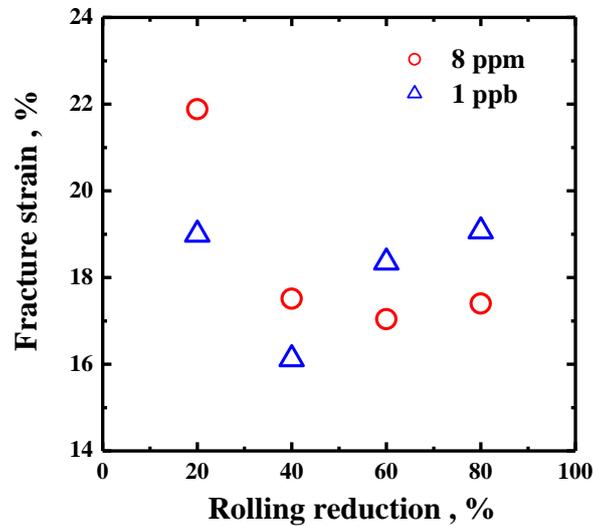


Fig. 3-11 Effect of rolling reduction on fracture strain.

3.3.2 走査型電子顕微鏡観察

SSRT 試験後の試料を走査型電子顕微鏡(SEM)により観察した結果を Fig. 3-12~3-36 に示す。SEM 像よりゲージ部で観察されたき裂の数を計測した。また破断面の画像から画像解析を行うことで、き裂の面積率を算出した。き裂面積率は、割れ面積 / 破断面面積×100 である。

Fig. 3-12 は DO : 8ppm 環境中における SUS316-80 %冷間加工材(CW)のゲージ部の SEM 像である。試料の引張方向が RD 方向である。いずれのき裂も引張方向に対して垂直に発生しており、き裂は直線的であった。SEM で観察できたき裂は 8 個ありネッキング部以外に平行部にも見られた。Fig. 3-13 に破断面の SEM 像を示す。破断面外縁部の一部に SCC 破面が見られた。SCC 破面にはリバーパターンが見られ、き裂の伝播方向がわかる。またき裂は直線的であった。これより、き裂は TGSCC であると判断できる。また SCC 破面において破断面から垂直方向に 2 次き裂が見られた。SCC 破面以外は多数の小さなくぼみ状の様子が観察され延性ディンプルであることがわかった。

Fig. 3-14 は DO : 8ppm 環境中における SUS316-80 %CW+鋭敏化処理材のゲージ部の SEM 像である。き裂は直線的ではなく蛇行しており枝分かれている部分も見られた。き裂の形態から表面に発生した割れは IGSCC であることがわかった。Fig. 3-15 は同試料破断面の SEM 像である。破断面の一部に SCC 破面が見られるが Fig. 3-13 とは異なり

き裂が蛇行している。破断面で確認できた割れも IGSCC であることがわかった。また SCC 破面に Fig. 3-13 に示したものと比べて、長さは小さいが破断面から垂直方向に進展するき裂が見られた。SCC 破面以外では延性ディンプルが観察された。

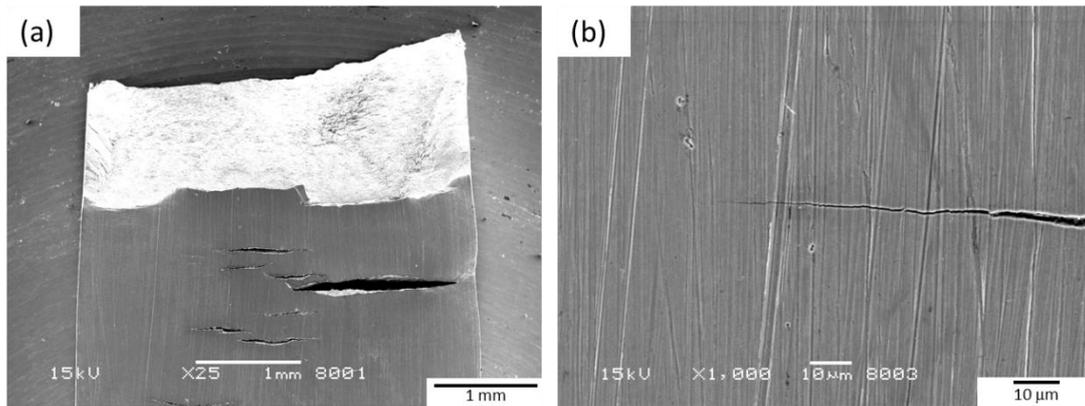


Fig. 3-12 SEM micrographs of the fractured area of SUS316-80 %C.W. in 2×10^{-6} M Na_2SO_4 with DO of 8 ppm. (a) at low magnification, (b) at high magnification close to fractured area

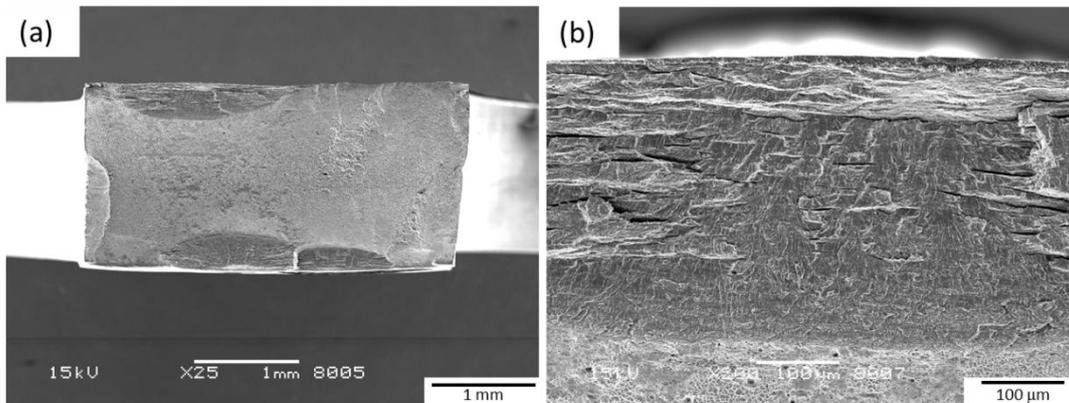


Fig. 3-13 SEM micrographs of the fractured area of SUS316-80 %C.W. in 2×10^{-6} M Na_2SO_4 with DO of 8 ppm. (a) whole cross-section area, (b) a magnification at the crack initiation part.

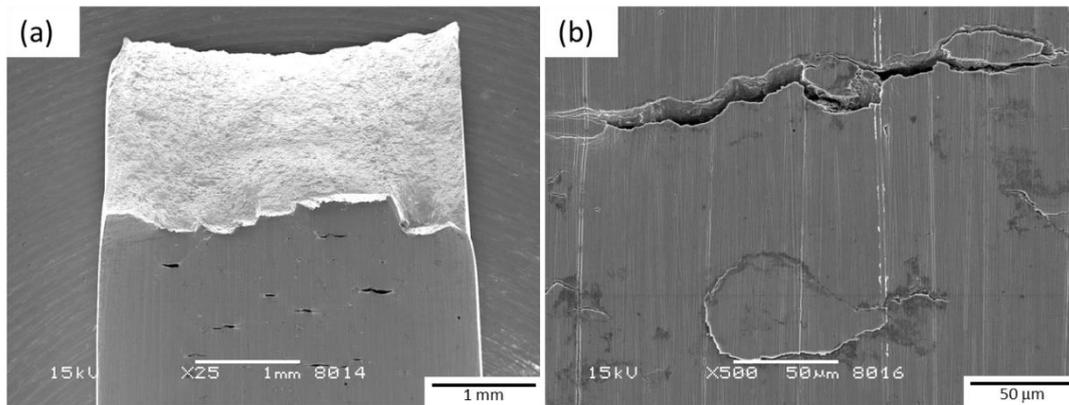


Fig. 3-14 SEM micrographs of the fractured area of a sensitized SUS316-80% C.W. in 2×10^{-6} M Na_2SO_4 with DO of 8 ppm. (a) at low magnification, (b) at high magnification close to fractured area

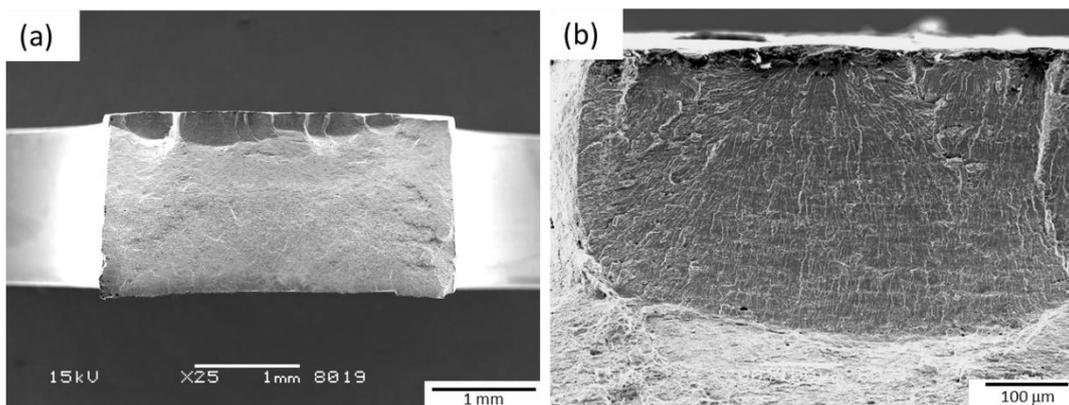


Fig. 3-15 SEM micrographs of the fractured area of a sensitized SUS316-80% C.W. in 2×10^{-6} M Na_2SO_4 with DO of 8 ppm. (a) whole cross-section area (b) a magnification at the crack initiation part.

Fig. 3-16, 3-17, 3-18, 3-19 は DO : 8 ppm, SUS316L-80, 60, 40, 20 %CW のゲージ部の SEM 像である。上記、鋭敏化材と同様の方法で発生したき裂数を計測した。き裂数は SUS316L-80 %CW で 11 個、60 %CW で 12 個、40 %CW で 6 個、20 %CW で 4 個あり、どの試料においてもき裂はネッキング部に集中していた。き裂が表面に現れた部分は直線的であった。また加工度が低いほど多くのすべりステップが観察された。Fig. 3-20, 3-21, 3-22, 3-23 に溶存酸素濃度 8 ppm, SUS316L-80, 60, 40, 20 %CW の破断面の SEM 像を示す。破断面の一部に SCC 破面が見られ、き裂は TGSCC であった。いずれ

の加工度の試料においても SCC 破面以外は延性ディンプルが観察された。また 80% CW では SCC 破面において破断面から垂直方向に 2 次き裂が見られた。他の加工度の試料ではこのような 2 次き裂は見られなかった。

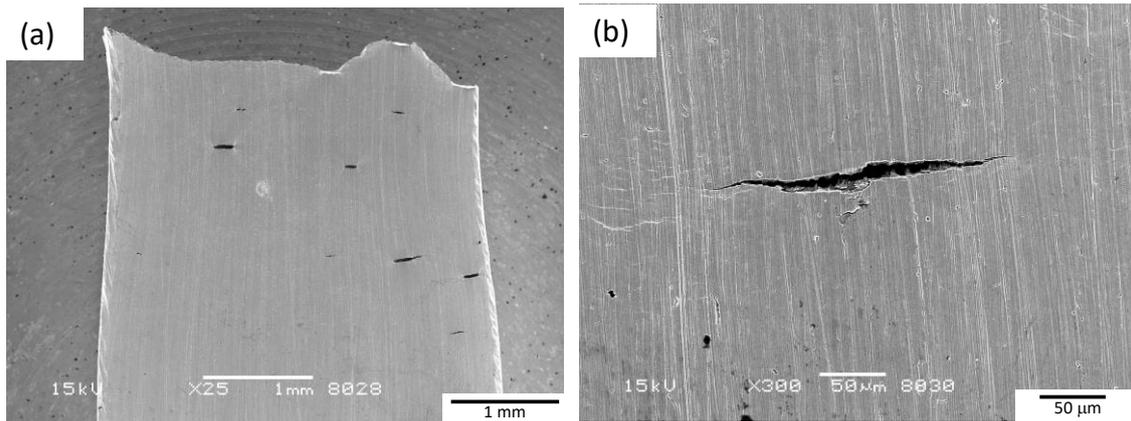


Fig. 3-16 SEM micrographs of the fractured area of SUS316L-80 %C.W. in 2×10^{-6} M Na_2SO_4 when DO was 8 ppm. (a) at low magnification (b) at high magnification close to fractured area

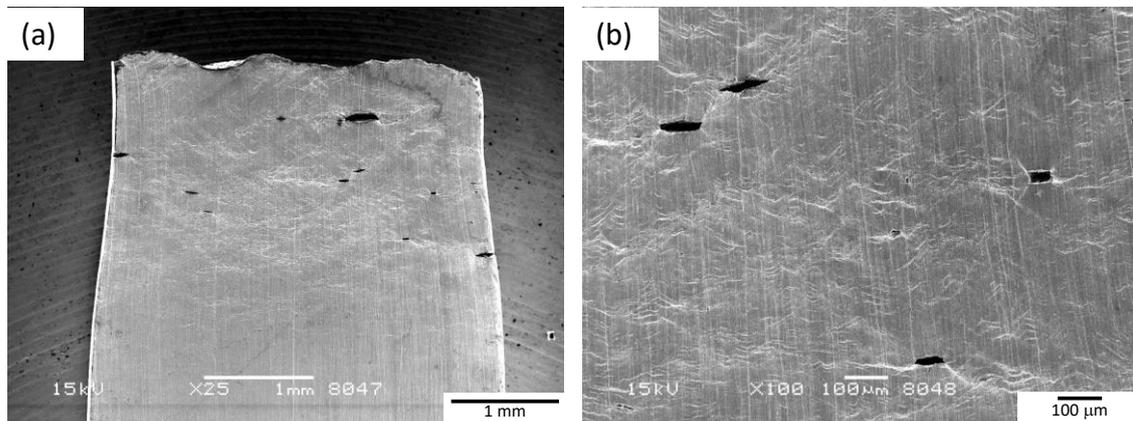


Fig. 3-17 SEM micrographs of the fractured area of SUS316L-60 %C.W. in 2×10^{-6} M Na_2SO_4 when DO was 8 ppm. (a) at low magnification (b) at high magnification close to fractured area

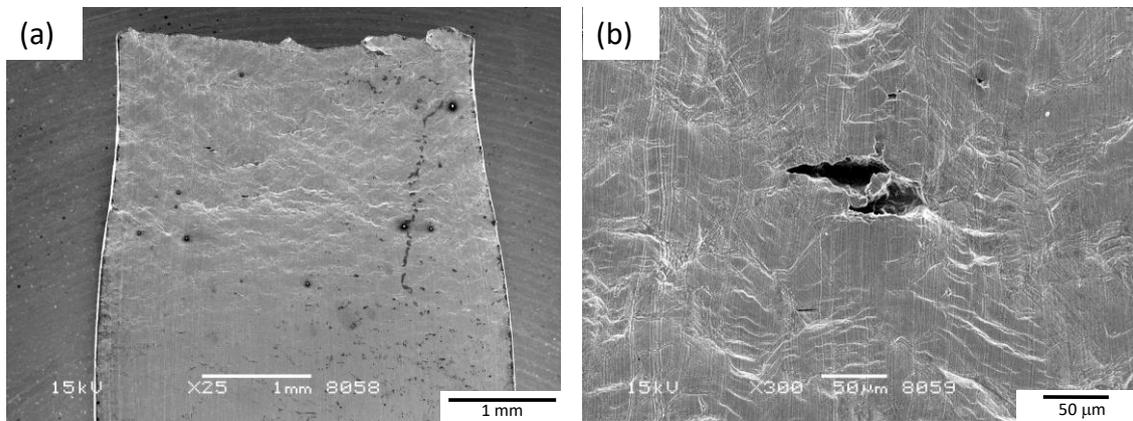


Fig. 3-18 SEM micrographs of the fractured area of SUS316L-40 %C.W. in 2×10^{-6} M Na_2SO_4 when DO was 8 ppm. (a) at low magnification (b) at high magnification close to fractured area

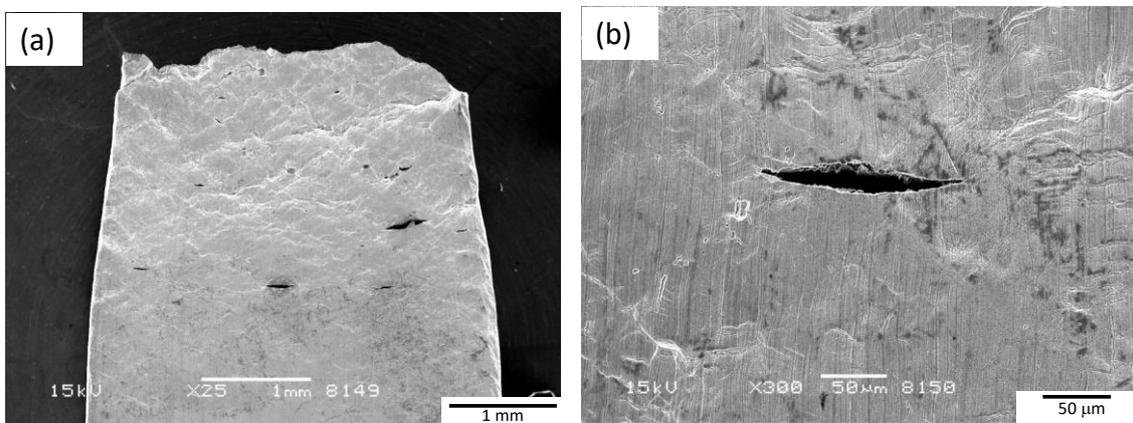


Fig. 3-19 SEM micrographs of the fractured area of SUS316L-20 %C.W. in 2×10^{-6} M Na_2SO_4 when DO was 8 ppm. (a) at low magnification (b) at high magnification close to fractured area

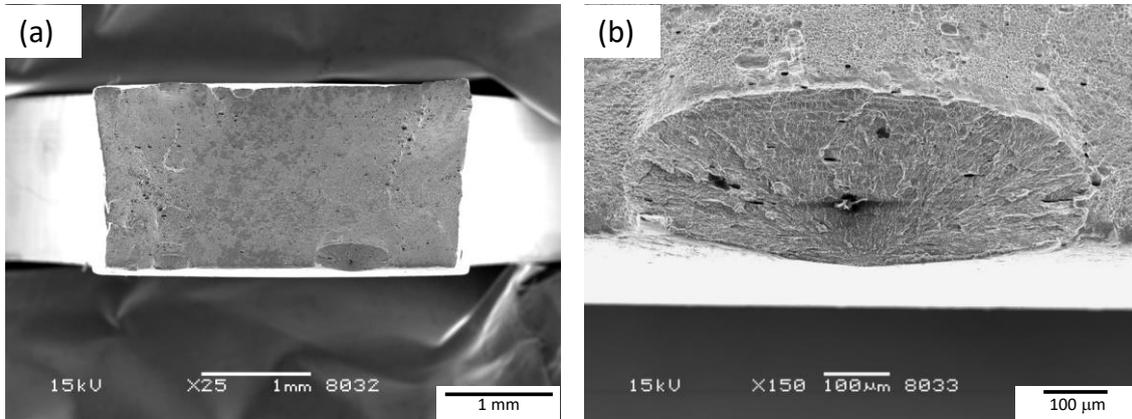


Fig. 3-20 SEM micrographs of the fractured area of SUS316L-80 %C.W. in 2×10^{-6} M Na_2SO_4 when DO was 8 ppm. (a) whole cross-section area (b) a magnification at the crack initiation part.

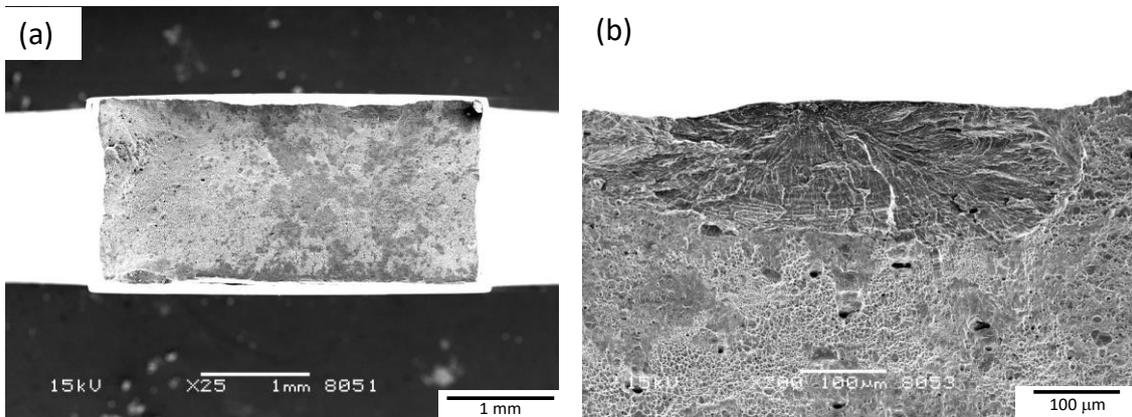


Fig. 3-21 SEM micrographs of the fractured area of SUS316L-60 %C.W. in 2×10^{-6} M Na_2SO_4 when DO was 8 ppm. (a) whole cross-section area (b) a magnification at the crack initiation part.

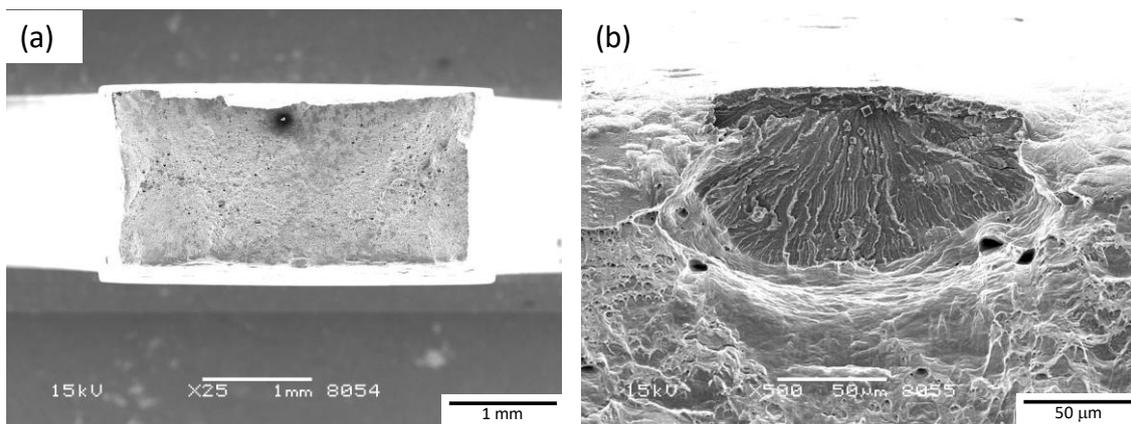


Fig. 3-22 SEM micrographs of the fractured area of SUS316L-40 %C.W. in $2 \times 10^{-6} \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ when DO was 8 ppm. (a) whole cross-section area (b) a magnification at the crack initiation part.

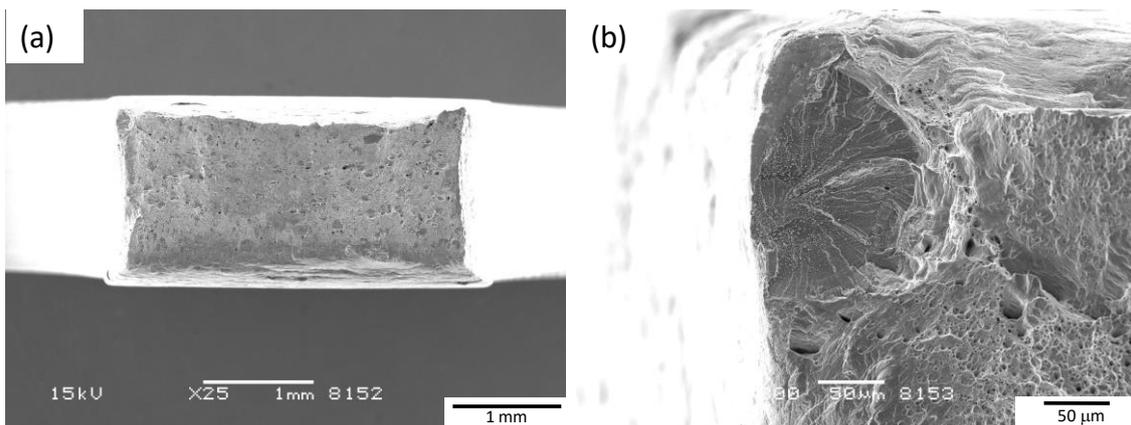


Fig. 3-23 SEM micrographs of the fractured area of SUS316L-20 %C.W. in $2 \times 10^{-6} \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ when DO was 8 ppm. (a) whole cross-section area (b) a magnification at the crack initiation part.

Fig. 3-24, 3-25, 3-26, 3-27, 3-28 は DO : 1 ppb, SUS316L-80, 60, 40, 20, 0% CW のゲージ部の SEM 像である。き裂数は SUS316L-80% CW で約 68 個, 60% CW で約 26 個, 40% CW で約 34 個, 20% CW で約 26 個, 0% CW で約 39 個であり、どの試料においてもき裂はネッキング部に集中していた。また連結したき裂が多く見られた。いずれの加工度においてもすべり線は確認できたが、加工度による傾向は見られなかった。また DO : 1 ppb の場合には、試料表面に約 $3 \mu\text{m}$ の粒子状の付着物が多数見られ、ネッキング部のみならず試料全体に見られた。付着物は DO : 8 ppm の場合には見られなかった。Fig. 3-29, 3-30, 3-31, 3-32, 3-33 に DO : 1 ppb, SUS316L-80, 60, 40, 20, 0% CW の破断面の SEM 像を

示す。いずれの試料においても破断面の一部に SCC 破面が見られ、破面の観察からもき裂が連結していることがわかった。SCC 破面にはリバーパターンが見られ、き裂は TGSCC であった。また、80%CW では SCC 破面において破断面から垂直方向にき裂が見られた。上記の鋭敏化材を除いて他の加工度の試料ではこのような2次き裂は見られなかった。SCC 破面以外は延性ディンプルが観察された。

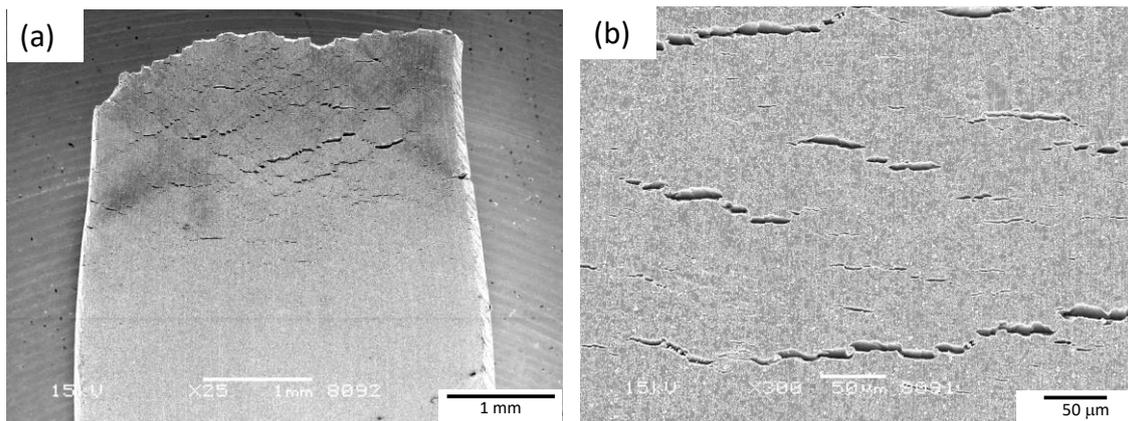


Fig. 3-24 SEM micrographs of the fractured area of SUS316L-80 %C.W. when DO was 1 ppb. (a) at low magnification (b) at high magnification close to fractured area

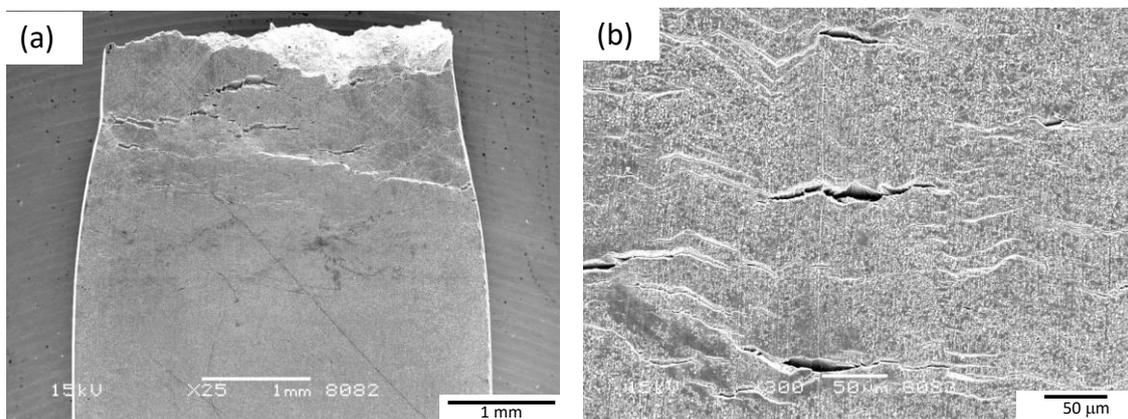


Fig. 3-25 SEM micrographs of the fractured area of SUS316L-60 %C.W. when DO was 1 ppb. (a) at low magnification (b) at high magnification close to fractured area

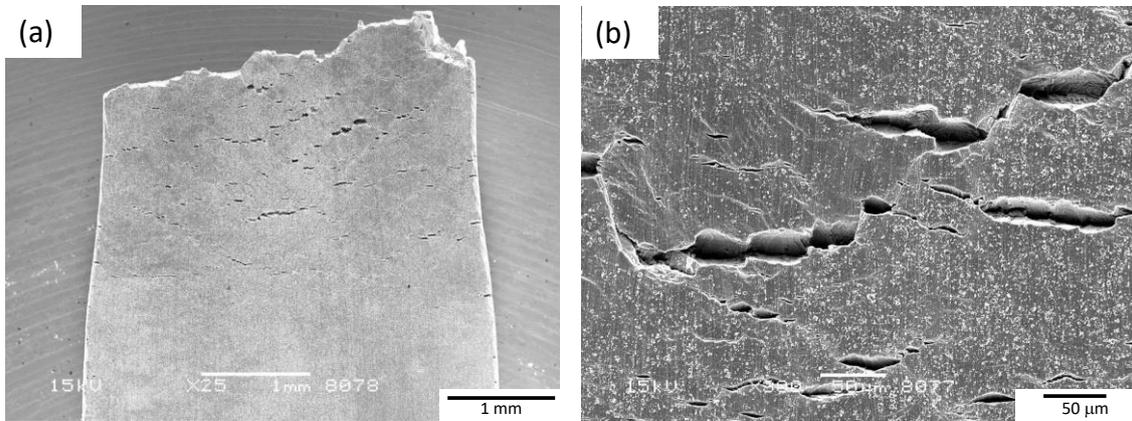


Fig. 3-26 SEM micrographs of the fractured area of SUS316L-40 %C.W. when DO was 1 ppb. (a) at low magnification (b) at high magnification close to fractured area

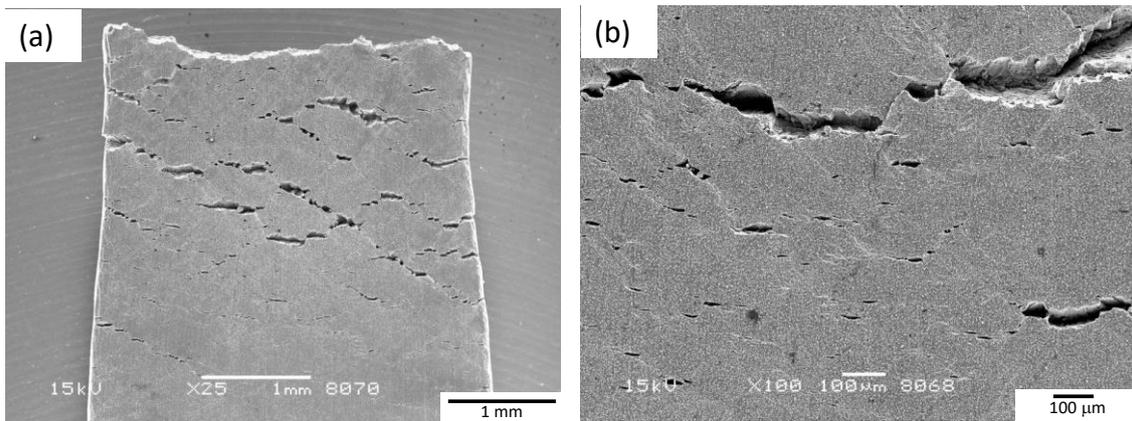


Fig. 3-27 SEM micrographs of the fractured area of SUS316L-20 %C.W. when DO was 1 ppb. (a) at low magnification (b) at high magnification close to fractured area

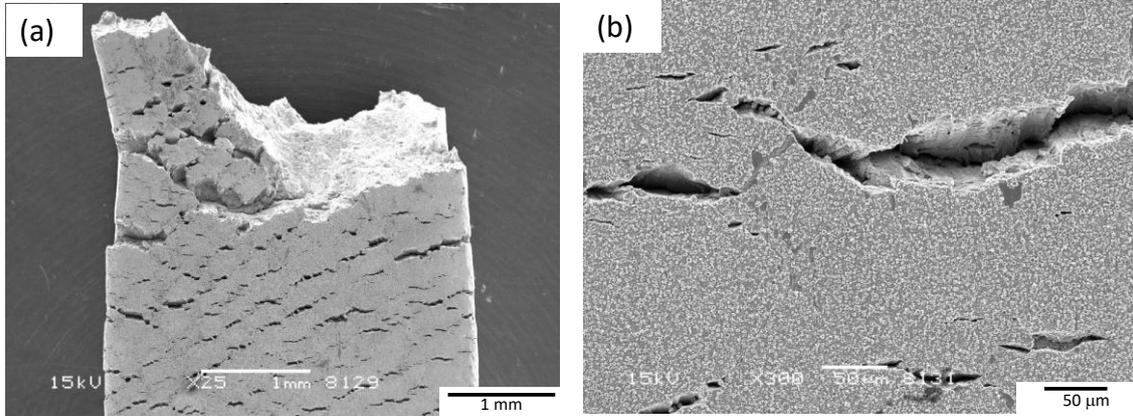


Fig. 3-28 SEM micrographs of the fractured area of SUS316L-0 %C.W. when DO was 1 ppb. (a) at low magnification (b) at high magnification close to fractured area

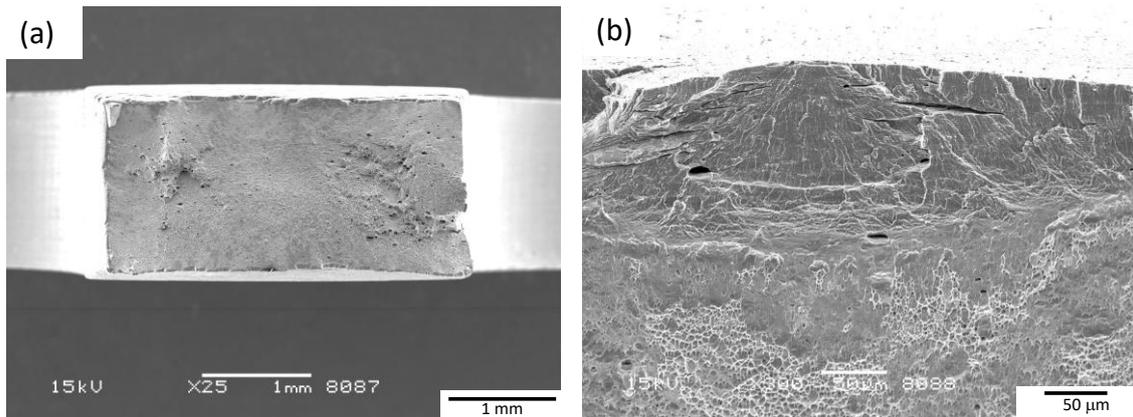


Fig. 3-29 SEM micrographs of the fractured area of SUS316L-80 %C.W. when DO was 1 ppb. (a) whole cross-section area of sample (b) a magnification at the crack initiation part

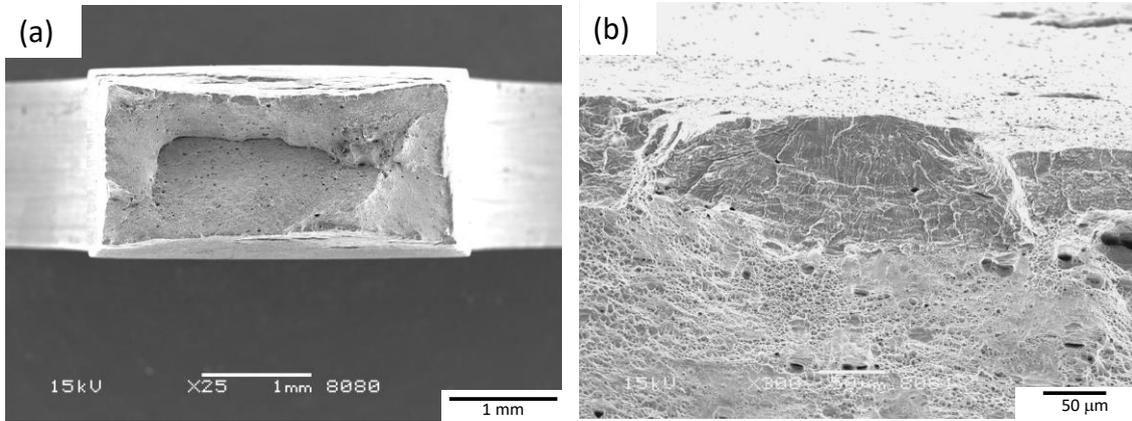


Fig. 3-30 SEM micrographs of the fractured area of SUS316L-60 %C.W. when DO was 1 ppb. (a) whole cross-section area (b) at high magnification close to fractured area

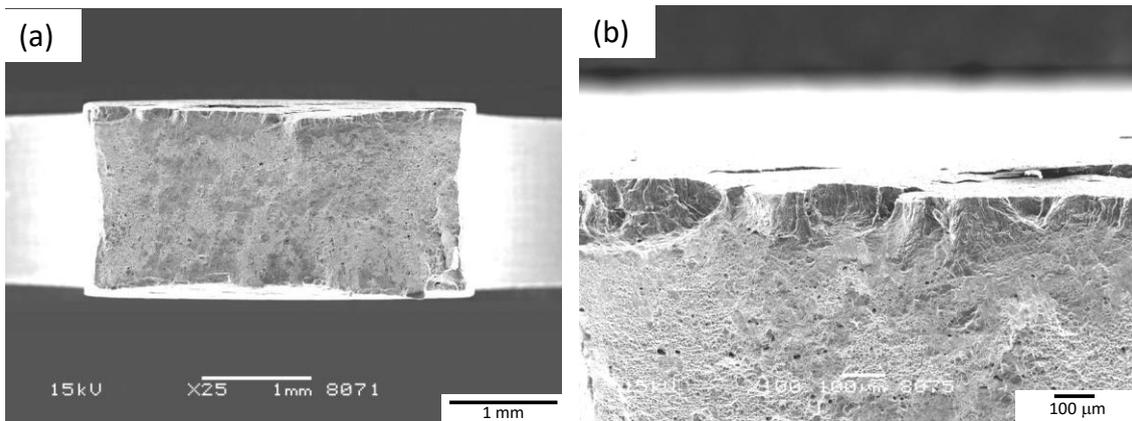


Fig. 3-31 SEM micrographs of the fractured area of SUS316L-40 %C.W. when DO was 1 ppb. (a) whole cross-section area of sample (b) at the crack initiation site

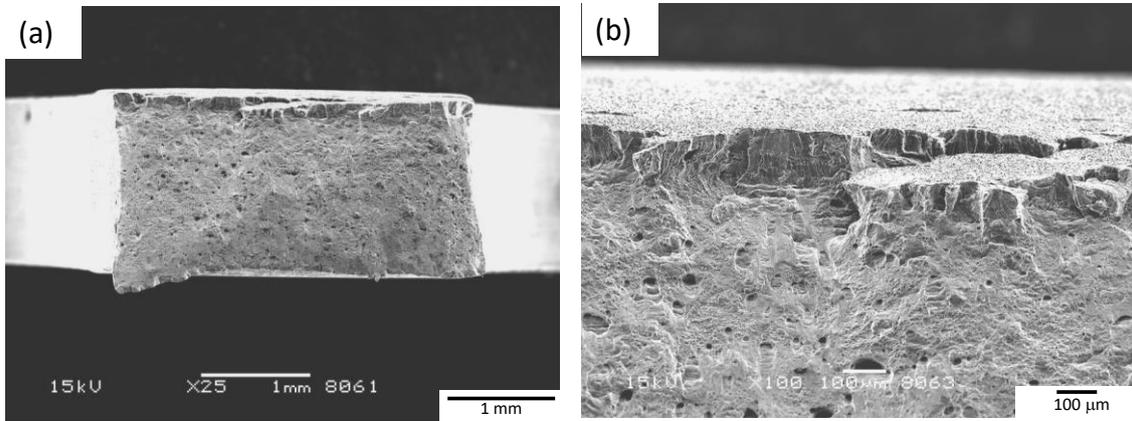


Fig. 3-32 SEM micrographs of the fractured area of SUS316L-20 %C.W. when DO was 1 ppb. (a) whole cross-section area of sample (b) at the crack initiation site

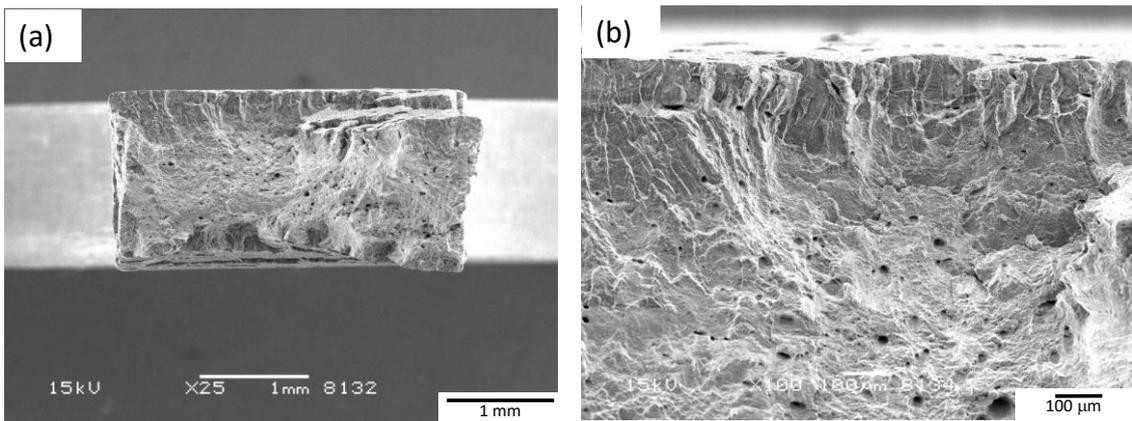


Fig. 3-33 SEM micrographs of the fractured area of SUS316L-0 %C.W. when DO was 1 ppb. (a) whole cross-section area of sample (b) at the crack initiation site

80% CW材において破断面に観察された2次き裂について、ゲージ部を板幅方向(TD方向)から観察した結果を Fig. 3-34, 3-35 に示す。Fig. 3-34 は SUS316 材を、Fig. 3-35 は SUS316L 材を観察した結果である。図の上下が引張方向(RD方向)、左右が板厚方向(ND方向)である。いずれの試料内部にもき裂は存在していた。また Fig. 3-35 からき裂は破断面付近のネッキング部だけではなく、平行部においても存在していることがわかる。Fig. 3-35 では表面から進展した1次き裂の途中で圧延方向に進展する多数の2次き裂が観察された。

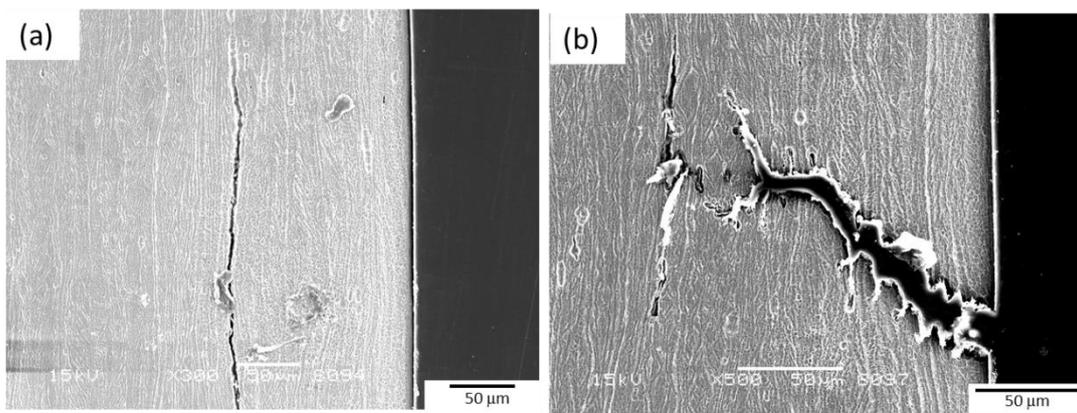


Fig. 3-34 SEM micrographs of secondary cracks of SUS316-80% C.W. with DO of 8 ppm. (a) secondary crack at parallel part, (b) high magnification of primary crack .

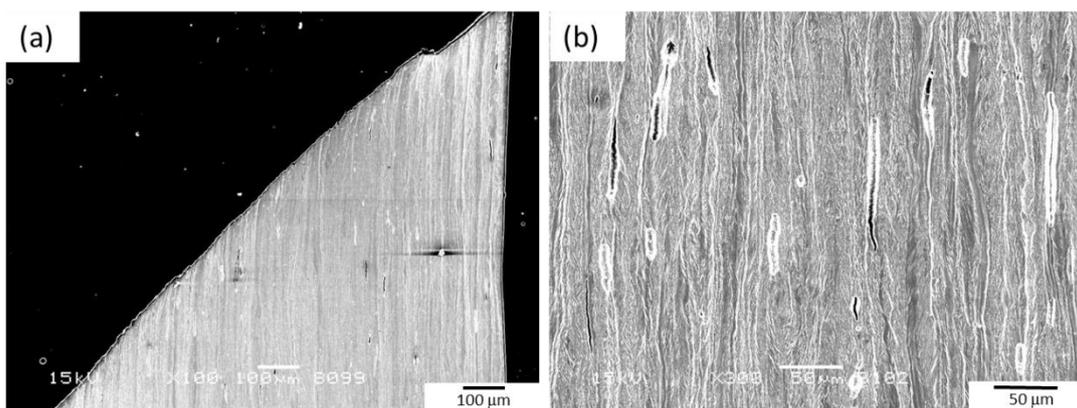


Fig. 3-35 SEM micrographs of secondary cracks of SUS316L-80% C.W. with DO of 8 ppm. (a) low magnification, (b) high magnification of parallel part.

3.4 考察

3.4.1 SUS316L ステンレス鋼における SCC 試験

3.4.1.1 SUS316L における SCC 感受性に及ぼす加工度と DO の影響

本研究では SUS316L ステンレス鋼の高温高压水溶液中での SCC 挙動に及ぼす冷間加工の影響が明らかとなった。

き裂の数と割れの面積率、破断ひずみに及ぼす圧下率の影響を Fig. 3-36, 3-37 に示す。SCC き裂は破断面外縁部より内部に向かって進展しているため、割れ破面率はき裂の深さに対応しているといえる。したがって割れ破面率はき裂の進展速度にほぼ比例しているとみなすことができる。Fig. 3-36 に DO : 8 ppm におけるき裂の数、面積率および破断ひずみに及ぼす圧下率の影響を示す。加工度の増加にともない、き裂の数及び面積率がともに増加する傾向が見られた。き裂の数及び割れ面積率の増加は破断ひずみを減少させることになるが、加工度の増加にともない破断ひずみが減少する結果と対応している。Fig. 3-37 に DO : 1 ppb におけるき裂の数とき裂の面積率と破断ひずみに及ぼす圧下率の影響を示す。0%加工材を除き、加工度の増加とともにき裂発生数は増大するが、割れ破面率は低下する傾向を示した。

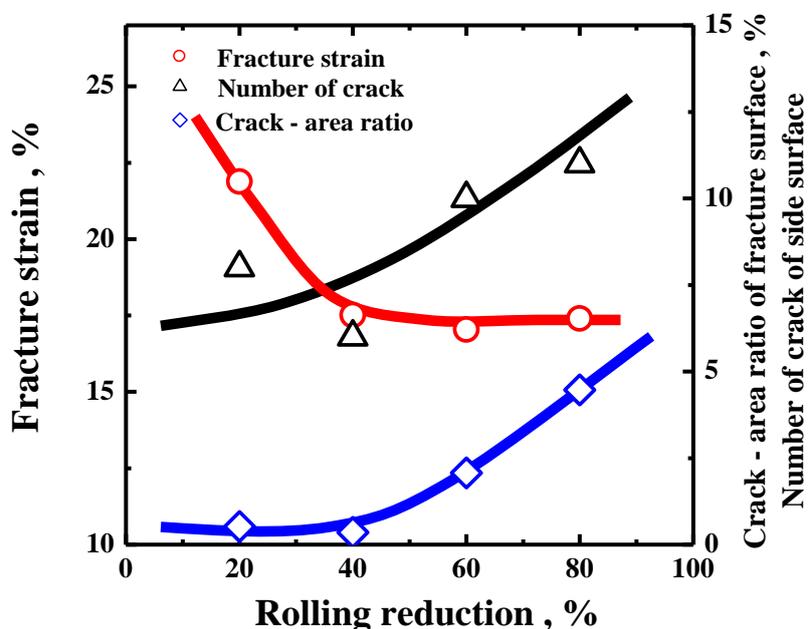


Fig. 3-36 Effect of rolling reduction on fracture strain, crack-area ratio and amount of cracks; 8 ppm DO.

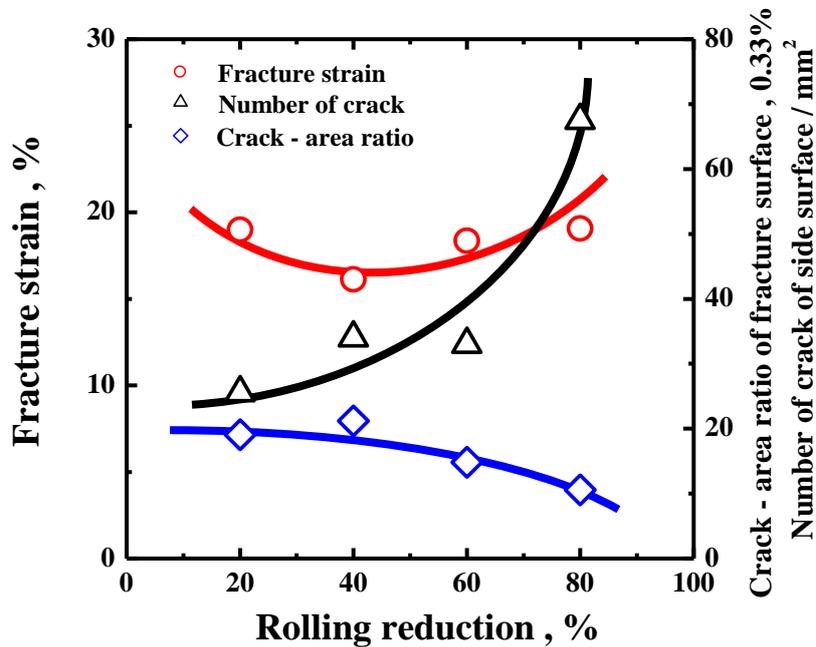
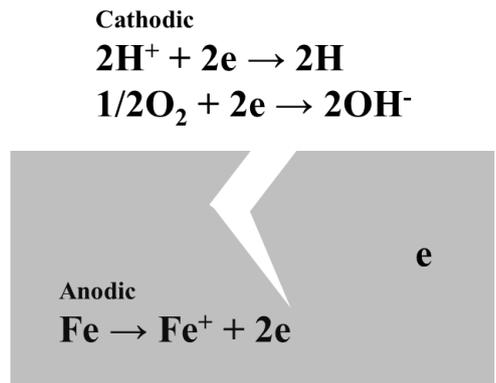
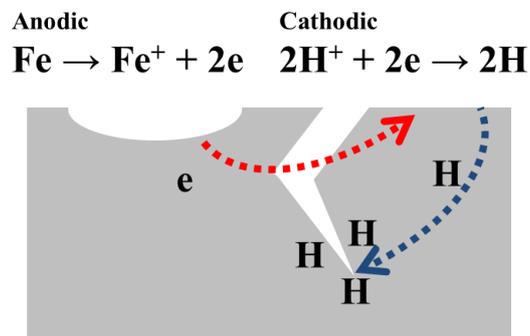


Fig. 3-37 Effect of rolling reduction on fracture strain, crack-area ratio and amount of cracks; 1 ppb DO .

SCC 現象を不働態皮膜破壊に注目して考えてみる。不働態皮膜を破壊させる要因としては塩化物イオンが代表的であるが、本研究で用いた水溶液は Cl^- のような明らかに不働態皮膜に有害なイオンは存在せず、また SCC 発生を促進すると報告されている SO_4^{2-} 濃度^(21~23)も低く抑えられている。そのため塩化物イオンによる孔食起点の SCC ではないことがわかる。したがって SCC の発生の原因となる不働態皮膜の破壊はすべりステップによる機械的な破壊と冷間加工によるひずみ導入により不働態皮膜に欠陥部ができたためと考えられる。応力腐食割れ機構^(24, 25)には活性経路腐食(APC : Active Pass Corrosion)機構と水素脆化(HE : Hydrogen Embrittlement)がある。いずれの機構も電気化学的な腐食反応が基となっておりアノード反応とカソード反応で進んでいく。Fig. 3-38 に APC 機構および HE 機構の模式図を示す。APC 機構は割れ先端がアノード溶解し、割れが進展するものである。一方、HE 機構はカソード反応で生じた水素が侵入し、割れ先端に拡散・濃化し、割れが進展するものである。どちらの機構も電気化学反応が高まるほど割れ感受性が増大する。



(a) APC process



(b) HE process

Fig. 3-38 Initiation and propagation mechanisms of stress corrosion cracking.

DO : 8ppm での SCC 試験中の腐食電位は約 110~160 mV で不働態域にあり、不働態皮膜の安定性は高いと考えられる。しかし不働態域に位置していても高電位であるため、不働態皮膜が損傷し、新生面が露出すると、その部分はアノード溶解が促進される。これは新生面がアノード、不働態皮膜がカソードとなり、新生面に対し不働態皮膜の面積が非常に大きいためである。しかし電位が不働態領域かつ溶存酸素が十分であると安定な不働態皮膜が生成し、すぐに再不働態化することで割れの進展には繋がらない。

DO : 1 ppb の場合は自然電位が約-220~-530 mV で、活性態域付近に位置するため、不働態皮膜は不安定で、新生面の露出頻度が多いが、電位が低いため新生面の溶解速度は速くないと考えられる。しかし SEM 画像から試料表面の広範囲に析出物が確認できる。これは全面溶解が起り、溶液中に溶解したイオンが水酸化物となり表面に析出したた

めである。また低 DO 環境中では SUS316L ステンレス鋼の不働態皮膜の成長速度が低下するとの報告もある²⁶⁾。したがって DO : 8ppm のときと比べて、不働態皮膜はかなり不安定であると言える。そのため、き裂が多く発生したと考えられる。DO : 1 ppb では、き裂の進展速度が加工度の増加にともない減少した。APC 機構で進展すると考えると電位が低いため進展速度が遅いことは妥当な結果である。また DO が低いためにカソード反応が抑制されアノード反応も抑制されることも進展速度を遅くする要因である。しかし APC 機構と溶存酸素の影響のみでは加工度の増加にともない進展速度が速くなる説明はできない。したがってき裂の進展は電気化学的な反応だけではなく機械的性質に影響されたと考えられる。すなわち、き裂は切り欠きでの応力集中による機械的進展と溶解・再不働態化による電気化学反応で進展していく。DO : 8ppm および 1ppb どちらも加工度の増加にともないき裂の数は増大している。これは加工度が高いほど転位やすべりステップの形成により表面欠陥が多くなり、その結果、表面に生成する不働態皮膜の欠陥も増大する。不働態皮膜の欠陥が多くなることで SCC の起点となる新生面の露出頻度が大きくなるためである。

破断ひずみは加工度の増加にともない低くなり、SCC の感受性の増加を示唆している。DO : 8 ppm、1 ppb いずれの場合でも、加工度が増加するとき裂の数は増加する。一方、き裂の進展速度は加工度の増加にともない DO : 8 ppm では増大し、DO : 1 ppb では減少している。升岡ら²⁷⁾は DO : 8ppm、288°C の環境でコンパクトテンション (CT : Compact Tension) 型の試験片を用いて応力腐食割れ試験を行い、き裂進展と加工硬化の関係を検討した。その結果、冷間加工度の増加に伴いき裂進展速度が増大することを報告しており今回の結果とも一致している。冷間加工を施すことで材料内部に転位が蓄積され、材料内部に在留応力が残る。そのためき裂が発生すると、き裂の先端部では応力集中が起きる。環境内には溶存酸素が十分に存在するため、き裂の先端部で応力集中とアノード溶解、材料表面上の不働態皮膜ではカソード反応が起きる。このため、DO : 8ppm の環境では冷間加工度の増加にともない進展速度が増大する。以上のことから DO : 8 ppm と DO : 1 ppb において冷間加工度と SCC 感受性の関係は異なっていることが示唆された。

3.4.1.2 SUS316 ステンレス鋼の SCC 感受性に及ぼす鋭敏化処理及び低炭素化による影響

3.4.1.1 で示したように、加工によって SCC 挙動は変化し、特に DO : 8 ppm のとき、

80 %CW 材が最も高い SCC 感受性を示した。そこで 80 %CW 材について、316, 316L 及び 316 鋭敏化処理材の挙動の違いについて検討した。

まず, SUS316-80% CW と同試料の鋭敏化処理材を比較する。一般に鋭敏化処理を行うと粒界に Cr 炭化物が生成するため、粒界近傍で Cr が欠乏し安定な不働態皮膜が形成されない。そのため粒界を起点としてき裂が発生するため SCC 感受性が増加すると報告されている⁽²⁸⁻³⁰⁾。しかし鋭敏化処理材の方に破断ひずみの増加が認められた。これは鋭敏化処理の温度が 650 °C と Fe の再結晶温度(400 °C)⁽³¹⁾よりも高いために、回復・再結晶が起こったためと考えられる。またこの現象は鋭敏化処理材の最大応力の方が低下していることも説明できる。Fig. 3-14 によると鋭敏化処理材の側面に見られたき裂は蛇行していた。これは上記の回復・再結晶により結晶粒が粗大化したこと及び鋭敏化処理によって粒界の不働態皮膜が不安定になったため粒界に沿ってき裂が蛇行していたと考えられる。破断面の観察からリバーパターンが見られたため材料内部では粒内割れであり、材料表面で発生した IGSCC が内部へ進展するにともない TGSCC に変化したと考えられる。

3.5 結言

20～80%の冷間加工したSUS316Lステンレス鋼の 288 °C の高温高圧水溶液中での応力腐食割れ挙動を低ひずみ速度試験法(SSRT)により検討した結果、以下のことがわかった。

1. DO : 8ppm の希薄水溶液中では加工度が大きくなるに伴い SCC 破断伸びは単調に小さくなる。このとき、表面に生成するき裂数、ならびにき裂進展速度はともに加工度とともに大きくなっている。
2. DO : 1ppb の希薄水溶液中では加工度の増加にともなって、表面に生成するき裂数は増加し、き裂進展速度は低下した。その結果、SCC 破断伸びは加工度 40%のときに最小となった。

3.6 参考文献

- (1) L. F. Lin, G. Cragnolino, Z. Szklarska-Smialowska, D. D. Macdonald, *Corrosion* 37 (1981) 616.
- (2) A. Gregory, D. D. Macdonald, *Corrosion* 40 (1984) 474.
- (3) P. L. Anderson, *Corrosion* 42 (1986) 169.
- (4) K. Mummert, F. Schneider, Proc. 13th International Corrosion Congress 4 (1996) 90.
- (5) X. Y. Zhou, J. Congleton, A. Bahraloom, *Corrosion* 54 (1998) 898.
- (6) N. Saito, Y. Tsuchiya, F. Kano, N. Tanaka, *Corrosion* 56 (2000) 57.
- (7) 鈴木俊一, 高守謙郎, 熊谷克彦ら, *圧力技術* 42 (2004) 188.
- (8) 加藤正仁, 鳥阪泰憲, *鉄と鋼* 91 (2005) 694.
- (9) 三浦靖史, 加古謙司, 佐藤勝, 鈴木賢治, *電力中央研究所報告* Q11008
- (10) 馬淵勝美, 酒井政則, 大中紀之, *材料と環境* 42 (1994) 2.
- (11) Y. J. Kim, *Corrosion* 55 (1999) 456.
- (12) 柴田俊夫, 春名匠, *材料と環境* 41 (1992) 809.
- (13) 菅原英夫, *金属表面技術* 31 (1980) 445.
- (14) P. Andresen, M. M. Morra, *J. Nucl. Mater.* 383 (2008) 97.
- (15) 村田雅人, 向井喜彦, *日本金属学会誌* 44 (1980) 713.
- (16) 須藤亮, 伊藤幹郎, 矢島正美, *防食技術* 39 (1990) 669.
- (17) G. E. Lucas, *J. Nucl. Mater.* 206 (1993) 287.
- (18) E. Kikuchi, J. Kuniya, M. Yamamoto, A. Sudo, S. Suzuki, M. Kitamura, *Corrosion* 53 (1997) 306.
- (19) N. Totsuka, Z. Szklarska-Smialowska, *Corrosion* 44 (1988) 124.
- (20) 鈴木孝和, 米山夏樹, 吉沢廣喜, 村上晃一, 中山元, *日本金属学会誌* 68 (2004) 50.
- (21) 柴田俊夫, 春名匠, 藤本慎司, 中根慎介, *鉄と鋼* 77 (1991) 1512.
- (22) S. Zhang, T. Shibata, T. Haruna, *Corrosion Science* 42 (2000) 1071.
- (23) 柴田俊夫, 春名匠, 藤本慎司, 張勝寒, *日本原子力研究所 JAERI-Tech* (2000).
- (24) B. F. Brown, *Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking*, NACE (1969) 398.
- (25) R. Parkins, *Corrosion Science* 20 (1980) 147.
- (26) T. Miyazawa, T. Terachi, S. Uchida, T. Satoh, T. Tsukada, Y. Satoh, Y. Wada, H. Hosokawa, *J. Nucl. Sci. Technol.* 43 (2006) 884.
- (27) 升岡正, 黛正己, 新井拓, 谷純一, *材料と環境* 56 (2007) 93.
- (28) J. M. Cookson, G. S. Was, P. L. Andresen, *Corrosion* 54 (1998) 299.

- (29) 小若正倫, 長野博夫, 工藤たけ夫, 防食技術 28 (1979) 631.
- (30) G. Herbsleb, *Corrosion Science* 20 (1980) 243.
- (31) 村上陽太郎, 亀井清, 山根壽己, 長村光造, 金属材料学 (1994) 6.

第4章 SUS316LN ステンレス鋼の高温高圧水溶液中での 応力腐食割れの発生位置の結晶組織学的解析

4.1 緒言

塑性ひずみは金属材料の内部に転位などの欠陥を発生させ、材料の硬さや降伏応力などの力学的特性の変化をもたらす。国内においても90年代後半から加工を施し材料の特性を高める研究が行われている。スーパーメタルプロジェクト⁽¹⁻³⁾や超鉄鋼プロジェクト(STX-21)^(4,7)では鉄鋼材料やアルミニウム合金の結晶粒を超微細化あるいはアモルファス化することにより材料強度を飛躍的に向上させる基盤技術を確立した。強ひずみ加工法(SPD : Severe Plastic Deformation)は様々な手法があり、代表的な方法として繰り返し重ね圧延 (ARB : Accumulative Roll Bonding)法⁽⁸⁾、HPT (High Pressure Torsion)法⁽⁹⁾、ECAP (Equal-Channel Angular Pressing)⁽¹⁰⁾法、摩擦攪拌接合 (FSW : Friction Stir Welding)⁽¹¹⁾⁽¹²⁾法などがある。しかし強ひずみ加工法を用いた材料の力学特性向上についての報告は多くあるが、耐食性に関しては少なく強加工によって微細化した結晶粒が及ぼす影響については不明な点が多く存在する。例えば粒界腐食と塑性加工の関係では、粒界腐食感受性が塑性加工により低減される⁽¹³⁾という報告と加速される⁽¹⁴⁾という報告に大別される。一方、ステンレス鋼やニッケル基合金の応力腐食割れ感受性は塑性ひずみによって大きくなるのが指摘されている。これは1990年後半に世界各国で発生したBWRにおけるステンレス鋼の応力腐食割れ事例から得られた知見であるがその原因については明らかではない。しかしプラントなどの構造物では溶接、表面加工や成形加工などで材料表面および内部に塑性ひずみが導入されているため、応力腐食割れが発生する可能性は十分にあると言える。

応力腐食割れの研究の多くは機械的観点からの割れの進展についてであり、発生に関しては少ない。応力腐食割れは微小なき裂の発生・成長による局所破壊現象であることから、応力腐食割れ機構を解明するためには割れの進展だけではなく、割れ発生の優先部位を特定することは重要である。TGSCCは結晶粒内、IGSCCは結晶粒界が発生部位になるため、優先部位の特定には結晶学的な検討が必要である。金属の結晶解析手法に電子線後方散乱回折(EBSD : Electron Backscatter Diffraction)⁽¹⁵⁾がある。EBSDは材料表面に電子ビームを照射し、材料内部を拡散・回折し表面から放出された反射電子回折模様を検出し、材料の結晶方位、結晶構造、粒径や歪み分布に関する情報を得る方法である。EBSD装置を用いれば材料表面のミリメートルオーダーの領域の方位分布を得ることが可能であるため近年、数多くの研究に使用されている⁽¹⁶⁻²³⁾。

本章ではオーステナイト系低炭素ステンレス鋼に高温高圧水溶液中で低ひずみ速度試験(SSRT : Slow Strain Rate Test)を行い応力腐食割れを発生させ、EBSDを用いて割れ発

生と結晶組織、さらに応力との関係を解析し、腐食挙動とミクロな結晶学的な観点からの評価を行った。

4.2 実験方法

4.2.1 試験片作製

供試材に冷間加工(圧下率：20%)を施した低炭素ステンレス鋼 SUS316LN を用いた。これを放電加工機にて切り出し、平板型引張り試験片に加工した。表 4-1 に供試材の化学組成、Fig. 4-1 に試験片の形状を示す。試験前処理として SiC 紙で#1200 まで湿式研磨し、ダイヤモンドペースト、コロイダルシリカで鏡面に研磨した。

Table 4-1 Chemical composition of the material employed in the present chapter

	C	Si	Mn	Cu	Ni	Cr	Mo	P	S	N	Fe
Type316LN	0.009	0.39	1.4	0.26	11.61	17.44	2.04	0.0026	0.0003	0.102	Bal.

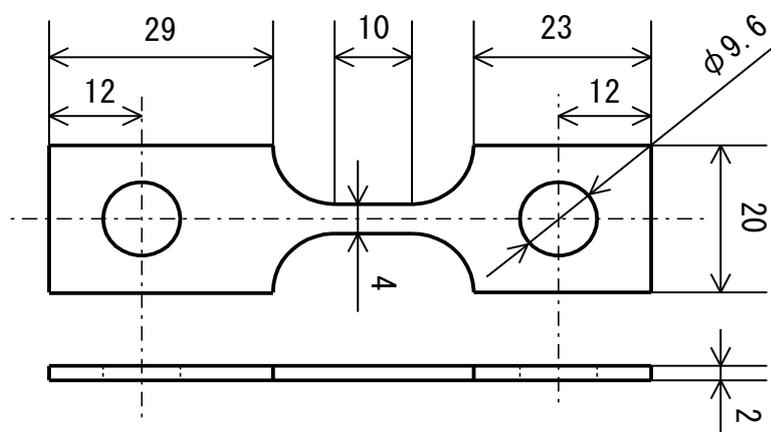


Fig.4-1 Schematic illustration of the flat tensile specimen for SSRT.

4.2.2 応力腐食割れ試験

SSRT 試験は溶液循環装置付きの SSRT 試験機を用いて平板型引張り試験片をひずみ速度 $5 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ で伸びが 20 %に達するまで行なった。試験環境は温度を 288 °C、圧力を 7.85~8.33 MPa とし、溶液は溶存酸素濃度を 8 ppm に制御した $10^{-4} \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ を用いた。Fig. 4-2 に SSRT 試験機の外観写真、Fig. 4-3 に SSRT 試験機の概略図を示す。



Fig. 4-2 Photos of the slow strain rate testing device with autoclave unit used for SCC test in this work.

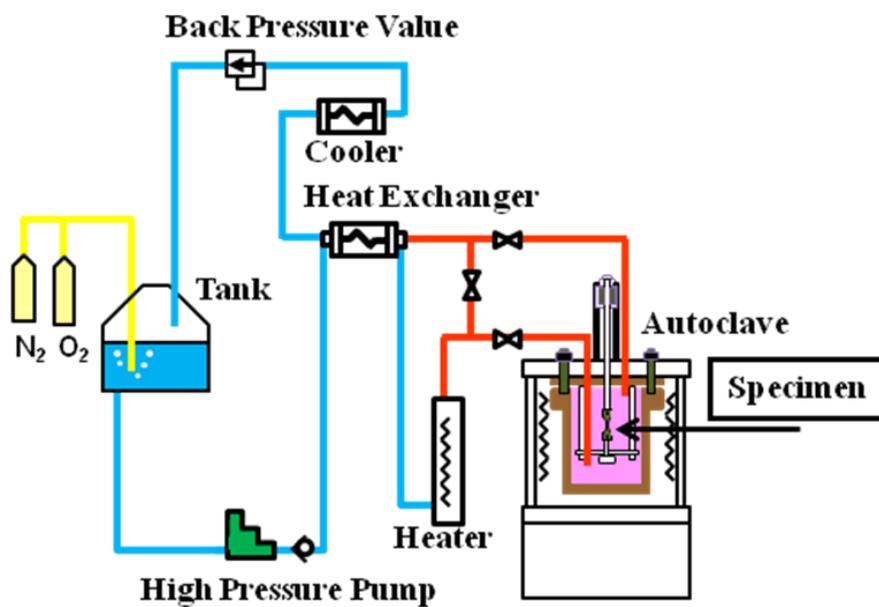


Fig. 4-3 Schematic illustration of the slow strain rate testing in BWR environment.

4.2.3 電子線後方散乱回折

SSRT 試験後、引張り試験片よりマイクロカッターによりゲージ部のみを切り出した。ゲージ部を走査型電子顕微鏡(以下 SEM : Scanning Electron Microscope, FE-SEM, JEOL JSM-7001F)にて表面観察し、発生したき裂周辺の領域に対しておよび EBSD 測定を行ない、得られたデータよりき裂発生部位と結晶学的方位との関係を検討した。SSRT 試験後の試料表面には酸化被膜が生成しているため Ar⁺スパッタにて酸化被膜を除去した後 EBSD 測定を行なった。

4.3 結果

4.3.1 SCC 試験

4.3.1.1 電子線後方散乱回折(EBSD)

SSRT 試験の応力-ひずみ曲線を Fig. 4-4 に示す。本実験は試験片の伸びが 20%に達するまで行った。実験終了時、試験片は塑性域であることがわかった。SSRT 試験後のゲージ部の SEM 観察を行った結果、すべり線の存在が確認できた。SSRT 試験後のゲージ部における表面観察 SEM 像およびそれぞれの領域について得られた EBSD 測定結果を Fig. 4-5 に示す。これらの EBSD 測定結果は圧延 (ND) 面に対して得ており、図の RD 方向を引張り方向と一致させて表示している。図中の RD 方向, TD 方向はそれぞれ SSRT 試験に引張り方向, 板幅方向に対応している。Image quality (IQ 値) は、パターン

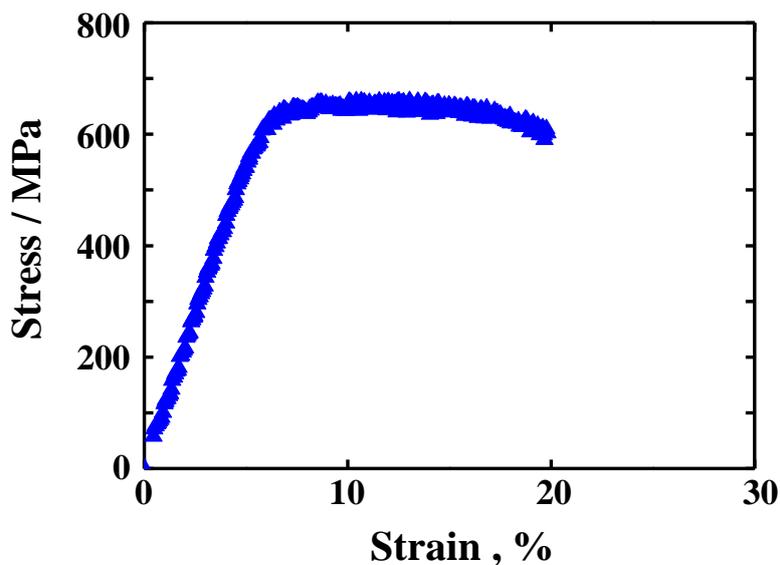
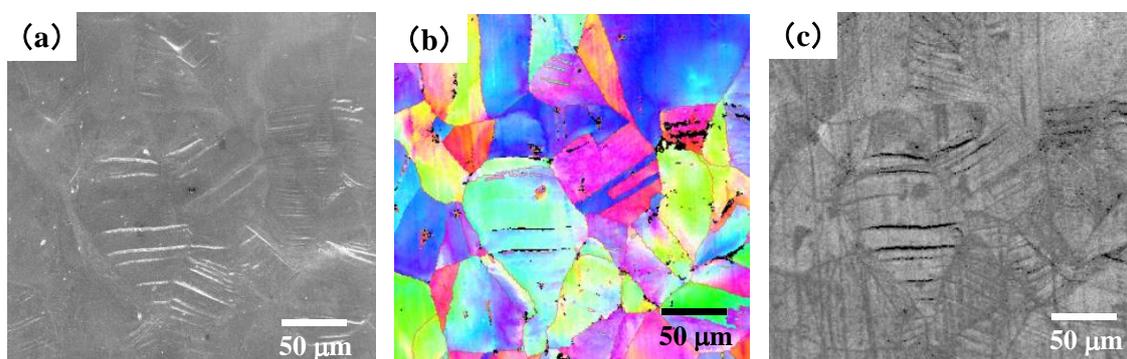


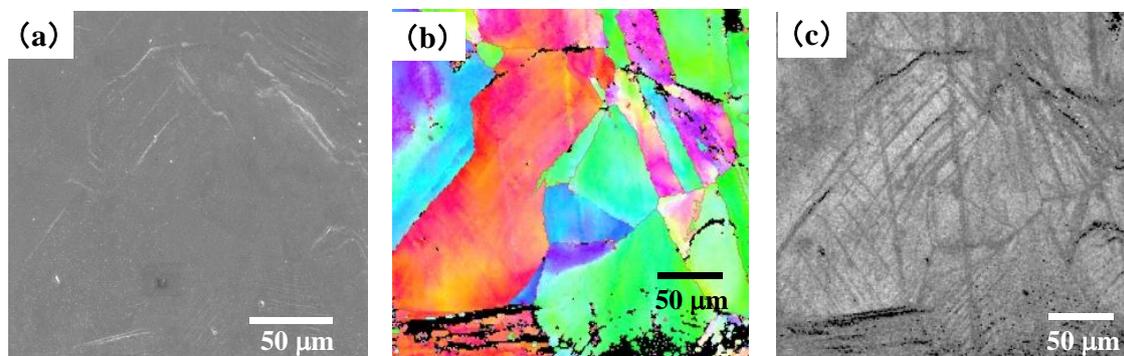
Fig. 4-4 Strain-stress curves of the Type 316LN Stainless Steel.

の鮮明さを表した値で、マップ上で明るいほど表面付近の結晶格子の規則性が高いことを意味している。IQ 値が低下する要因としては、試料表面の研磨傷や、加工等によるひずみが多いことなどが挙げられる。Inverse pole Figure (IPF) は、測定した面に対して (Fig は ND 面に垂直), 結晶面の法線方位を逆曲点図で色付けして表示した図である。例えば、図中で青色の部分には表面が (111) 面の結晶粒であることを示している。Grain boundary は、隣り合うピクセル同士の結晶方位差が 15° 以上である場合に結晶粒界があると認識して表示させている。Unique grain color は grain boundary map で指定された粒界の傾角条件に基づいた結晶粒分布を表すマップである。色自体に意味は無く、結晶粒を識別するためだけに使用されている。次に SEM 観察で確認できたき裂の発生位置を赤線で Fig. 4-6 に示す。この図より、粒内にあるすべり線から発生したき裂だけでなく、粒界に発生したき裂も存在することが分かった。き裂の組織学的特徴を調べるために、粒内に発生したき裂に対しては結晶方位、粒界き裂に関しては、き裂を発生した隣り合う結晶粒の方位差の解析を行った。以下、EBSD 解析で得られた結果を述べる。

1



2



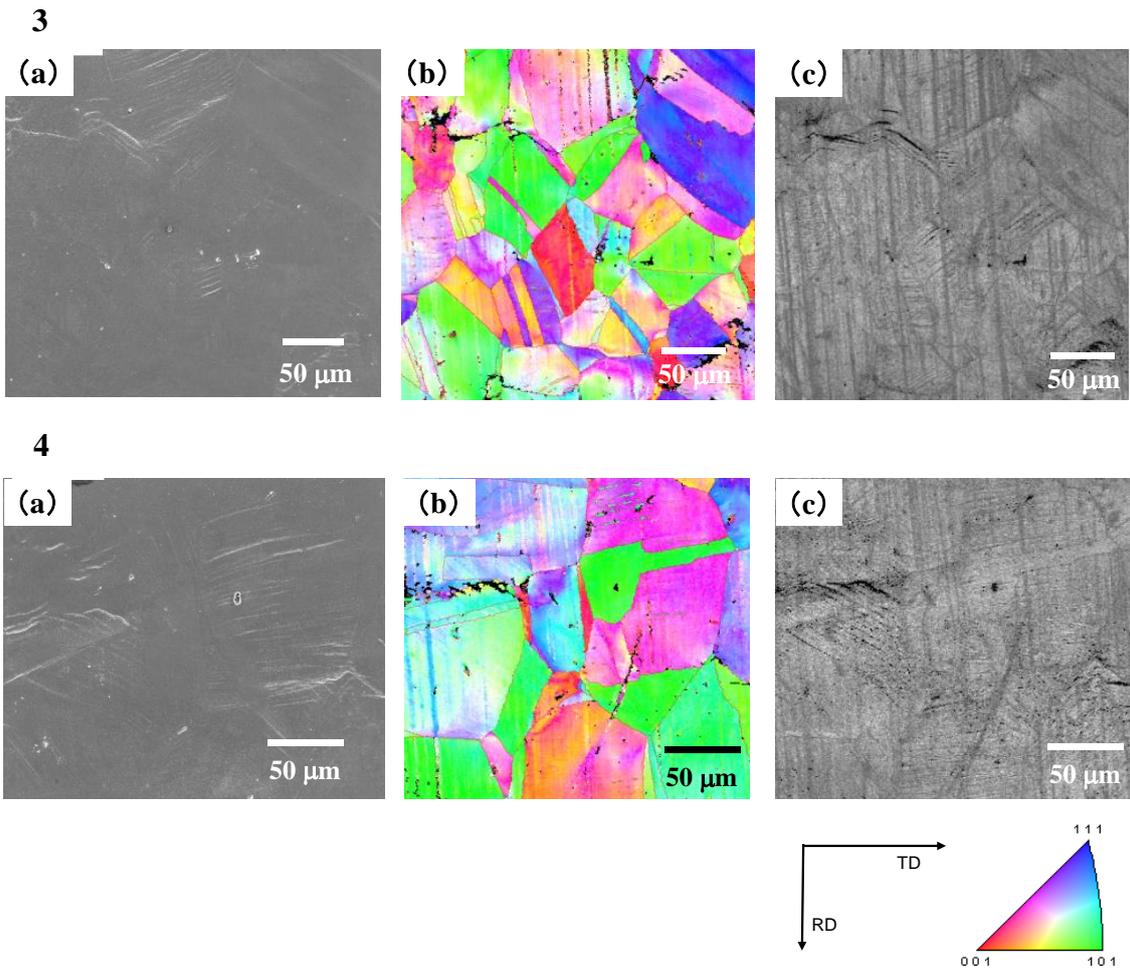
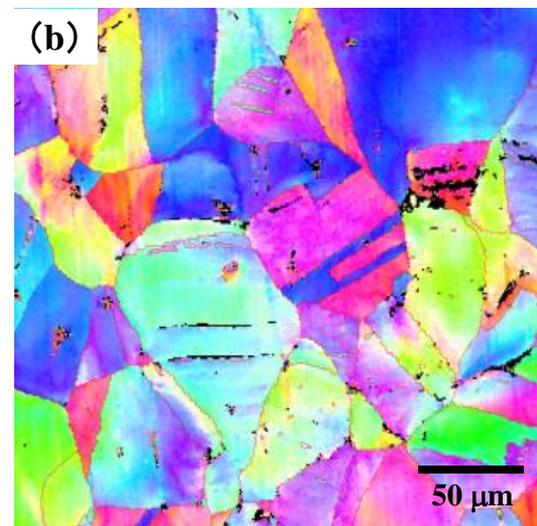
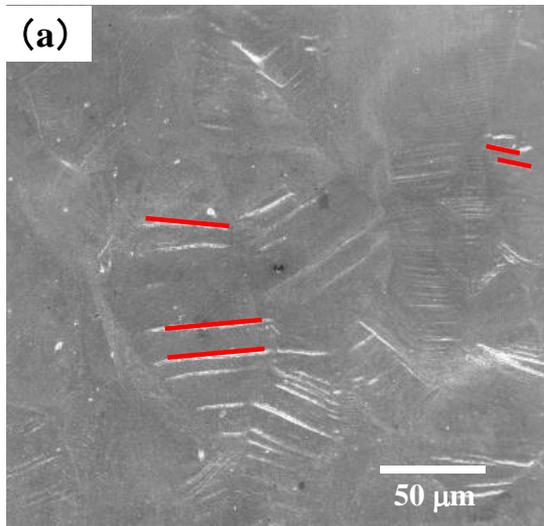
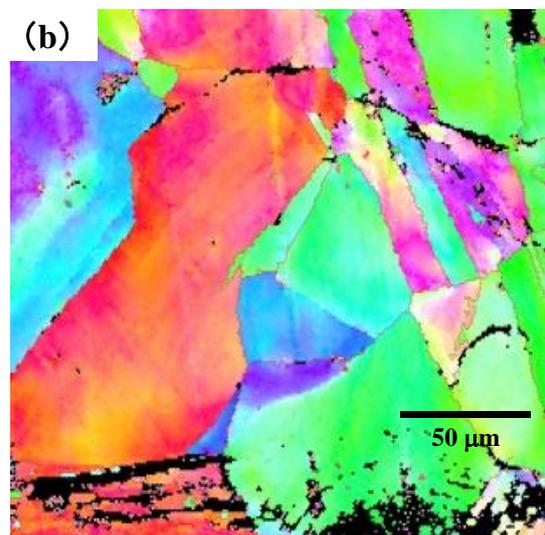
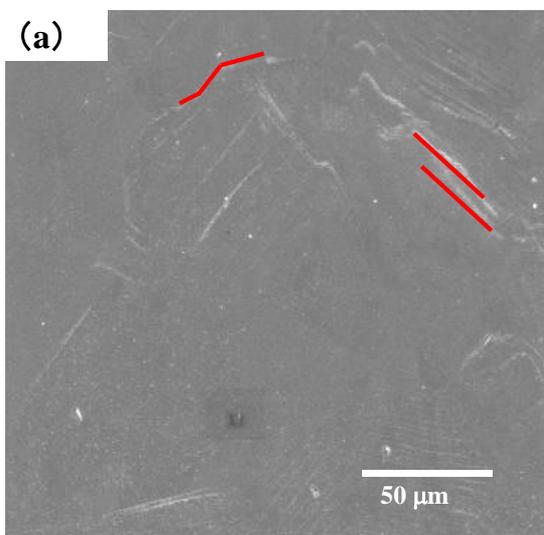


Fig. 4-5 SEM image of a sample surface after SSRT and corresponding IPF map and IQ map obtained by EBSD analysis. (a) SEM image (b) IPF map (c) IQ map

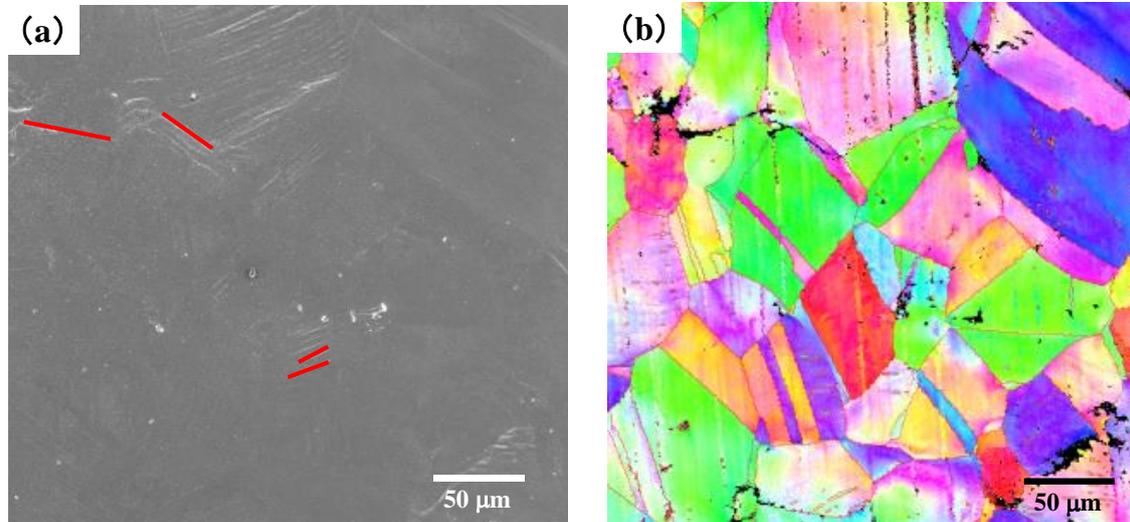
1



2



3



4

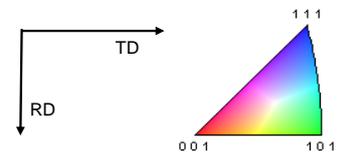
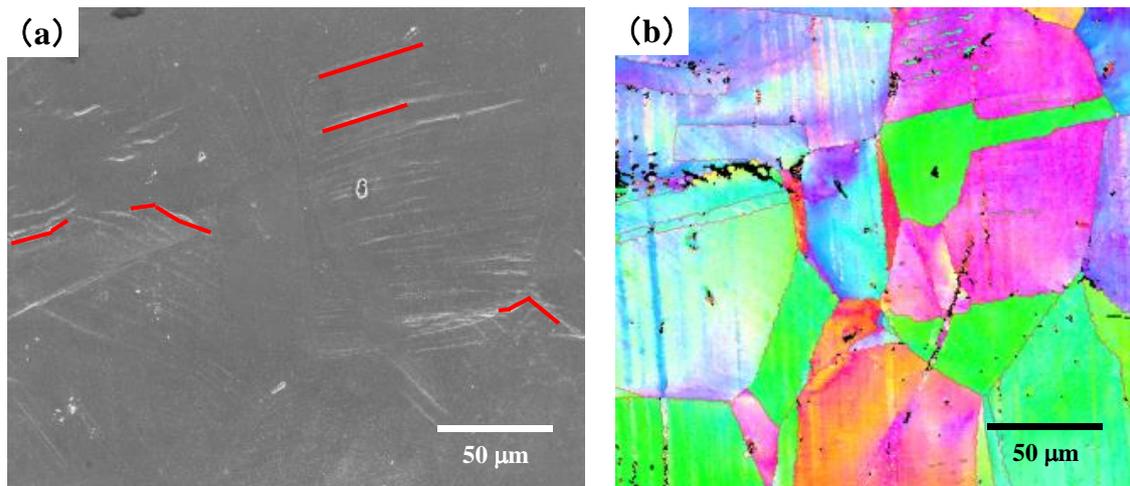


Fig. 4-6 SEM image of a sample surface after SSRT and corresponding IPF map obtained by EBSD analysis. Red line indicates crack by surface observation. (a) SEM image (b) IPF map

4.3.1.2 結晶方位を用いた粒内割れ解析

EBSD 分析より得られた IPF map から SCC 発生の有無にかかわらず、観察した全結晶粒について結晶方位の解析を行った。Fig. 4-7 に面心立方格子 (fcc : face centered cubic) のすべり系を示す。fcc 金属のすべり面は{111}面、すべり方向は[110]、[011]、[101]である。また(111)面を含む同等な面が 4 種類あり、各すべり面に対して 3 種のすべり方向が存在するため、すべり系の数は 12 となる。Fig. 4-8 に分解せん断応力の模式図を示す。すべり変形は外力により生じる応力成分で、すべり方向のせん断応力 τ が最大となるすべり系で、その最大値と材料固有の臨界せん断応力 τ_c が等しくなる時に発生する。Fig. 4-8 における丸棒の断面積を A、引張り応力を P とするとき、引張り軸とすべり面の法線となす角 ϕ と引張り軸とすべり方向との間の角を θ とすれば、(4-1) 式が成立する。

$$\tau = \frac{P}{A} \cos \phi \cos \theta = \tau_c \quad (4-1)$$

$\cos \phi \cos \theta$ を Schmid 因子という。本研究で使用した低炭素ステンレス鋼 SUS316LN は fcc 金属であるためすべり面は{111}面であり、すべり方向は[110]、[011]、[101]である。 $\phi = \theta = 45^\circ$ のとき、Schmid 因子は最大値 0.5 になり、分解せん断応力も最大値となる。

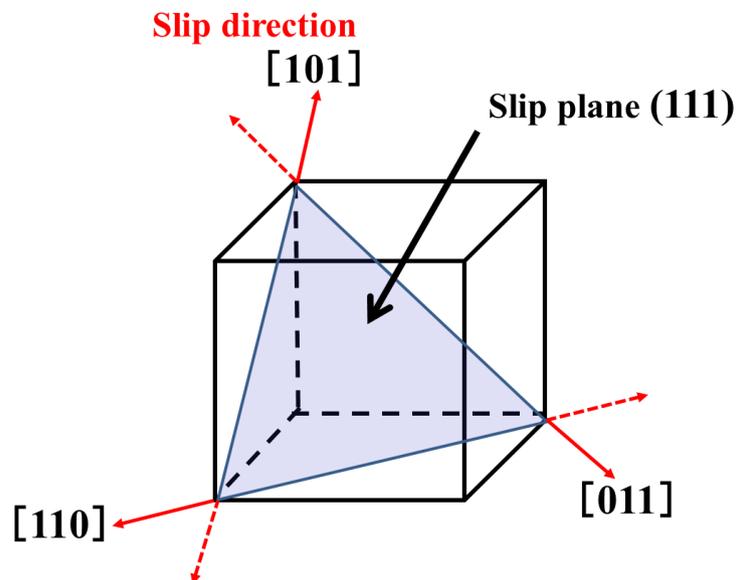


Fig. 4-7 A slip plane and slip directions of face centered cubic lattice.

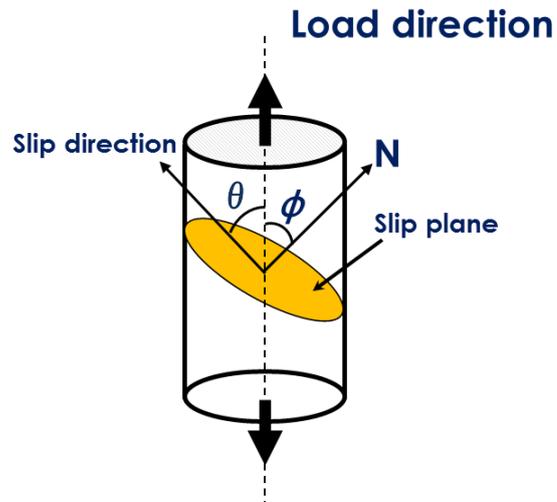


Fig. 4-8 Schematic illustration of the relationship between a stress axis and slip direction in a crystal.

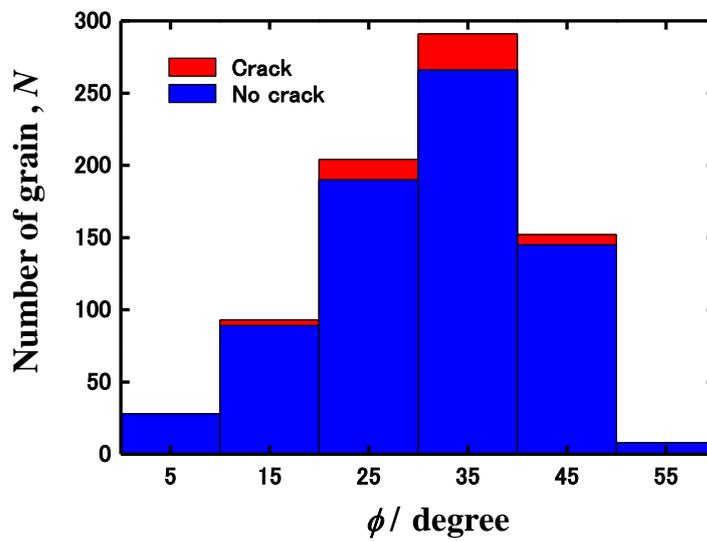


Fig. 4-9 Number of grain boundary for each ϕ .

まず、すべり面と応力軸との関係について検討する。観察した領域内の全結晶数と各結晶の ϕ を Fig. 4-9 に示す。粒内割れが確認できなかった結晶の総数を青、粒内割れが確認できた結晶の総数を赤で示した。Fig. 4-10 に、各 ϕ 範囲で粒内割れが発生した結晶数をその範囲の結晶総数で割った粒内割れ発生確率を示す。Fig. 4-10 より粒内割れ発生確率は30~40°で最も高くなった。Fig. 4-11 に IPF map から得られた各結晶粒の面積と ϕ の関係を割れが発生した結晶を赤、割れが確認できない結晶を青で示す。IPF map の端に存在する結晶に関しては面積が確定できないため除外した。Fig. 4-11 より観察領域内において結晶粒の面積は4000 μm^2 以下が多いことがわかった。Fig. 4-12 に結晶粒の面積に対する粒内割れ発生頻度を示す。結晶面積が大きくなるにともない粒内割れ発生確率が高くなっていることがわかった。

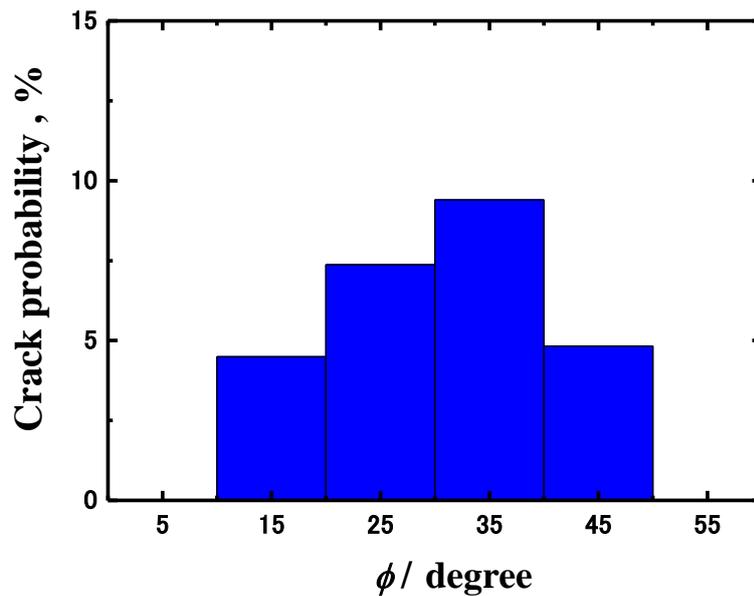


Fig. 4-10 Crack probability distribution against the angle between the normal to the slip plane and the applied stress direction, ϕ .

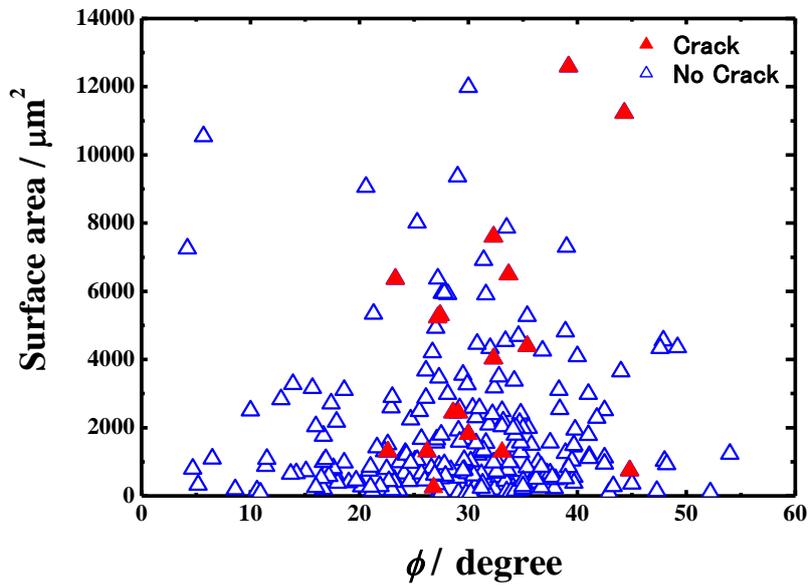


Fig. 4-11 Relationship between the surface area of each grain and corresponding ϕ value.

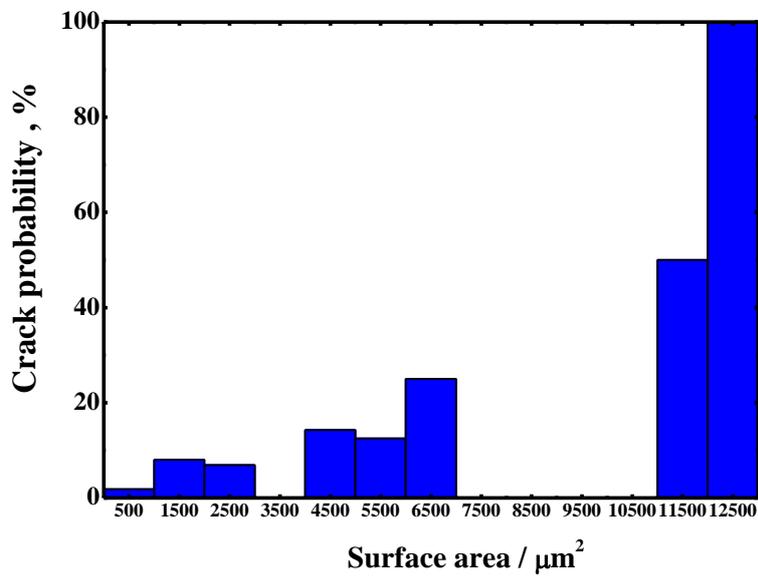


Fig. 4-12 Crack probability distribution within a grain against its surface area.

次にき裂と応力軸との関係について検討する。試料表面に発生した粒内割れと応力軸との角度を Crack angle と定義し、Fig. 4-13 に Crack angle の概念図を示す。発生した粒内割れを Crack angle で整理した分布を Fig. 4-14 に示す。この図より粒内割れは応力軸に対して 30°以上の角度で発生していることがわかった。特に応力軸に対して 60~90°の角度を有する割れが多く発生していた。Fig. 4-15 に ϕ と Crack angle の関係を示す。発生した粒内割れに ϕ と Crack angle との相関は見られなかった。発生した割れの長さ分布を求め、Fig. 4-14 で示した Crack angle 分布に重ねて Fig. 4-16 に示す。この図より Crack angle が 60~90°で発生した割れの長さは 40 μ m 以下が多数であった。

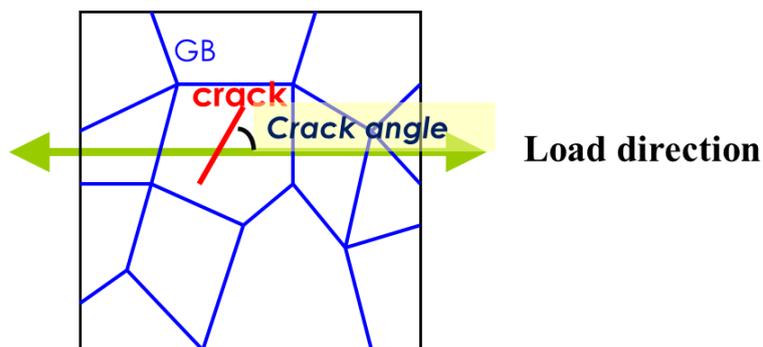


Fig. 4-13 Definition of the crack angle.

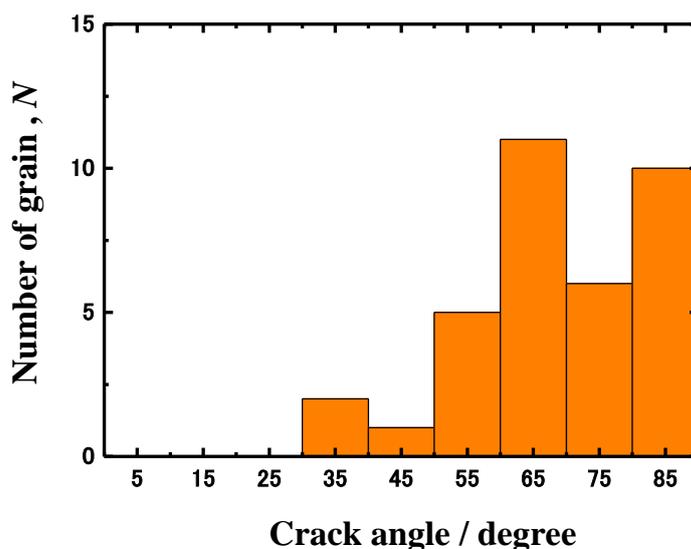


Fig. 4-14 Distribution of the crack angle on the Type316LN stainless steel subjected to TGSCC.

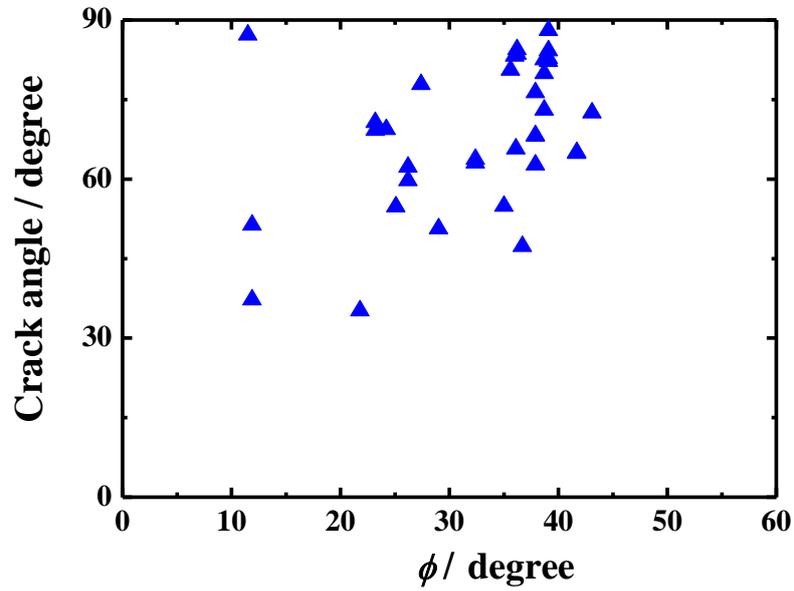


Fig. 4-15 Relationship between the ϕ value and the crack angle.

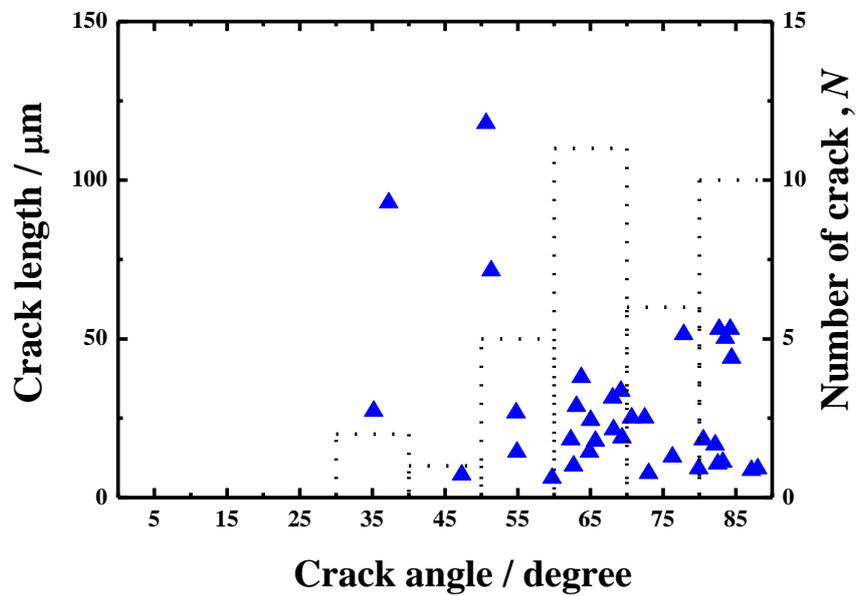


Fig. 4-16 Crack length distribution with respect to the crack angle shown in Fig. 4-14

4.3.1.3 結晶方位差を用いた粒界割れ解析

結晶と結晶の界面である結晶粒界に発生した粒界割れを隣あう結晶の方位差から解析を行った。Fig. 4-17 に粒界割れの模式図を示す。Fig. 4-18 に IPF map から得られた全結晶粒界の方位差と総数を示す。結晶方位差が 50~60°の粒界で対応粒界を緑で表示した。Fig. 4-18 より結晶方位差が 40~50°の粒界が多く存在していることがわかった。割れが発生した粒界の総数を全粒界数で割ることで粒界割れの発生分布を求めた。Fig. 4-19 に結晶方位差と粒界割れ発生確率の関係を示す。結晶方位差が高くなるにともない粒界割れ発生確率も高くなる傾向がわかった。粒界割れにおいても応力軸と割れとの Crack angle を求めた。Fig. 4-20 に Crack angle と粒界割れとの関係を示す。応力軸に対してどの角度でも粒界割れが発生していることがわかった。Fig. 4-21 に結晶方位差と Crack angle の関係を示す。結晶方位差が 40~50°において粒界割れの Crack angle は全角度に分布していた。Fig. 4-22 に結晶方位差と粒界割れ長さの関係を示す。発生した割れの多くは 40 μm 以下の短い割れであったが割れ発生分布の高い結晶方位差が 40~50°において 80 μm まで進展した割れも確認できた。Fig. 4-23 に Crack angle と粒界割れ長さの関係を示す。Crack angle が 30~40°の範囲において最も割れが多く確認できたが、短い割れが多数であった。80 μm に進展した割れは Crack angle が 50~60°であった。

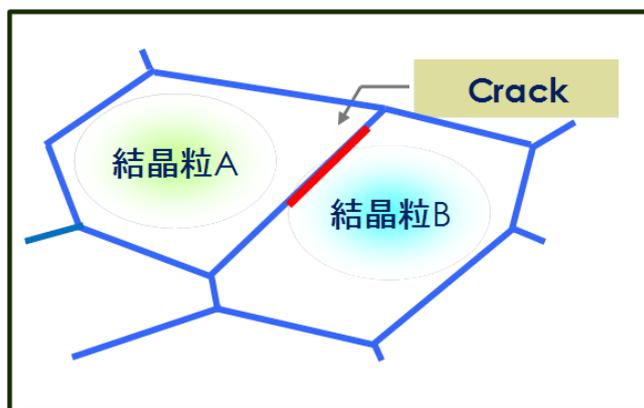


Fig. 4-17 Schematic illustration of inter granular stress corrosion cracking (IG-SCC).

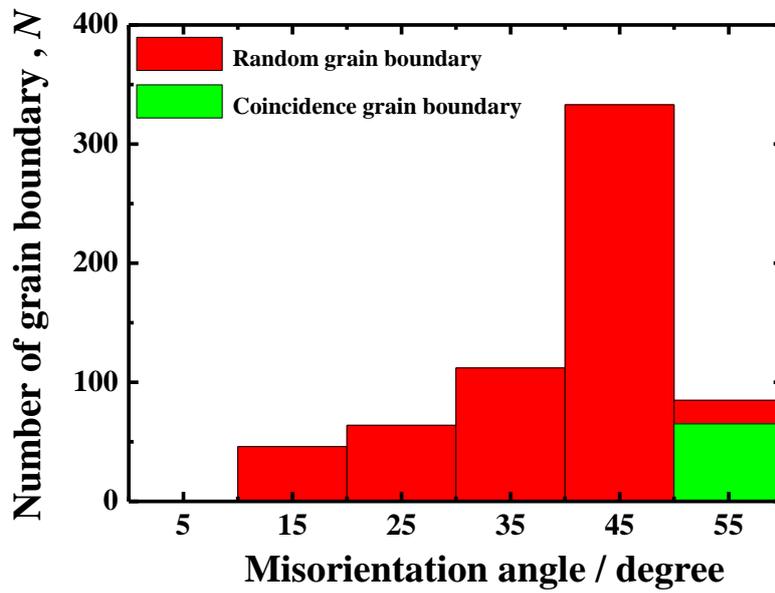


Fig. 4-18 Histogram of misorientation angle of grain boundaries on the Type 316LN stainless steel.

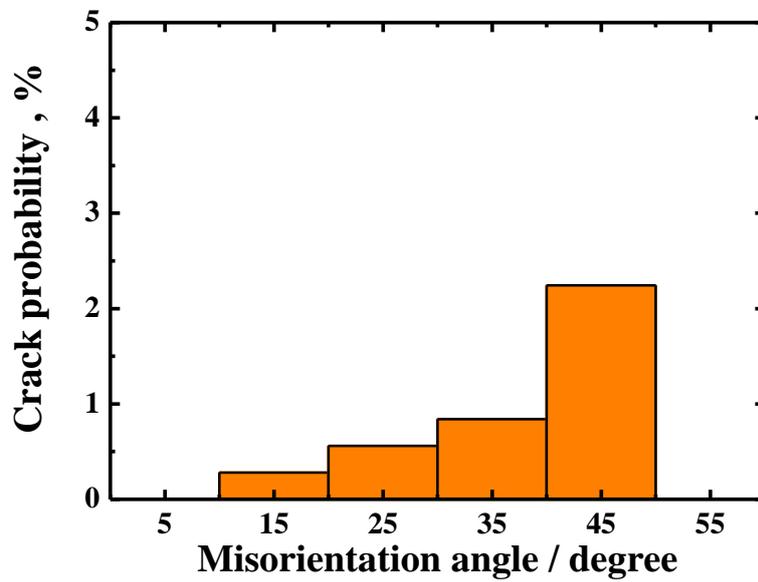


Fig. 4-19 Crack probability for IGSCC on the Type 316LN stainless steel with respect to misorientation angle.

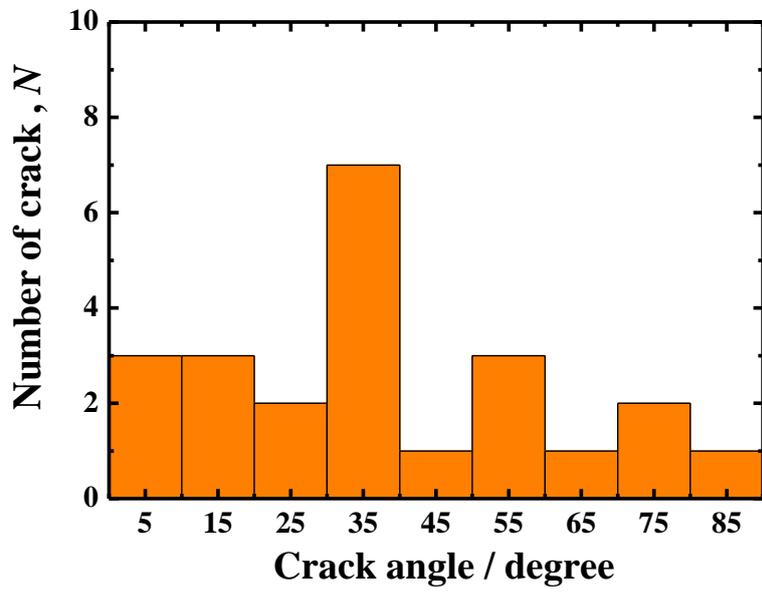


Fig. 4-20 Histogram of crack angle obtained for IGSCC.

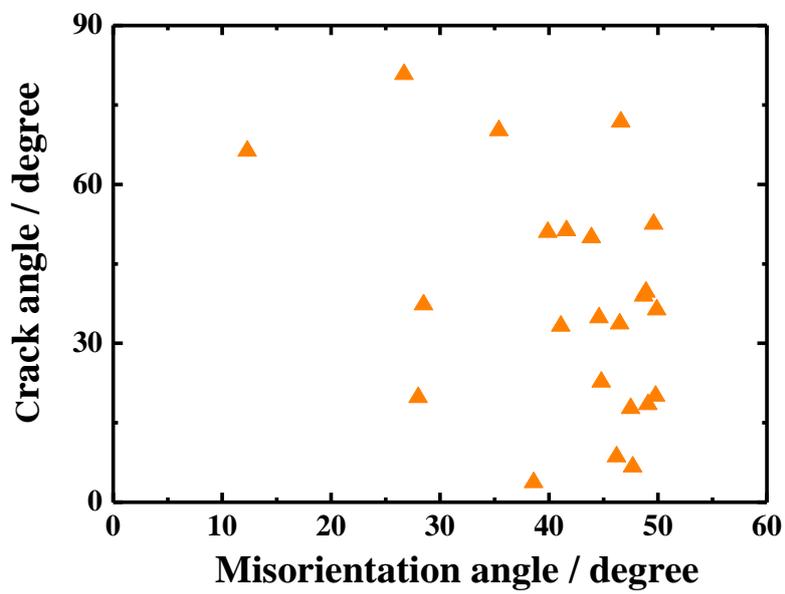


Fig. 4-21 Relationship between the crack angle and the misorientation angle.

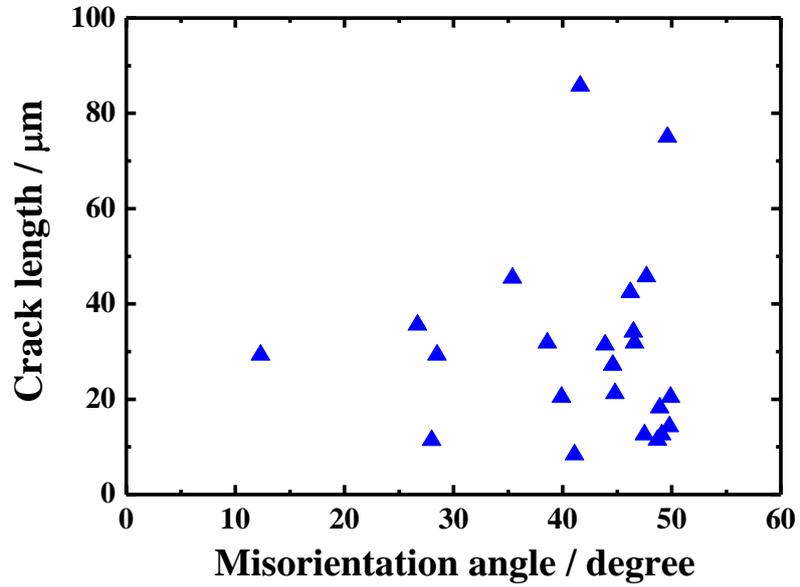


Fig. 4-22 Relationship between the crack length and the misorientaion angle.

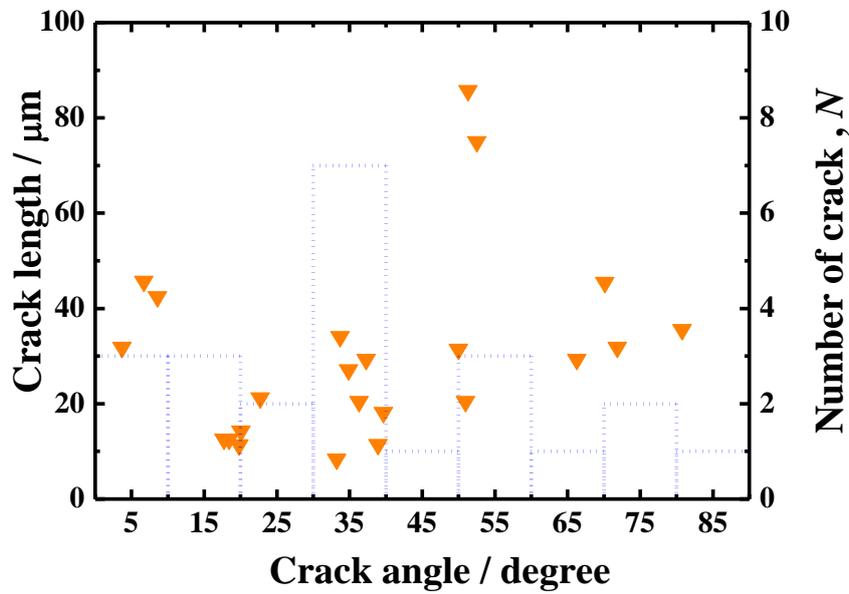


Fig. 4-23 Crack length distribution with respect to the crack angle shown in Fig. 4-20.

4.4 考察

4.4.1 粒内応力腐食割れにおける結晶方位解析

まず粒内応力腐食割れと結晶方位の関係について考察を行う。Fig. 4-9 より ϕ が 20~50°の結晶が多く存在していることがわかる。 ϕ は引張り軸とすべり面の法線からなる角度である。本研究で使用した低炭素ステンレス鋼 SUS316LN は fcc 金属であるためすべり面は{111}面になる。 ϕ が 20~50°の結晶が多いことから試料表面(ND 方向)には(001)面および(101)面に近い面が優先的に配向していると考えられる。IPF map より(101)面が ND 方向に多く確認できることと一致する。SEM 像および IPF map から結晶粒内にすべり線が確認でき、すべり面の一部が開口して粒内応力腐食割れの起点となっている。金属のすべり系の活性度の指標として用いられる Schmid 因子は応力軸とすべり方向およびすべり面法線が成す角度をそれぞれ θ 、 ϕ としたときの $\cos\theta$ と $\cos\phi$ の積であり、 $\theta=\phi=45^\circ$ のとき最大値の 0.5 になる。fcc 金属には 4 つの等価なすべり面と、それぞれに 3 つの等価なすべり方向があるので 12 個のすべり系が存在する。これらのうちで Schmid 因子が最も大きいすべり系が最初に活動する。Schmid 因子は応力場が単調な単結晶材での評価に適している。今回用いた試料は多結晶体であり、単結晶と異なり応力場が複雑になるため Schmid 因子は用いない。しかし今回は試料内部の結晶粒それぞれを単結晶と仮定し、EBSD で得た IPF map から各結晶粒の Schmid 因子が最大になるすべり面およびすべり方向を決定し、応力軸とすべり面法線が成す角度 ϕ を算出した。Fig. 4-10 より粒内割れ発生確率は ϕ が 30~40°の結晶粒で最も高くなっていることがわかる。すべりが最も起こりやすい結晶粒は ϕ が 45°である。 ϕ が 30~40°の結晶粒で粒内割れ発生確率が高いことから粒内割れの起点となる部位は表面に露出したすべり面であると考えられる。ところが ϕ が小さくても割れが確認できた。これは加工硬化によりすべりの活動が停止することや、変形にともない他のすべり系が活動をおこす多重すべりが原因であると考えられる。Fig. 4-11 に示すように $3000\mu\text{m}^2$ 以下の結晶粒が多いのは本研究で使用した材料が 20%冷間加工を施しているため、結晶粒が微細化されているためである。Fig. 4-12 から表面積が 2000~3000 および 7000~11000 μm^2 の結晶粒から割れは観測できなかったが、表面積が大きくなるにともない粒内割れの発生確率が高くなっている傾向が見られる。表面積が大きい結晶粒では応力が加わりすべりがおこった場合に表面に露出するすべり面が多くなる。すべりがおこり新生面が露出すると本研究で使用した低炭素ステンレス鋼 SUS316LN などの不働態金属は、直ちに再不働態化し表面に保護性の皮膜を生成する。しかし再不働態化せずに溶解反応が進み、応力集中が起こ

ると割れへと発生・進展していく。すべり面が粒内割れの要因の一つであるため表面積の増大にともない割れ発生確率が上昇したと考えられる。Fig. 4-14 より応力軸に対して60~90°の割れが多く確認できた。Schmid 因子が最大なすべり系は θ 、 ϕ が45°に近いすべり面であるため、そのすべり面は応力軸に対して角度を有している。そのため試料表面に現れるすべり面も応力軸に対して角度をもつ。Crack angle が高角度の割れが多いことから粒内割れの起点がすべり面であること示唆された。Fig. 4-24 に Fig. 4-15 上に結晶学・破壊力学的観点から最小応力で割れが発生する条件を赤で示した。粒内割れの多くは赤で示した最小応力で割れが発生する力学条件の近辺に分布していることがわかる。Fig. 4-16 より高 Crack angle の割れは長さが短いが発生数が多いことがわかっている。本研究では深さ方向への考察を行っていないが、粒内割れの発生優位な条件と進展条件は大きく異なる可能性が考えられる。Fig. 4-25 に粒内応力腐食割れの発生モデル図を示す。粒内応力腐食割れの発生は応力負荷によるすべり面の露出が大きな要因であると言える。

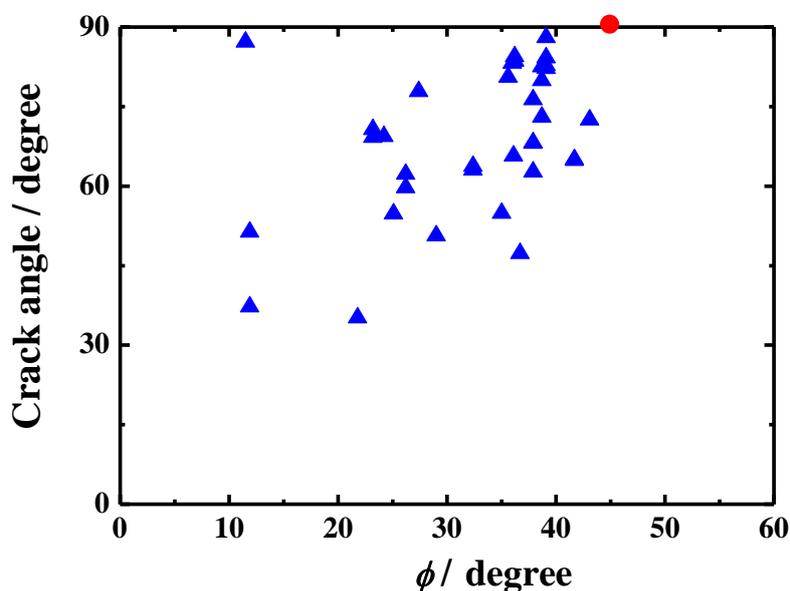


Fig. 4-24 Relationship between the ϕ value and the crack angle. The red mark indicates the condition where a crack crystallographically as well as fracture-mechanically initiates at a minimum stress.

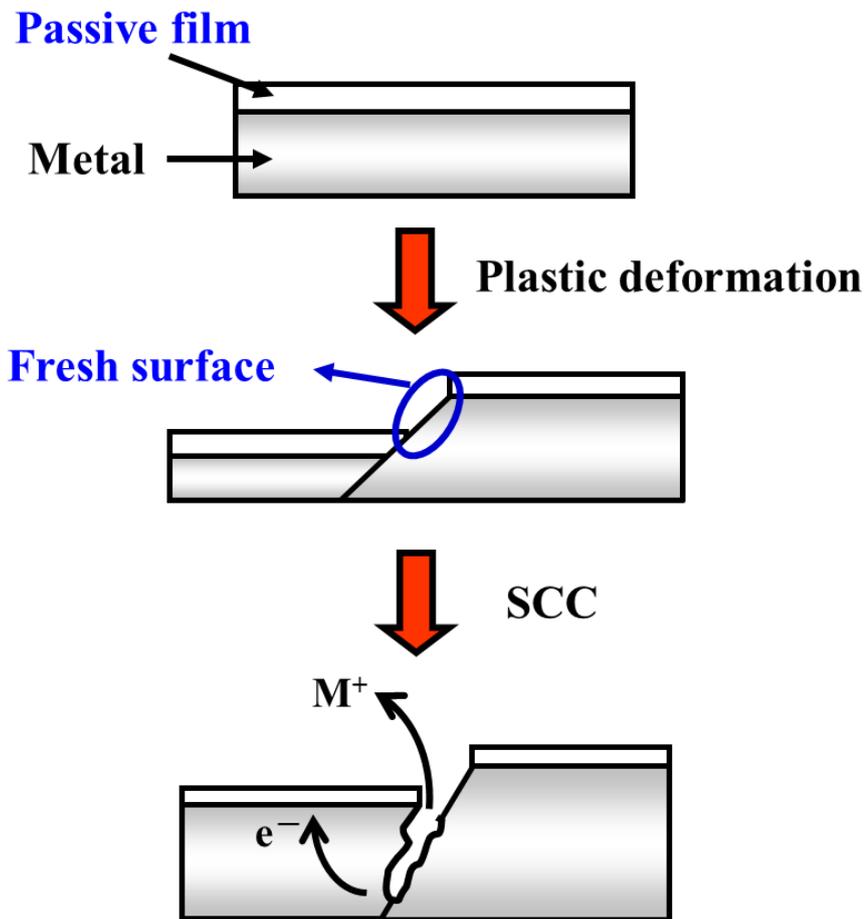


Fig. 4-25 A model for the initiation of TGSCC.

4.4.2 粒界応力腐食割れの結晶方位差解析

粒界エネルギーが高い粒界、すなわち結晶方位差が大きい結晶粒界ほど粒界割れ感受性が高いと報告があるが⁽²⁴⁻²⁶⁾、今回の結果はこれとは異なり、Fig. 4-19 に示すように結晶方位差が 40~50°付近で粒界割れ発生確率が高くなった。粒界性格に関する研究は近年多数報告されている⁽²⁷⁻³¹⁾。その中ではランダム粒界の連続性などが粒界割れ感受性に影響を与えるとの報告もある⁽³²⁾。Fig. 4-18 より 50~60°の粒界性格を調べると $\Sigma 3$ の対応粒界 (CSL : Coincident Site Lattice)が多数存在する。Yun ら⁽³³⁾は粒界性格ごとの耐 IGSCC 性について定量的に評価を行い、低 Σ CSL 粒界(たとえば $\Sigma 3, 9, 27$)が全ての粒界性格の

中で比較的耐 IGSCC 性に優れることを明らかにしている。 $\Sigma 3$ -CSL 粒界が多く存在している 50~60°の範囲で割れが確認できないことより、割れは $\Sigma 3$ -CSL 粒界ではなくランダム粒界で発生している。40~50°の結晶方位差を有する粒界での粒界割れ発生確率が最も高いことから粒界エネルギーが高い部位が起点となると考えられる。Fig. 4-20 より発生した粒界割れと Crack angle の関係には、特に依存性が見られず、引張り軸に対して結晶粒界がどの角度であっても割れが発生したことがわかる。また Fig. 4-21 に示すように結晶方位差と Crack angle との関係においても割れ発生分布が高い 40~50°の結晶方位差をもつ粒界に発生した割れと Crack angle に相関は見られなかった。割れ発生分布が高い 40~50°の結晶方位差では 80 μm 近くに進展している割れが 2 点観測された。Fig. 4-22 より Crack angle と割れ長さとの関係をみると進展した 2 点の割れの Crack angle は 40~60°であった。破壊力学の観点から応力軸に対して分解せん断応力が最小になる角度は 45°である。したがって粒界割れの発生は粒界エネルギーが高い、すなわち結晶方位差が大きいランダム粒界が起点となり、進展は破壊力学に基づく応力分布が影響していることがわかった。

4.5 結言

オーステナイト系低炭素ステンレス鋼 SUS316LN を用いて高温高圧水溶液中で SSRT 試験を行い、応力腐食割れを発生させ、EBSD 解析より割れ発生と結晶組織、さらに応力との関係を調べ、以下のことがわかった。

1. 粒内応力腐食割れは結晶粒の結晶方位が大きな要因である。引張り応力によりシュミット因子が最大のすべり面がすべり、露出された新生面が起点となり、新生面が応力軸に対し垂直に近い角度をもつほど割れに至ることがわかった。
2. 粒界応力腐食割れは結晶方位差が大きくなるにともない割れの発生確率を上昇させる。しかし結晶方位差が大きい粒界でもランダム粒界ではなく対応粒界であると粒界エネルギーが低くなるため割れは発生しない。粒界応力腐食割れは結晶方位差が大きいランダム粒界が起点となる。

4.6 参考文献

- (1) 長浜勝介, 軽金属 51 (2001) 62.
- (2) 栗飯原周二, 特殊鋼 52 (2003) 9.
- (3) M. Niikura, M. Fujioka, Y. Adachi, A. Matsukura, T. Yokota, Y. Shirota, Y. Hagiwara, *J. Mater. Process. Technol.* 117 (2001) 341.
- (4) 長井寿, 松岡三郎, 材料 48 (1999) 723.
- (5) 木村勇次, 津崎兼彰, 特殊鋼 52 (2003) 12.
- (6) 井上忠信, 塑性と加工 55 (2014) 1063.
- (7) 片田康行, まてりあ 45 (2006) 425.
- (8) Y. Saito, H. Utsunomiya, N. Tsuji, T. Sakai, *Acta Materialia* 47 (1999) 579
- (9) R. Z. Valiev, R. Sh. Musalimov, N. K. Tsenev, *Physica Status Solidi (a)* 115 (1989) 451.
- (10) V. M. Segal, *Mater. Sci. Eng.* 157 (1995) 164.
- (11) C. J. Dawes, W. M. Thomas, *Welding Journal* 75 (1996) 41.
- (12) M. Jariyaboon, A. J. Davenport, R. Ambat, B. J. Connolly, S. W. Williams, D. A. Price, *Corrosion Science* 49 (2007) 877.
- (13) C. S. Tedmon, D. A. Vermilyela, D. E. Broecker, *Corrosion* 27 (1971) 104.
- (14) J. P. Adamson, J. W. Martin, *Acta Metallurgica* 19 (1971) 1015.
- (15) A. Schwarts, M. Kumar, B. L. Adams, *Electron Backscatter Diffraction in Material Science* (2000) 9.
- (16) F. J. Humphreys, *Scripta Materialia* 51 (2004) 771.
- (17) M. Kamaya, A. J. Wilkinson, J. M. Titchmarsh, *Nucl. Eng. Des.* 235 (2005) 713.
- (18) M. Kamaya, A. J. Wilkinson, J. M. Titchmarsh, *Acta Materialia* 54 (2006) 539.
- (19) 近藤了嗣, 阿部武治, 多田直哉, 清水一郎, 日本機械学会論文集 A 69 (2003) 924.
- (20) E. M. Lehigh, A. M. Brennenstuhl, I. Thompson, *Corrosion Science* 46 (2004) 2383.
- (21) 梅崎正太, 村田純教, 野村恭兵, 久布白圭司, 日本金属学会誌 78 (2014) 218.
- (22) 山田卓陽, 寺地巧, 宮本友樹, 有岡孝司, *INSS J.* 22 (2015) 117.
- (23) C. Ornek, D. L. Engelberg, *J. Mat. Sci.* 51 (2016) 1931.
- (24) 粉川博之, まてりあ 35 (1996) 655.
- (25) H. Kokawa, M. Shimada, Y. S. Sato, *JOM* 52 (2000) 34.
- (26) Y. Nemoto, Y. Miwa, M. Kikuchi, Y. Kaji, T. Tsukada, H. Tsuji, *J. Nucl. Sci.*

Technol. 39 (2002) 996.

- (27) E. M. Lehockey, A. M. Brennenstuhl, I. Thompson, *Corrosion Science* 46 (2004) 2383.
- (28) U. Krupp, W. M. Kane, X. Liu, O. Dueber, C. Laird, C. J. McMahon, *Mater. Sci. Eng. A*349 (2003) 213.
- (29) E. M. Lehockey, G. Palumbo, P. Lin, A. M. Brennenstuhl, *Scripta Materialia* 36 (1997) 1211.
- (30) C. Cheung, U. Erb, G. Palumbo, *Mater. Sci. Eng. A*185 (1994) 39.
- (31) E. M. Lehockey, G. Palumbo, P. Lin, *Scripta Materialia* 39 (1998) 353.
- (32) M. Shimada, H. Kokawa, Z. J. Wang, Y. S. Sato, I. Karibe, *Acta Materialia* 50 (2002) 2331.
- (33) 王昀, 金田潤也, 茂中尚登, *材料と環境* 60 (2011) 141.

第5章 結 論

金属材料の腐食挙動が組織の影響を強く受けることは広く知られており、結晶粒の大きさと腐食速度との相関や冷間加工に伴う相変態と腐食挙動との関連についても古くから関心が待たれてきたことは第1章序論にも述べたとおりである。本研究では特にオーステナイト系ステンレス鋼を研究対象とした。準安定オーステナイトステンレス鋼である SUS304 鋼については冷間加工が誘起するマルテンサイト変態によって生じる表面層から内部に向かってマルテンサイト相が分布する組織を傾斜機能材料と捉え、加工と腐食挙動との関係を検討した。一方、軽水炉型原子炉冷却水環境で多用されている SUS316L、SUS316LN 鋼の粒内および粒界応力腐食割れに対する冷間加工の影響を検討した。特に、割れ発生初期に注目して、き裂発生と金属組織との関係を調査した。これらの検討の結果、以下の結論を得た。

第2章

ステンレス鋼の局部腐食におよぼすマルテンサイト相導入の影響を調べるために、分極曲線測定、定電位分極測定、定電流分極測定および交流インピーダンス測定を行ったところ、以下の結果が得られた。

1. 分極挙動および孔食電位に差が生じなかったことからマルテンサイト相の存在は、孔食発生に寄与しないことがわかった。
2. 定電位分極測定結果からマルテンサイト相導入は皮膜の生成に影響をおよぼさないことがわかった。
3. 定電流分極測定および光学顕微鏡・走査型電子顕微鏡観察の結果より、高い圧縮率の試料では孔食発生数が減少することがわかった。また、pH2 においては圧縮率 5.0% 以上で局部腐食性の著しい変化が観測された。このことから、マルテンサイト相は孔食の成長を促進することがわかった。
4. 交流インピーダンス測定の結果、中性環境において圧縮率の違いは反応抵抗に影響を及ぼさないが、酸性環境においては、溶解性が高いため、圧縮率の増加にともなうマルテンサイト相の導入が、反応抵抗を減少するということがわかった。この結果は、マルテンサイト相の導入により、局部腐食成長を促進するモデルを支持する結果であった。

第3章

20～80%の冷間加工した SUS316L ステンレス鋼の 288 °C の高温高圧水溶液中での応力腐食割れ挙動を低ひずみ速度試験法(SSRT)により検討した結果、以下のことが明らかとなった。

1. DO : 8ppm の希薄水溶液中では加工度が大きくなるに伴い SCC 破断伸びは単調に小さくなる。このとき、表面に生成するき裂数、ならびにき裂進展速度はともに加工度とともに大きくなっている。
2. DO : 1ppb の希薄水溶液中では加工度の増加にともなって、表面に生成するき裂数は増加し、き裂進展速度は低下した。その結果、SCC 破断伸びは加工度 40%のときに最小となった。

第4章

オーステナイト系低炭素ステンレス鋼 SUS316LN を用いて高温高圧水溶液中で SSRT 試験を行い、応力腐食割れを発生させ、EBSD 解析より割れ発生と結晶組織、さらに応力との関係を調べ、以下のことがわかった。

1. 粒内応力腐食割れは結晶粒の結晶方位が大きな要因である。引張り応力によりシュミット因子が最大のすべり面がすべり、露出された新生面が起点となり、新生面が応力軸に対し垂直に近い角度をもつほど割れに至ることがわかった。
2. 粒界応力腐食割れは結晶方位差が大きくなるにともない割れの発生確率を上昇させる。しかし結晶方位差が大きい粒界でもランダム粒界ではなく対応粒界であると粒界エネルギーが低くなるため割れは発生しない。粒界応力腐食割れは結晶方位差が大きいランダム粒界が起点となる。

本論文はオーステナイト系ステンレス鋼を題材に加工と腐食現象についてまとめた。オーステナイト系ステンレス鋼は加工性に優れ、高耐食性であるため産業で多く使用されている。特に SUS304 鋼は身の回りに多数存在している。しかし、加工を施すことで容易にマルテンサイト変態をする。2章でマルテンサイト相の存在が孔食の発生には影響をおよぼさず、成長を促進させることを明らかにした。このことより産業で使用する際に不動態皮膜を安定化させることが重要である。SUS316L および 316LN 鋼は原子力、化学プラントなどで多く使用されている。応力腐食割れによる事故は多数おこっており、割れの発生初期の特定が困難なことから構造材の健全性に大きな影響を与えて

いる。3章では加工度の増加にともない割れの発生頻度は直線的に増加するが、進展速度は溶存酸素量により傾向が異なることを明らかにした。プラントなどの大型構造物では場所により環境が異なる。3章で得られた加工度と応力腐食割れに関する知見は構造物の健全性につながる成果である。4章では粒内および粒界応力腐食割れと結晶組織の関係を明らかにした。粒内応力腐食割れはすべりにより新生面が露出し、かつ応力軸に対して高角度である場合、割れにつながるということがわかった。粒界応力腐食割れは結晶方位差が大きいランダム粒界が起点となり発生することがわかった。粒内および粒界応力腐食割れは特定な部位から発生することから、結晶方位や粒界の制御をすることで応力腐食割れの発生頻度を低下させることが可能であると考えられる。

本論文で得られた結果はオーステナイト系ステンレス鋼の信頼性評価につながる成果である。

本論文に関する研究業績

第2章

Tomo Saitoh, Kenji Kakefuda, Kazuhiko Noda and Yoshimi Watanabe,
“Corrosion Resistant Evaluation of the Functionally Graded Material Using an
Electrochemical Sensor”,
AIP Conference Proceedings 973, 868-873(2008).

阿部俊介, 斉藤 知, 野田和彦, 渡辺義見,
“塩化物水溶液中におけるステンレス鋼傾斜機能材料の局部腐食性”,
傾斜機能材料論文集, Vol. 25, 40-44(2011)

阿部俊介, 斉藤 知, 野田和彦, 渡辺義見,
“マルテンサイト相を有したステンレス鋼 SUS304 の局部腐食性におよぼす pH の影
響”,
傾斜機能材料論文集, Vol. 26 (2012).

第3章

H. Masaki, T. Saito, F. A. Mukhlis and S. Fujimoto,
“Initial Stage of SCC of Type 316L Stainless Steel in High Temperature and High Pressure
Aqueous Solution”,
ECS Transactions, Vol. 16 [52], 227-231 (2008).

第4章

T. Saito, H. Masaki, F. A. Mukhlis, H. Tsuchiya and S. Fujimoto,
“Crystallographic Characterization of Stress Corrosion Cracking Initiation on Type316L
Stainless Steel in High Temperature and High Pressure Water”,
Journal of Physics: Conference Series 165 (2009) no. 012009.

Shinji Fujimoto, Nobuyuki Okada, Tomo Saito and Hiroaki Tsuchiya,
“Preferable Slip Plane for the Initiation of Transgranular Stress Corrosion Cracking of Cold
Rolled Type316L Stainless Steel in Simulated Primary Water Environment”,
Proc. 16th International Conference on Environment Degradation of Materials in Nuclear
Power Systems – Water Reactors, NACE, in CD-ROM(2014).

その他の研究業績

井上 墨, 伊藤航平, 横田 歩, 廣畑洋平, 斉藤 知, 野田和彦,
“亜鉛めっき鋼板の下地鋼露出における大気腐食挙動”,
傾斜機能材料論文集, Vol. 25, 45-50(2011)

香川勇樹, 斉藤 知, 野田和彦, 篠原 正,
“アノード / カソード分離セルを用いたオーステナイトステンレス鋼の局部腐食性
評価”,
傾斜機能材料論文集, Vol. 25, 57-61(2011)

田中 集, 太田康平, 田辺知博, 斉藤 知, 野田和彦,
“電気化学測定によるジンクリッチペイントの防食性能評価”,
傾斜機能材料論文集, Vol. 25, 62-67(2011)

野田和彦, 斉藤 知,
腐食の電気化学測定法の基礎 一分極曲線（電流－電位曲線）,
材料と環境, Vol.67, 9-16 (2018)

謝 辞

本研究の遂行および本博士論文の作成にあたり、大学院進学から現在に至るまで不出来な筆者のことを諦めずに、長い年月かけて数多くのご指導、ご鞭撻を賜りました大阪大学大学院 工学研究科 教授 藤本慎司博士に心より深く感謝し、お礼申し上げます。

本研究の遂行および本博士論文の作成にあたり、10年以上ご指導、ご鞭撻を賜りました芝浦工業大学大学院 理工学研究科 教授 野田和彦博士に心より深く感謝し、お礼申し上げます。またご多忙の中、論文発表会に来ていただき重ねてお礼申し上げます。

大阪大学大学院 工学研究科 教授 山下弘巳博士、大阪大学大学院 工学研究科 教授 宇都宮 裕博士には副査として本博士論文を審査いただくとともに、論文発表会に御出席賜りました。貴重なお時間を割いて御指導いただき心よりお礼申し上げます。

本研究の遂行および博士論文の作成にあたり、試料の作製、多数のご助言を賜りました名古屋工業大学大学院 工学研究科 教授 渡辺義見博士に深く感謝いたします。

本研究の遂行にあたり、多大なご迷惑をお掛けしたにもかかわらず数々のご指導、ご助言を賜りました、大阪大学大学院 工学研究科 准教授 土谷博昭博士に深く感謝いたします。

本研究の遂行にあたり、実験における技術面などのご指導を賜りました大阪大学大学院 工学研究科 中田淳二技術専門職員に深く感謝いたします。

様々な形で助けていただいた大阪大学 環境材料研究室の諸先輩、後輩の皆様、芝浦工業大学 材料化学研究室の同期、後輩の皆様をはじめとしてお世話になった全ての方に感謝の意を表します。

最後になりましたが長い間、学生を続けさせてくれた両親、何も言わず見守ってくれた兄たち、亡くなる日まで筆者の心配をしてくれた祖母に深く感謝し、お礼申し上げます。

2018年 斉藤 知

