

ステンレス鋼の応力腐食割れの評価方法の研究

板橋 孝至, 坂村 喬史, 櫻庭 洋平, 飯野 潔,
中嶋 快雄, 植竹 亮太, 三戸 正道, 宮腰 康樹

Research on Evaluation Methods for Stress Corrosion Cracking of Stainless Steel

Koji ITABASHI, Takashi SAKAMURA, Yohei SAKURABA,
Kiyoshi IINO, Yoshio NAKAJIMA, Ryota UETAKE,
Masamichi MITO, Yasuki MIYAKOSHI

抄 録

オーステナイト系ステンレス鋼には、腐食環境下で引張応力が加わる状況が続くと応力腐食割れ（SCC）が生じることがある。当场にもステンレス製品の割れに関する相談が寄せられることがあり、割れ発生前のSCC診断や熟練を要する外観観察によらない検査法が求められている。そこでオーステナイト系ステンレス鋼のJIS G 0576応力腐食割れ試験方法に割れ発生による引張応力低下を非破壊で測定できるX線回折を利用した応力測定を組み合わせることで各種実験を行った。その結果、オーステナイト系ステンレス鋼については、JIS試験においてはSCCの発生や進展を推定できること、また、暴露試験においては、SUS304の未処理材と熱処理材で応力低下速度に違いを検出できたことから、JIS試験法にX線応力測定を組み合わせることは、SCC発生・進展の外観観察を応力の観点から補完でき実製品の評価に展開できることがわかった。

キーワード：オーステナイト系ステンレス鋼、応力腐食割れ、応力測定

Abstract

Stress corrosion cracking (SCC) can occur in austenitic stainless steels when tensile stresses are continually applied in a corrosive environment. We sometimes receive inquiries about cracks in stainless steel products, and there is a need for SCC diagnosis before cracking occurs and inspection methods that do not rely on visual observation that requires skill. Therefore, various experiments were conducted by combining the JIS G 0576 stress corrosion cracking test method for austenitic stainless steel with stress measurement using X-ray diffraction, which can non-destructively measure tensile stress loss due to cracking. As a result, for austenitic stainless steels, the occurrence and evolution of SCC can be estimated in the JIS test, and in the exposure test, the difference in stress reduction rate between the untreated material of SUS304 and the heat-treated material can be detected. It was found that the visual observation of SCC generation and evolution can be supplemented from the viewpoint of stress, and it can be applied to the evaluation of actual products.

KEY-WORDS : Austenitic stainless steel, Stress corrosion cracking, Stress measurement

1. はじめに

腐食に対する耐性が高く幅広い用途で使用されているオーステナイト系ステンレス鋼は、特定の腐食環境（塩化物イオンの存在など）において引張応力が加わると、応力腐食割れ（以下、SCC）により短期間で急速に破損することがある。溶接などの熱影響で、粒界近傍のクロムが炭化物となりクロムが不足し腐食感受性が高くなる鋭敏化と呼ばれる組織変化が発生した材料にはさらにSCCが発生しやすくなる。過去においては、化学プラントや原子力発電所の配管破損¹⁾、温水プールの天井崩落^{2,3)}等々、応力腐食割れに起因すると考えられる重大な破損事故が発生している。その対策として、材料開発の面からは高ニッケルかつモリブデン添加により不動態層を緻密化して耐食性を向上させたSUS316、低炭素化して鋭敏化組織が形成されにくくしたSUS304LやSUS316L、SCCが生じないフェライト組織とオーステナイト組織を混合させた二相系ステンレス鋼の開発など、耐SCC性の良好な鋼種の開発などが続けられてきた。これらの材料開発にあたってのスクリーニング試験としては、U字曲げ試験を用いたJIS G 0576「ステンレス鋼の応力腐食割れ試験方法」（以下、JIS試験）が用いられてきたが、試験片の曲げ応力など力学的な条件が明らかでないため、材料のSCC感受性を定量的に評価することが困難である⁴⁾。

当場にはステンレス鋼製品の破損に関する様々な相談が寄せられており、使用環境の調査、破断面の観察、材料組成の分析などにもとづいた原因の推定や対策の提案などの技術支援を行ってきた。SCCは主要な破損原因のひとつであり、相談者からは溶接や曲げなどの加工による影響を知りたいといった、実製品の加工状態とSCC感受性の関係についての要望が寄せられ、鋭敏化した材料を含めたSCC評価技術の必要性が高まっている。また、JIS試験によるSCCの進展速度と、実際の製品のSCC進展速度との相関関係を知りたいという要望も少なからずあるが、JIS試験はSCC感受性を比較評価するための加速試験であり、この相関関係の知見は多くない。さらに、割れ発生前のSCC診断や熟練を要する外観観察によらない検査法が求められていることから、割れ発生による引張応力低下を非破壊で経時的に測定できるX線回折を利用した表面応力測定（以下、X線応力測定）に着目し、応力測定の方法としてポータブル機器によるX線応力測定が有効ではないかと考えた。

そこで本研究では、各種ステンレス鋼についてJIS試験にX線応力測定を組み合わせることで割れの応力変化による検出を試みた。また、暴露試験片の応力変化をJIS試験の結果と比較することで、JIS試験の加速度推定も目指した。

2. 試験方法

2.1 供試材料

実験には代表的なオーステナイト系ステンレス鋼のSUS304およびSUS316とSUS316L、近年実用化されたリン二相系ステンレス鋼SUS821L1の受取そのままの材（以下、未処理材）、熱処理で意図的に鋭敏化させた材（以下熱処理材）とそれらの溶接材を用いた。表1に各ステンレス鋼の化学成分を示す。SUS304の熱処理条件は真空中、630℃で30分保持、炉冷とし、SUS316およびSUS316Lについては真空中、700℃で3時間保持、炉冷とした。

また実際の溶接によるSCCへの影響も調査するため、SUS304同士およびSUS316L同士のI型開先による突合せ溶接試験片を作製した。図1に溶接試験片の外観を示す。なお溶接熱影響部の酸化膜は、3μmまでのダイヤモンド研磨を施し除去した。

表1 ステンレス鋼の化学成分 (wt%)

鋼種	化学成分 (wt%)											
	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	N	Co	Fe
SUS304	0.05	0.50	1.2	0.03	0.01	0.26	7.9	18.0	0.1	-	-	Bal.
SUS316	0.05	0.43	0.9	0.03	0.00	0.25	9.8	16.6	2.1	-	-	Bal.
SUS316L	0.02	0.65	1.1	0.03	0.01	-	12.2	17.6	2.0	-	0.24	Bal.
SUS821L1	0.01	0.33	3.2	0.02	0	0.61	2.1	21.2	0.4	0.17	0.06	Bal.

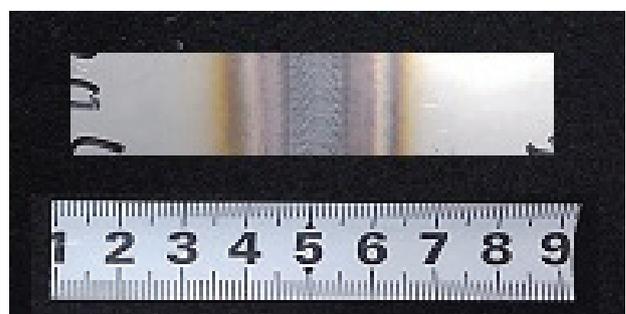


図1 曲げ加工前の溶接試験片 (SUS304)

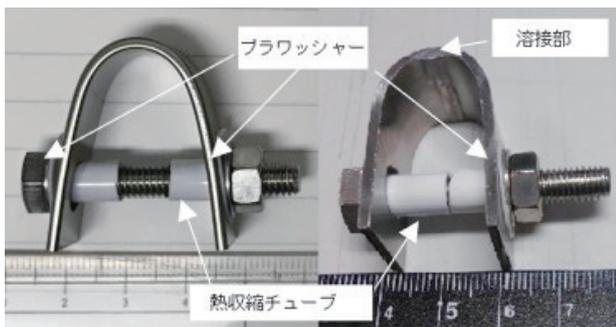
2.2 応力腐食割れ試験法

応力腐食曲げ試験に使用する標準試料と溶接試料は、次のように作製した。

標準試料は、2.1節に示した各材料から切り出した厚さ2.0mm、幅15mm、長さ75mmの板材の切断面を研削、φ8mmの貫通穴加工を施した試験片とし、これを半径8mmの鋼製円柱でローラ曲げした後、試験片にボルトを挿入し両脚がほぼ並行になるまでナットを締め付けた。このとき試験片とボルト・ナットを電気的に絶縁するため、プラスチックワッシャーをはさみ、ボルトの軸と試験片の接触面に熱収縮樹脂チューブを挿入した。

溶接試料は、2.1節に示した溶接試験片の溶接ビードが曲げの外側になるように加工し、標準試料と同様の試料を作製した。図2-a, bにSCC評価試料の外観を示す。

JIS試験はJIS G 0576のA法とし、密閉三つ口付きフラスコ（容量500ml）に塩化マグネシウム試薬685gおよび蒸留水75gを入れて、還流冷却器を接続し、マントルヒーターを用いて143±1℃に加熱した。図3に、JIS試験の様子を示す。沸騰後、標準試料または溶接試料の同一材種2個を浸漬し、15分、30分、45分、60分、90分、120分に試料を取り出して水洗し、実体顕微鏡を用いて表面の割れを観察後、X線残留応力測定装置を用いて表面応力を測定した。表面観察については、最初に割れが確認されるまでの時間（以下、割れ発生時間）および割れが進展し試料の両端まで連続した割れが確認された時間（以下、割れ横断時間）を調べた。割れが横断した試料については、試料側面を研磨し光学顕微鏡（オリンパス（株）製：金属顕微鏡GX71）または走査型電子顕微鏡（日本電子（株）製：JSM-6610LA）で断面観察した。



a) 標準試料 b) 溶接試料

図2 試料外観

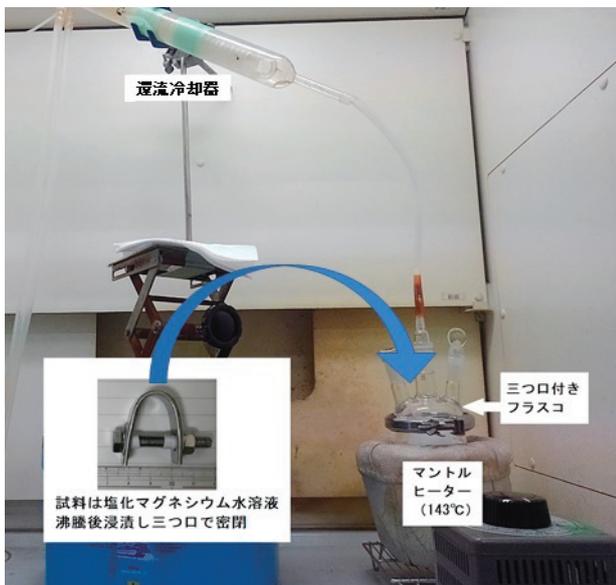


図3 JIS試験の様子

2.3 応力測定法

表面応力の測定には、ポータブル型X線残留応力測定装置（パルステック工業（株）製、 μ -X360n）を使用した（図4）。標準試料の応力値は、曲げ先端部3カ所を測定しその平均値とした（図5-a）。溶接試料の応力値は、溶接ビードと母材の境界から約1mm母材側を両側で3点ずつ測定し、計6点の平均値とした（図5-b）。図中の黒丸は、表面観察および表面応力の定点測定用のマーカである。

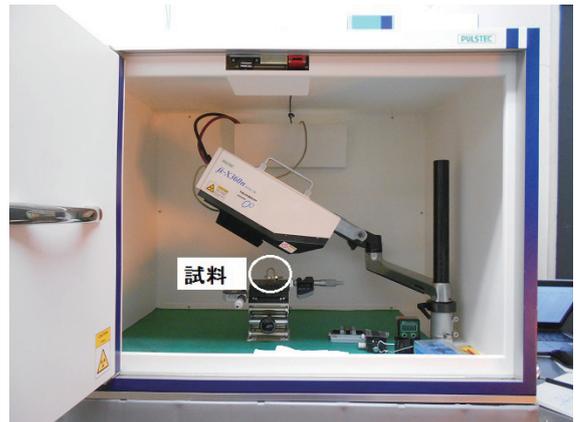
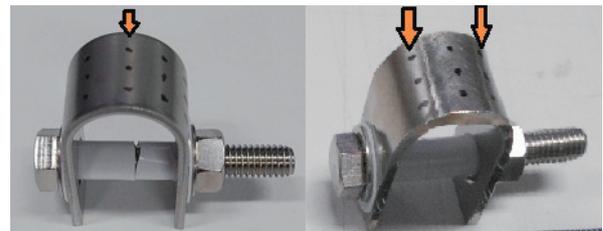


図4 X線残留応力測定装置の外観



a) 標準試料 b) 溶接試料

図5 応力測定位置

2.4 暴露試験

暴露試験は、道内の4カ所（札幌、苫小牧、函館、小樽）の屋外で最大25か月間暴露を行い、表面割れの観察と応力測定を実施した。試料は各3個とし、曲げの頂点が天側（上向き）になるよう設置した。また飛来物や野生動物による損傷を防ぐため、試料をネットで覆い保護した。図6に設置状況を示す。



図6 暴露試料設置状況

3. 試験結果と考察

3.1 標準試料のSCC試験結果と考察

図7にSUS304のJIS試験における累積試験時間および表面応力の関係を示す。未処理材・熱処理材ともに試験開始後15分で割れ発生が確認された。SUS304未処理材は15分以降の応力低下速度（グラフの傾き）が小さくなったが引張応力は完全には解放されず、90分後に図8のような割れ横断と横断していない短い割れが多数観察された。これに対し、熱処理材は15分以降の応力低下速度がほぼ変わらず、60分後には引張応力が完全に解放され割れ横断も確認された。割れ横断後に試料側面を研磨し断面観察したところ、図9に示すとおり割れの断面形状は直線的でなく折れ曲がって進展しており、SCC特有の割れ形状を呈していた。未処理材（図9-a）はそれぞれの割れ深さが100 μ m程度であったのに対し、熱処理材（図9-b）は800 μ m程度まで深く進展しており鋭敏化の影響を受けたことが示唆された。このことが応力低下速度の違いとして現れたと考えられる。

図10にSUS316のJIS試験における累積試験時間および表面応力の関係を示す。SUS316未処理材はSUS304未処理材より60分以降の応力低下速度が小さく、割れ発生が確認できるまでに120分かかった。SUS316熱処理材は、試験開始から45分後に再度応力低下速度が大きくなり60分で割れ発生が確認された。図11に試験120分後のSUS316外観写真を示す。白丸で割れの位置とおおよその長さを示した。SUS304と逆に、未処理材には比較的大きな割れが確認されたのに対し、熱処理材には多数の短く浅い割れが確認された。

図12にSUS316LのJIS試験における累積試験時間および表面応力の関係を示す。SUS316L未処理材は、他の未処理材と異なり45分まで応力低下速度が小さくならなかったが、それ以降はほとんど応力低下が認められないまま120分後に割れ発生が確認された。一方、SUS316L熱処理材は、90分後に割れの発生が確認された。どちらに発生した割れも、断面観察によると深さ50 μ m以下の浅い割れであった。

図7、10および12を比較したところ、SUS304未処理材、SUS316未処理材と熱処理材、SUS316Lの熱処理材について15分までの応力低下速度が15分以降のものより大きいという共通点があることがわかった。また15分で応力低下速度が変化しないSUS304熱処理材とSUS316L未処理材についても、その傾きは先の4材種と類似していた。そこで、試験開始後15分までの応力低下の原因について、JIS試験の液温の影響を調べるため、SUS304未処理材を大気中で143 $^{\circ}$ Cに加熱し応力変化を測定した。結果の例として図13にSUS304のJIS試験および143 $^{\circ}$ C大気加熱の比較を示す。大気加熱はJIS試験と同様に15分までの応力低下速度が15分以降のものより大きいこと、割れは未発生であることが確認された。このことから、JIS試験による表面応力の低下はSCCの発生による応力

の解放に加え、約15分までは試験液の熱による何らかの変化の影響が含まれると考えられる。

図14に二相ステンレス鋼であるSUS821L1のJIS試験における累積試験時間および表面応力の関係を示す。JIS試験開始から30分後に表面の引張応力が92%低下したが、図15に示すように表面全体に微細な孔食が多数発生し、オーステナイト系ステンレス鋼で見られたような割れは確認されなかった。表面応力は孔食の発生によっても低下する⁵⁾ことから、応力値の変化だけでSCCの発生を特定することはできず、二相ステンレス鋼の耐SCC性評価に今回提案するJISと応力の複合評価は適用が難しいと思われた。

以上から、オーステナイト系ステンレス鋼はJIS試験で開始後15分以降の応力低下を測定することでSCCの発生や進展を推定でき、SUS304については鋭敏化の有無で応力低下速度が明らかに異なることがわかった。

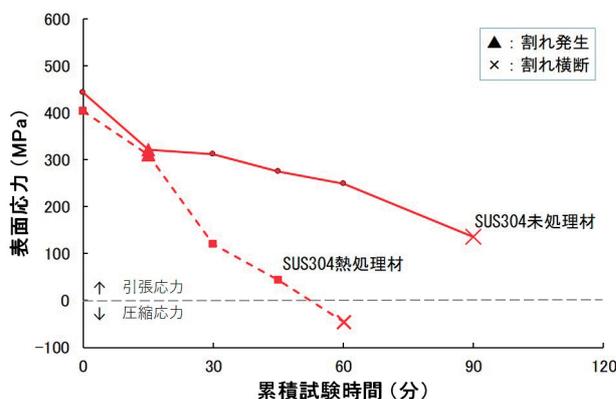


図7 JIS試験による標準試料の応力低下 (1) (SUS304)

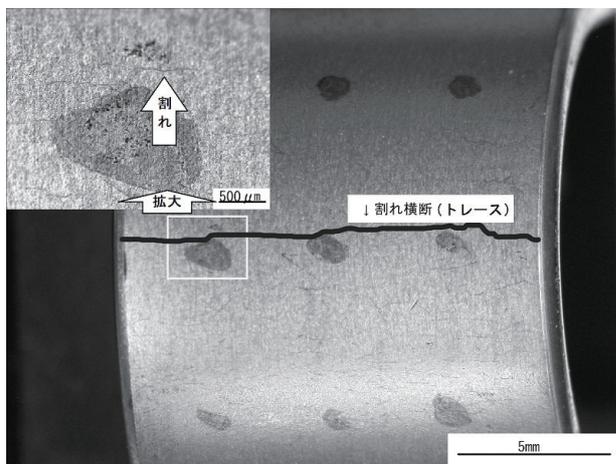
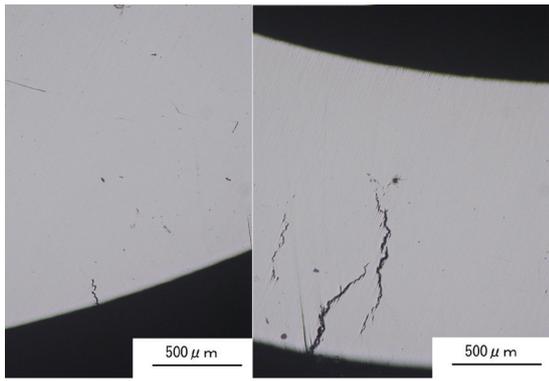


図8 SUS304未処理材の割れ横断 (JIS試験90分)



a) 未処理材 b) 熱処理材
図9 SUS304割れ横断後の割れの断面形状

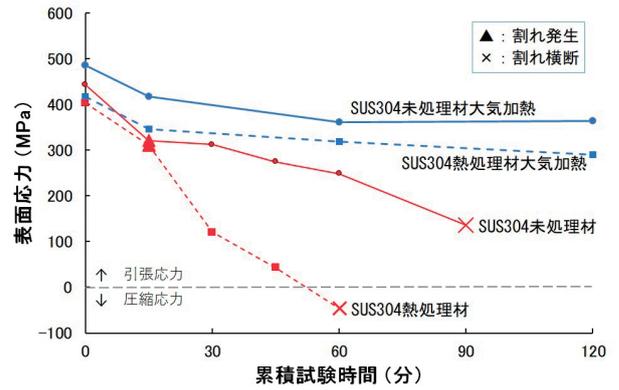


図13 143°CにおけるJIS試験と大気加熱でのSUS304標準試料の応力低下の比較

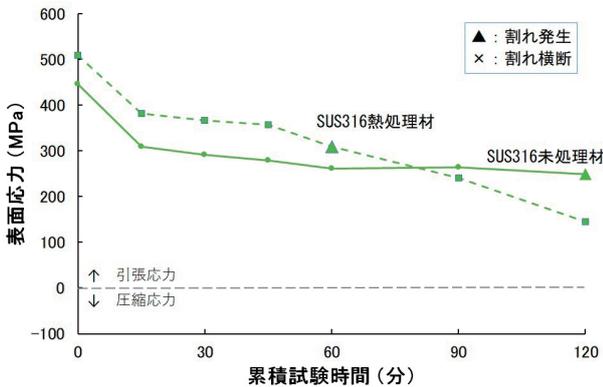


図10 JIS試験による標準試料の応力低下 (2) (SUS316)

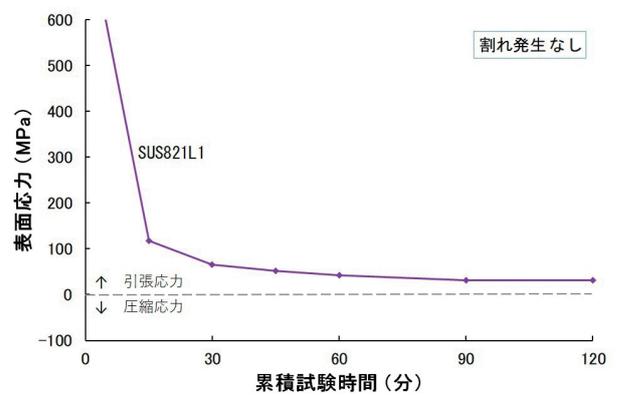
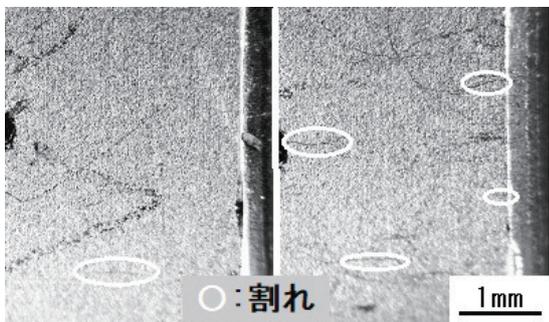
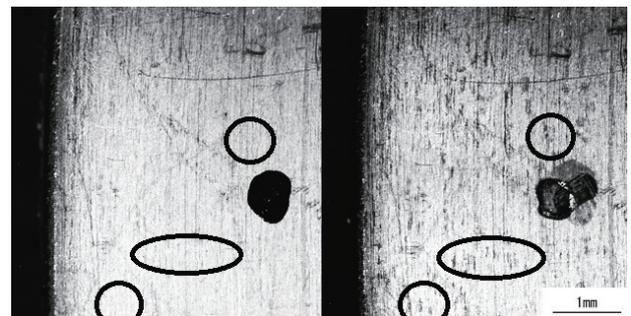


図14 JIS試験による標準試料の応力低下 (4) (SUS821L1)



a) 未処理材 b) 熱処理材
図11 SUS316のJIS試験120分後の外観



a) 試験開始前 b) 90分経過後
図15 SUS821L1のJIS試験前後の外観

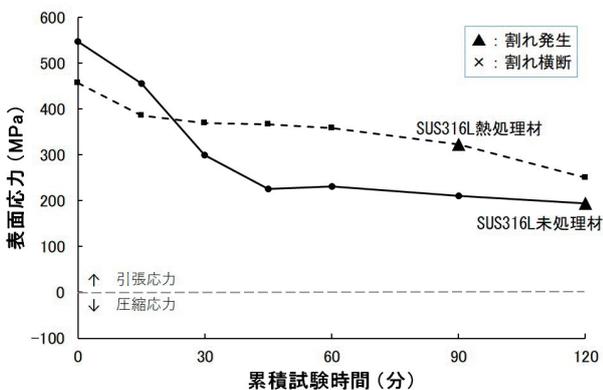


図12 JIS試験による標準試料の応力低下 (3) (SUS316L)

3.2 溶接試料のSCC試験結果と考察

図16に、SUS304およびSUS316Lの溶接材のU字曲げ試料によるJIS試験における累積試験時間および表面応力の関係を示す。SUS304溶接材は、試験開始後の応力低下速度が大きく変わらないまま割れが横断した。SUS316L溶接材は、30分までに応力が40%低下し、その後は応力の低下速度が小さくなった。図7および図12の試験結果と比較すると、それぞれの曲線はSUS304熱処理材およびSUS316熱処理材とほぼ同様な応力低下および割れの発生・横断であった。

図17に、SUS304溶接材のJIS試験30分後の外観を示す。楕円部に長さ0.8mm程度の微細な割れ発生が確認された。図18に、割れ横断後のSUS304溶接材の断面組織を示す。母材と溶接ビードの中間の熱影響部には深さ約0.5mmの浅い割れが、溶接金属の境界から母材側へ約2mmの位置で深さ1mm以上に達する深い割れが確認される。図19にこの深い割れの拡大画像を示す。粒界を主体に割れが進展しており、枝分かれが発生していることから、割れは粒界型応力腐食割れによるものと推定される。また図1に示したSUS304溶接材の曲げ加工前の外観では、溶接ビードの外側3mmが強く焼け、その外側2mmの範囲は若干弱い焼けが観察されていたことから、この範囲で熱影響を受けたことが予想された。割れの発生位置は図1における熱影響部とほぼ一致することから、溶接の熱影響で鋭敏化が生じ粒界近傍のSCC感受性が高まったと考えられる。

以上の結果から、オーステナイト系ステンレス鋼の溶接材のJIS試験による応力低下・割れの挙動は、熱処理材とほぼ同様である。未処理・熱処理したオーステナイト系ステンレス鋼と同様に、溶接材にも表面応力測定によるSCC検出手法が適用できることがわかった。

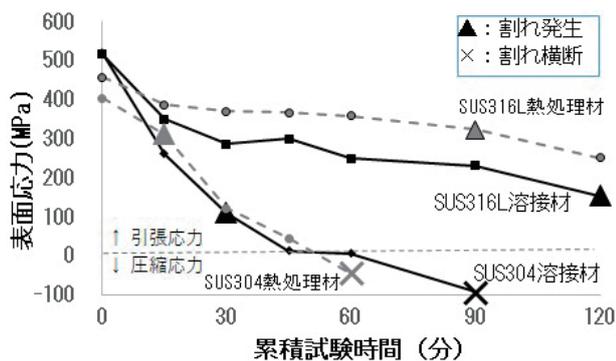


図16 JIS試験による標準試料の応力低下 (5) (溶接試料)

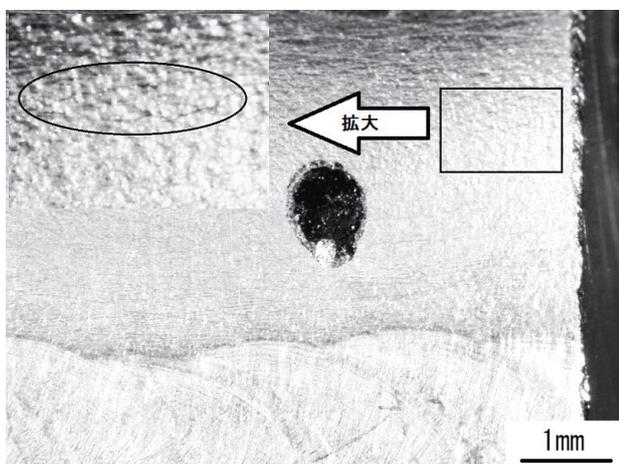


図17 SUS304溶接試料のJIS試験30分後の外観

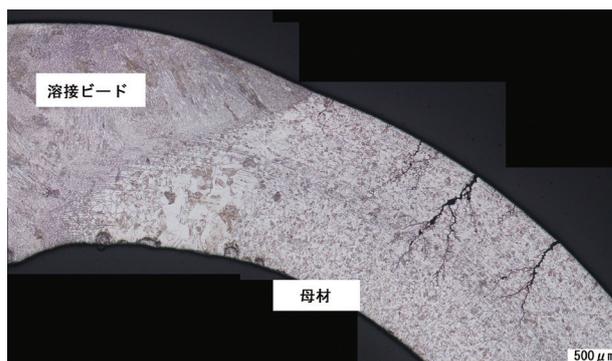


図18 割れ横断後のSUS304溶接試料断面画像

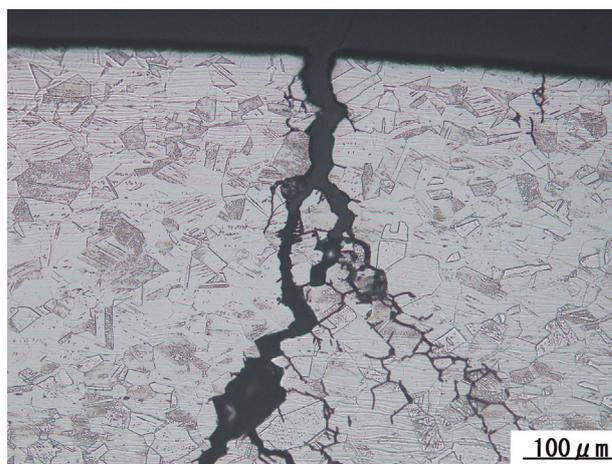


図19 図18の割れ拡大図

3.3 暴露試験の結果と考察

図20に、SUS304未処理材および熱処理材の暴露期間と応力の変化を示す。グラフの上4本が4地点の未処理材、下4本が4地点の熱処理材と大きく分かれる結果となった。SUS304熱処理材の応力低下速度は、いずれの設置地点においても未処理材よりも大きく、割れの発生も札幌、小樽、函館の3地点において暴露開始より1年から1年半で確認され、既報とほぼ同様の結果であった⁶⁾。これに対し、未処理材は札幌の試料のみ25か月目で割れ発生が確認された。

図21にSUS316未処理材および熱処理材の暴露期間と応力の変化を示す。4地点の応力低下速度は未処理材・熱処理材ともに類似しておりSUS304より小さかった。割れについては、札幌の未処理材および苫小牧の熱処理材にわずかに発生していた。

図22に示したSUS316Lは、札幌に設置した熱処理材の応力低下速度のみ大きかったが、全体としてはSUS316よりもさらに応力低下は小さく、すべての試料で割れは観察されなかった。

外観観察の例として図23にSUS304熱処理材を札幌に16か月暴露した試料の外観を示す。JIS試験と異なり全体に錆の

発生が確認された。腐食の程度に違いがあるもののいずれの試料にも孔食が認められたことから、割れが発生していない試料の応力低下は、20倍観察では見落とす程度の極めて微細な割れの発生か、孔食の発生が主な要因と考える。

札幌の試料に割れ発生が多いことから、試験片の周辺に付着した塩分を回収し塩分量を測定した。各地点ともわずかな塩素が検出されたが、札幌と他の地点と比較して大きな違いは見られなかった。そこで表2の暴露期間における気象データをもとに塩分濃縮の可能性を検討したところ、当該期間の札幌は年間降水量が他の3地点より小さかった。このため、札幌の試料に割れ発生が多かった要因の一つは、付着した塩分が濃縮されやすい状況であったことではないかと考えている。

以上の当該期間での暴露試験結果から、期間内には加速度推定に至らなかったが、SUS304についてはJIS試験と同様に未処理材と熱処理材で応力低下速度に違いが認められ、X線応力測定を屋外構造物のSCC検査に利用できる見込みを得られた。SUS316およびSUS316Lでは明確な違いは確認することができなかったことから、より長期間の観察が求められる。さらに、暴露試験における応力低下とSCC発生の関係について議論するためには、孔食の影響などを解明する必要があることがわかった。

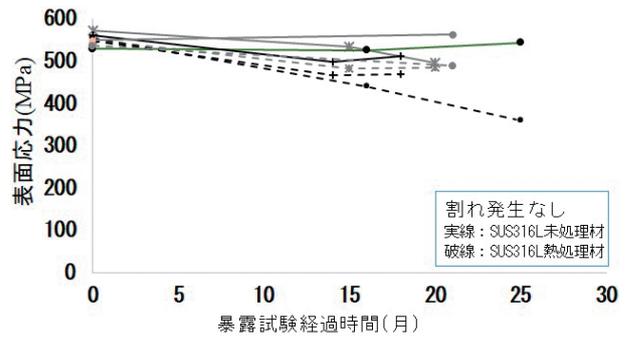


図22 暴露期間と応力低下の関係 (SUS316L)



図23 SUS304鋭敏化材に発生した割れ

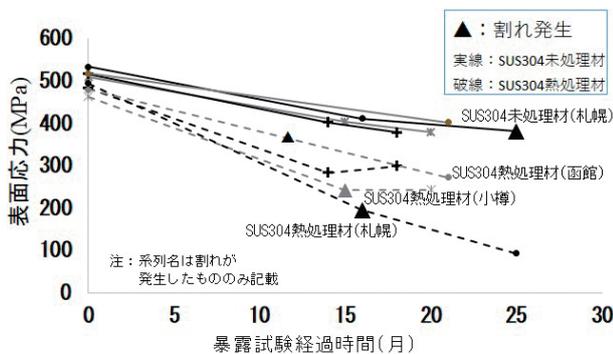


図20 暴露期間と応力変化の関係 (SUS304)

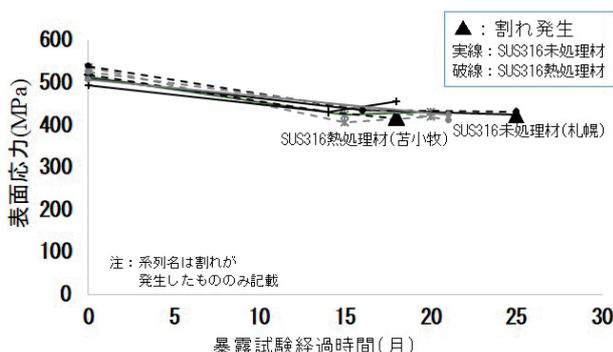


図21 暴露期間と応力変化の関係 (SUS316)

表2 暴露地点の2022-2023の気象データ⁷⁾

2022-23平均気象データ	年間降水量 (mm)	年間平均湿度 (%)	大気現象		年間平均気温 (°C)	日照時間 (h)
			霧日数	雪日数		
札幌	1060	71.0	3	109	10.6	1869
函館	1223	76.5	6	104	10.7	1906
苫小牧	1280	77.5	49	95	9.2	1847
小樽	1328	76.0	7	121	10.0	1755

4. まとめ

各種ステンレス鋼に対し、JIS G 0576「ステンレス鋼の応力腐食割れ試験方法」を実施し、表面応力測定を組み合わせることで、SCCの発生や進展を推定できた。また、SUS304については鋭敏化の有無で応力低下速度が明らかに異なることがわかった。

- 1) オーステナイト系ステンレス鋼は、JIS試験で開始後15分以降の応力変化を測定することで、SCCの発生や進展を推定できた。また、SUS304については鋭敏化の有無で応力低下速度が明らかに異なることがわかった。
- 2) オーステナイト系ステンレス鋼の溶接材についてのJIS試験による応力低下・割れの挙動は、熱処理材とほぼ同様であった。未処理・熱処理したオーステナイト系ステンレス鋼と同様に、溶接材にも表面応力測定によるSCC

検出手法が適用可能と考えられる。

3) 暴露試験においては、期間内にはJIS試験の加速度推定に至らなかったが、オーステナイト系ステンレス鋼3種のうち、最もSCCが発生しやすいとされるSUS304の未処理材と熱処理材で、応力低下速度に違いが認められたことから、X線応力測定を屋外構造物のSCC検査に利用できる見込みを得られた。

以上のことから、JIS試験に非破壊検査であるX線応力測定を組み合わせることは、SCC発生・進展の外観観察を応力の観点から補完できること、実製品の評価に展開できることがわかった。

謝辞

本研究で使用したポータブル型X線残留応力測定装置は競輪の補助を受けて整備されました。記して感謝いたします。また、暴露試験においては、苫小牧市テクノセンター、北海道立工業技術センター（函館）、道総研 エネルギー・環境・地質研究所小樽館にご協力いただきました。記して感謝いたします。

参考文献

- 1) MatGuide 損傷事例データベース,
<https://matguide.com/data/failure-cases-list-jp/scc-cases-list-jp.pdf>
- 2) 藤井哲雄：金属の腐食 事例と対策, (株)工業調査会, pp.144-145
- 3) 野口 徹：技術者のための破損解析の手引き, 工学図書(株), pp.155-158
- 4) 山中和夫：規格化された腐食試験法の由来と課題 3. ステンレス鋼のSCC試験法, 材料, Vol.45, No.10, pp.1157-1163 (1996)
- 5) 山中和夫, 小松正倫：応力腐食割れとその問題点—ステンレス鋼の塩化物応力腐食割れ試験に関して—, 日本金属学会会報, VOL.21, No.12, pp.942-951
- 6) 梅村文夫, 松倉伸二, 他：ステンレス鋼の常温大気中応力腐食割れに関する暴露試験結果と実験室的検討, 防食技術, No.36, pp.571-577 (1987)
- 7) 気象庁：過去の気象データ検索,
<https://www.data.jma.go.jp/stats/etrn/index.php>