



塩酸蒸気環境下によるSUSXM7材ボルトの応力腐食割れ評価

Evaluation of Stress Corrosion Cracking of SUSXM7 Bolts under Hydrochloric Acid Vapor Environment

宮下 路生 Michio Miyashita

塩酸蒸気環境下におけるSUSXM7ステンレスボルトの応力腐食割れ(SCC)感受性に及ぼす温度、負荷荷重、塩酸濃度の影響を定荷重試験により調べた。その結果、以下の結果が明らかになった。

- a) 温度に関してはアレニウス型の単調な温度依存性が認められ、得られた活性化エネルギーは65.7kJ/molであった。
- b) 塩酸濃度が約15.9wt%程度の中濃度が最もSCC感受性が高かった。
- c) SCCが発生しない限界応力値は4.8N/mm²よりも小さい。
- d) SUSXM7素材部には亀裂が発生したが、ねじ部はSCC感受性が低く亀裂が発生しなかった。

The effect of temperature, applied load, and hydrochloric acid concentration on the stress corrosion cracking (SCC) susceptibility of SUSXM7 stainless steel bolts under hydrochloric acid vapor environment was examined by a constant load test. As a result, the following results were found.

- a) In terms of temperature, a monotonous temperature dependence of Arrhenius type was observed and the obtained activation energy was 65.7 kJ/mol.
- b) An intermediate concentration of about 15.9 wt% hydrochloric acid concentration was the most susceptible to SCC.
- c) The critical stress value at which SCC does not occur is smaller than 4.8 N/mm².
- d) Cracks occurred in the material section of SUSXM7, but the threaded section had low SCC susceptibility and no cracks occurred.

1 はじめに

半導体製造工程では大量の薬液が使用され、それらを制御するバルブには、PTFE等のフッ素樹脂製の薬液用バルブが使われている。フッ素樹脂は優れた耐薬品性を持っているが、長期の使用では、塩酸等の薬液が浸透、透過することが知られている。

塩素イオン等の腐食因子と引張応力の作用下では、オーステナイト系のステンレスは、応力腐食割れ(SCC)が発生することが知られており、透過塩酸ガスによるボルト等のステンレス部品(Fig. 1参照)への影響が懸念される。

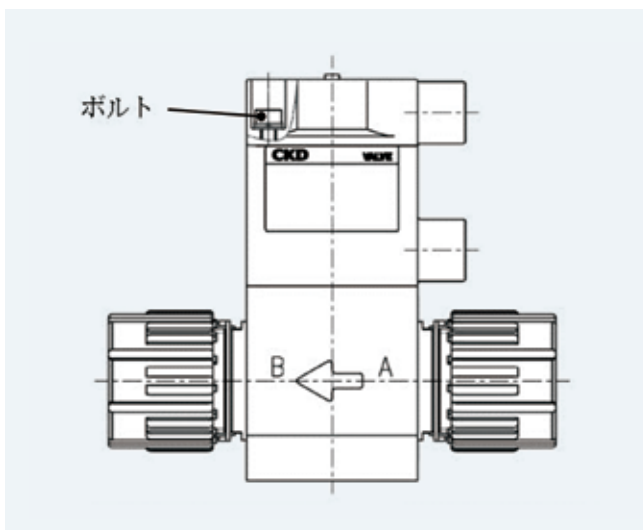


Fig. 1 薬液用バルブ

しかし、塩酸によるオーステナイト系ステンレス鋼の応力腐食割れの研究事例は少なく、十分なデータが得られていない。

本稿では、当社にて行った塩酸環境下におけるSUSXM7ボルトの応力腐食割れ試験について紹介する。

2 試験方法

2-1 供試品

本試験では、冷間加工用ステンレス鋼(SUSXM7)のM5ねじを供試品とした。(Fig. 2参照)供試品の化学組成および引張強度をTable 1に示す。



Fig. 2 供試品

Table 1 供試品の化学組成および引張強度

	化学成分 (重量%)								引張強度 (N/mm ²)
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Cu	
SUSXM7	0.02	0.27	0.50	0.031	0.002	9.45	17.80	3.30	515

2-2 荷重負荷

供試品に引張荷重を加えるための治具をFig. 3に示す。耐食性に優れ、熱膨張の小さいガラス入りPPS樹脂

脂にて、ボルト貫通用の穴が4箇所空いた六面体治具を用いた。供試品が治具周囲の腐食環境に暴露されるように、治具には切り欠きを設けた。供試品に加える負荷荷重は締付トルクから計算し、 $4.8\text{N/mm}^2 \sim 27.6\text{N/mm}^2$ の範囲になるよう設定した。

なお、応力緩和によるボルトの締付トルク低減を最小限に留めるため、一定時間放置後に増し締めを行った。

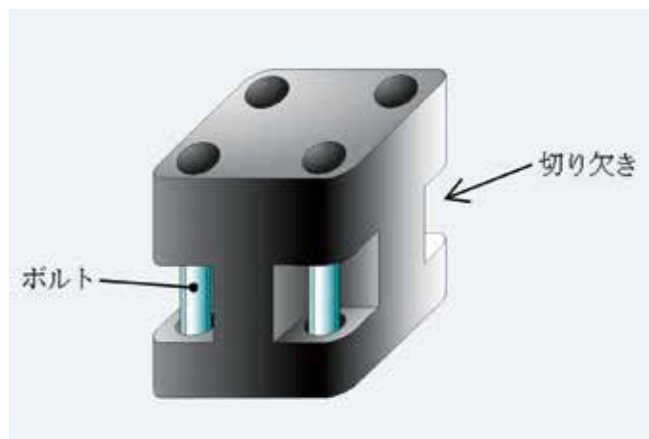


Fig. 3 荷重負荷用治具

2-3 腐食環境

負荷を加えた供試品を塩酸環境に暴露するための試験装置イメージをFig. 4に示す。

容器内に塩酸を入れ、供試品を設置した荷重負荷治具を塩酸と直接触れないように容器内に吊り下げ、ヒーターにて容器ごと加熱した。

塩酸は濃度を8.7wt%から23.1wt%とし、7日毎に交換した。塩酸蒸気の温度は $45 \pm 3^\circ\text{C}$ 、 $56 \pm 3^\circ\text{C}$ 、 $66 \pm 3^\circ\text{C}$ に設定した。

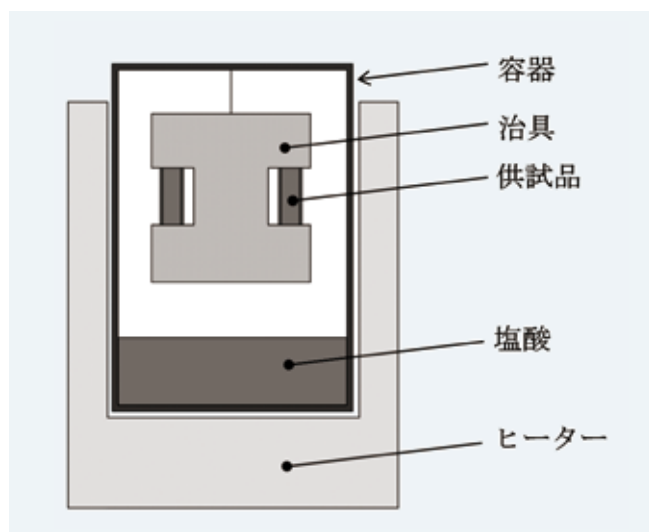


Fig. 4 試験イメージ

2-4 供試品の観察

4本のボルトを1セットとして試験を行なった。任意の時間、腐食環境下に暴露した供試品を治具から外して、光学顕微鏡にて観察した。腐食環境に曝された供

試品は、表面に腐食膜が生じるため、その膜を剥がして観察した。観察のために腐食膜を1度でも剥がした供試品は、たとえ亀裂が発生していなくても再度、腐食環境に曝すことはなく、観察は供試品1セットにつき1度のみとした。

SCCが発生した条件で、4本のボルトの内、1本でも亀裂が発生した時間を潜伏期間とした。

2-5 亀裂進展速度の測定

潜伏期間の3~5倍の時間、供試品を腐食環境に暴露した後、破断面を観察して亀裂の深さを測定した。亀裂深さを暴露時間から潜伏期間を差し引いた時間で割ることにより、亀裂進展速度を求めた。

進展速度の測定は、塩酸水溶液濃度は15.9wt%、負荷荷重は 9.6N/mm^2 、塩酸蒸気温度 $56 \pm 3^\circ\text{C}$ および $66 \pm 3^\circ\text{C}$ 時の2条件とした。

3 試験結果

3-1 塩酸濃度の影響

本試験では 9.6N/mm^2 の負荷荷重を加え、 $56 \pm 3^\circ\text{C}$ の塩酸蒸気温度に設定し、8.7wt%から23.1wt%の塩酸濃度にて試験を行った。

結果は、ねじ部には亀裂は発生せず、素材部に亀裂が発生した。塩酸濃度とSCC潜伏期間の関係をFig. 5に示す。Fig. 6に亀裂の観察例を示す。本試験結果では、塩酸濃度が低いと亀裂の潜伏期間長くなり、高すぎると全面腐食により全体が細くなる傾向となった。中間濃度である15.9wt%が最もSCC感受性が高い結果となった。

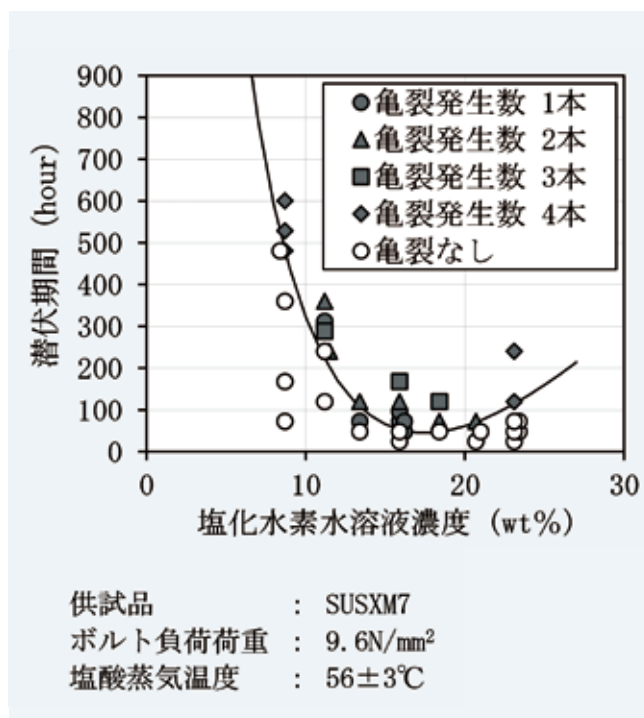


Fig. 5 塩酸濃度とSCC潜伏期間との関係



供試品 : SUSXM7
 塩酸濃度 : 15.9wt%
 塩酸蒸気温度 : 56±3°C
 ボルト負荷荷重 : 9.6N/mm²
 塩酸蒸気暴露時間 : 120hour

Fig. 6 亀裂の光学顕微鏡写真

3-2 温度の影響

SUSXM7材のSCC感受性に及ぼす温度の影響を、潜伏期間および亀裂進展速度を指標として評価した。本試験では、9.6N/mm²の負荷荷重を加え、15.9wt%の塩酸を用い、45~66°Cの塩酸蒸気温度で試験を実施した。

塩酸蒸気の温度と潜伏期間の逆数値との関係をFig. 7に、塩酸蒸気の温度と亀裂進展速度との関係をFig. 8に示す。Fig. 9に破断面の観察例を示す。

温度に対して潜伏期間の逆数値および亀裂進行速度ともに顕著に増加した。これにより、SUSXM7のSCC感受性は温度の依存性が高いことがわかった。

本試験では、活性化エネルギーを算出した。潜伏期間の逆数値、亀裂進展速度ともにアレニウスの式に従っていると考えられるので、Fig. 7およびFig. 8の直線の傾きから、次式(1)(2)よりSCC感受性の活性化エネルギーを求めた。

$$V_1 = V_0 \exp\{-Ea/R \times (1/T_1 - 1/T_0)\} \quad (1)$$

$$Ea = R \times \ln(V_1/V_0) / (1/T_1 - 1/T_0) \quad (2)$$

ここで、 Ea : 見かけの活性化エネルギー
 R : 気体常数=8.3143J/K·mol
 T_0, T_1 : 絶対温度
 V_0 =温度 T_0 の時の速度
 V_1 =温度 T_1 の時の速度

その結果SCC感受性の活性化エネルギーは、

潜伏期間の逆数 : 65.7kJ/mol

亀裂進展速度 : 64.9kJ/mol

であった。

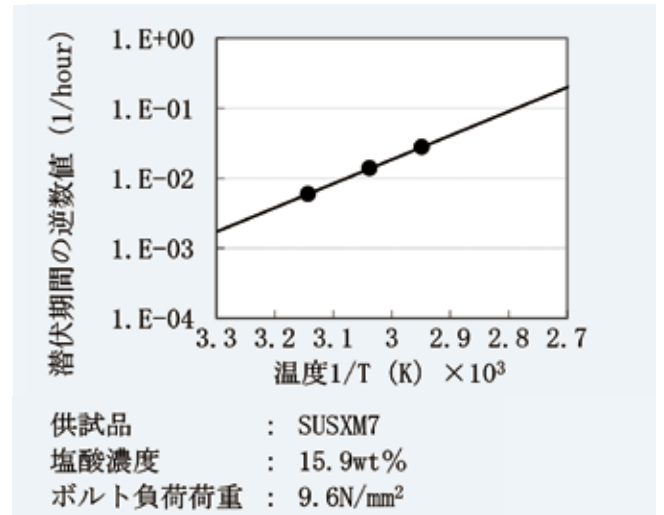


Fig. 7 温度とSCC潜伏期間の逆数との関係

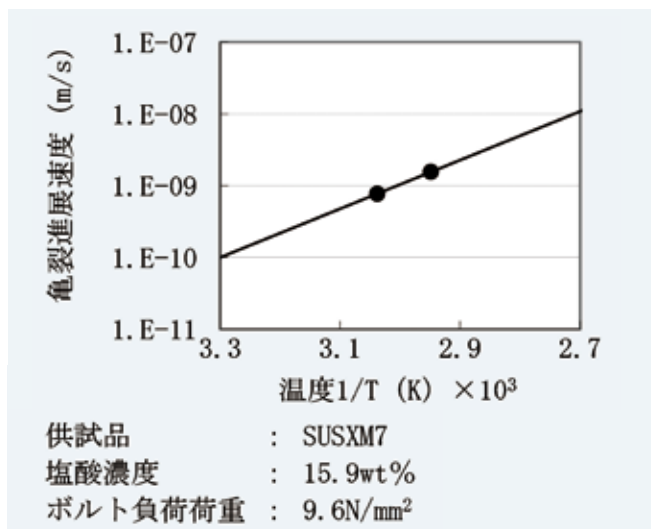
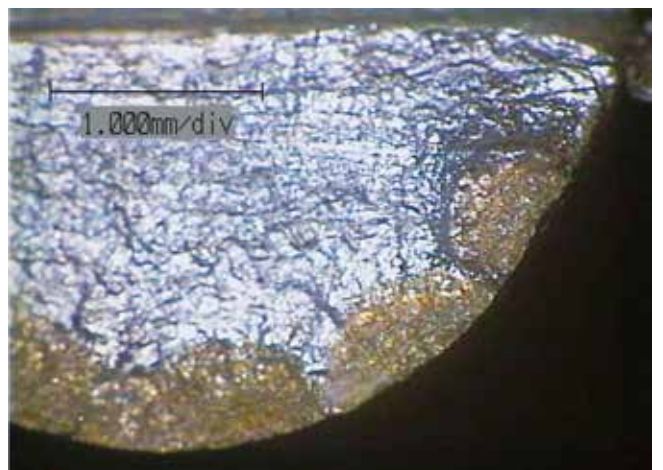


Fig. 8 温度とSCCの亀裂進展速度との関係



供試品 : SUSXM7
 塩酸濃度 : 15.9wt%
 塩酸蒸気温度 : 66±3°C
 ボルト負荷荷重 : 9.6N/mm²
 塩酸蒸気暴露時間 : 120hour
 潜伏期間 : 36hour
 最大割れ深さ : 470 μm
 進展速度 : 1.5 × 10⁻³ μm/sec

Fig. 9 破断面の光学顕微鏡写真

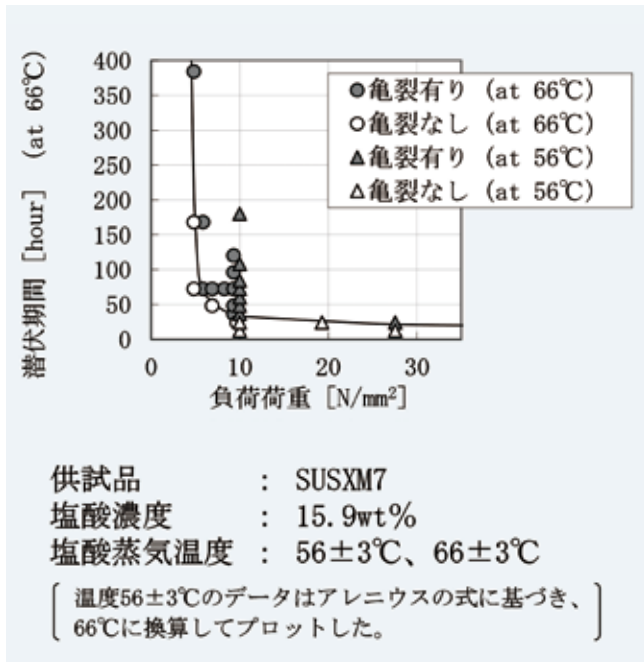


Fig. 10 負荷荷重とSCC 潜伏期間の関係

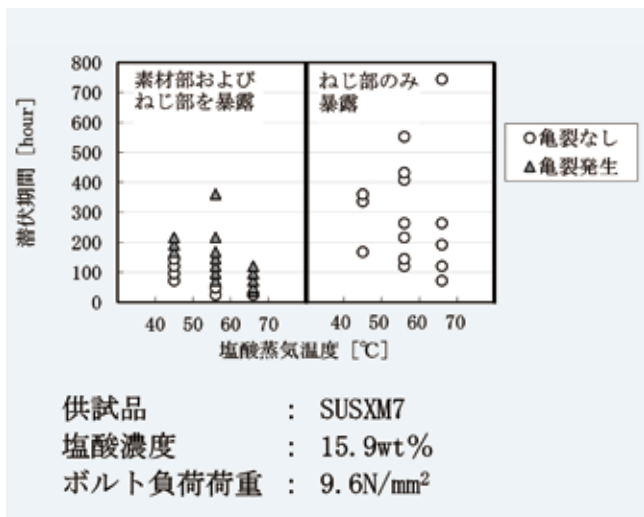


Fig. 11 供試品とSCC 潜伏期間の関係

3-3 負荷荷重の影響

SUSXM7材のSCC感受性に及ぼす負荷荷重の影響を、潜伏期間を指標として評価した。本試験では、4.8N/mm²~27.6N/mm²の負荷荷重を加え、15.9wt%の塩酸を用い、56±3°C、66±3°Cの塩酸蒸気温度で試験を実施した。

負荷荷重とSCC潜伏期間の関係をFig. 10に示す。ここで56±3°Cにて得られた結果は、アレニウスの式により計算し、66°Cに換算してプロットした。

本試験の結果では、負荷荷重を5.9N/mm²まで大きくすると急激に潜伏期間は小さくなり、その後は緩やかに小さくなる結果が示された。

また、応力腐食割れが発生しない限界応力値は、4.8N/mm²より小さい値で存在すると推測される。

3-4 素材部とねじ部の比較

供試品ボルトの素材部をマスキングして、ねじ部のみを腐食環境下に暴露した場合と、素材部とねじ部の両方を暴露した場合を比較試験した。

本試験では、9.6N/mm²の負荷荷重を加え、15.9wt%の塩酸を用い、45~66°Cの塩酸蒸気温度で試験を実施した。

各供試品と潜伏期間の関係をFig. 11に示す。本試験の結果では、素材部のみに亀裂が発生し、ねじ部は明らかにSCC感受性が小さい結果が示された。

4 考察

4-1 ねじ部の組織

ボルトの素材部およびねじ部を切断し、電子顕微鏡にて観察した。Fig. 12およびFig. 13に観察例を示す。

素材部は全体に渡って約30μm程度の結晶粒が存在していた。一方、ねじ部では、断面の中心付近は素材部と同様に結晶粒が確認されたが、表層部は結晶粒が確認されなかった。

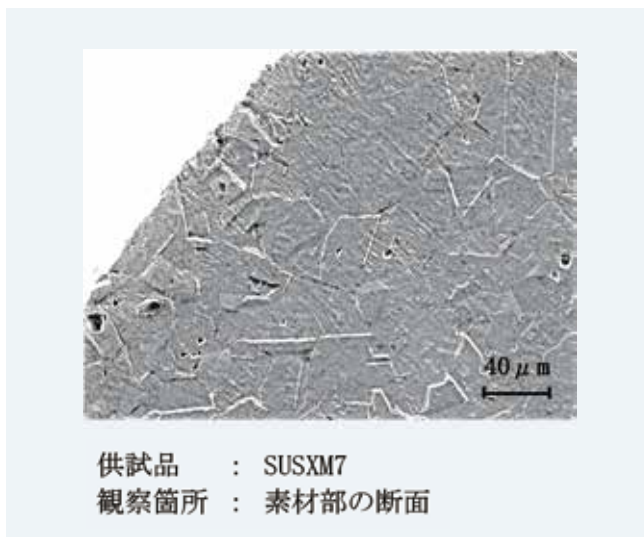


Fig. 12 素材部の電子顕微鏡写真

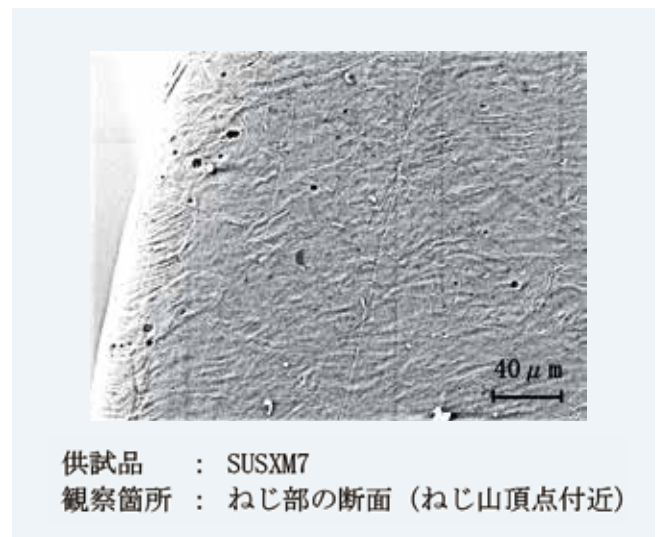


Fig. 13 ねじ部の電子顕微鏡写真

本試験において、ねじ部の耐SCC性が優れていた原因として、結晶粒が無く均一であることがSCC感受性に良い影響を与えていると考えられる。

4-2 室温でのボルト破断時間の予測

負荷荷重 $9.6\text{N}/\text{mm}^2$ 、 $15.9\text{wt}\%$ の塩酸雰囲気下、室温(23°C)でのSUSXM7ボルトのSCC潜伏期間を $66 \pm 3^\circ\text{C}$ のデータから、アレニウスの式を用いて計算した。同様に、 $66 \pm 3^\circ\text{C}$ の亀裂進展速度データから、 23°C での亀裂進展速度を求め、破断までの時間を算出した。その結果、

潜伏期間=1070 hour (約44日)

破断時間=9800~14700 hour

(約1年1ヶ月~1年8ヶ月)

となった。

5 まとめ

塩酸露点腐食を想定した塩酸蒸気中におけるSUSXM7ボルトの応力腐食割れ感受性を評価し、SCC感受性に及ぼす塩酸濃度の影響、温度の影響、負荷荷重の影響の影響を調べた結果、以下のような知見を得た。

- a) 温度 45°C 、 56°C 、 66°C における潜伏期間、亀裂進展速度をプロットすると、温度に対しSCC感受性は顕著に増加する。得られた活性化エネルギーは $65.7\text{kJ}/\text{mol}$ であった。
- b) 塩酸水溶液濃度が中間濃度の $15.9\text{wt}\%$ の時に最もSCC感受性が高く、負荷荷重 $9.6\text{N}/\text{mm}^2$ 、室温にて1年1ヶ月から1年8ヶ月で破断する結果が得られた。
- c) SCCが発生しない限界応力値は $4.8\text{N}/\text{mm}^2$ よりも小さく、バルブ設計におけるボルトの締め付け力は、それ以下が望ましい。
- d) SUSXM7素材部には亀裂が発生したが、ねじ部はSCC感受性が明らかに低く亀裂が発生しなかった。

執筆者プロフィール



宮下 路生 Michio Miyashita

コンポーネント本部

ファインシステムBU 第1技術部

Engineering Department No. 1

Ultra High Purity Products Business Unit

Components Business Division

6 おわりに

今回、塩酸環境下におけるボルトのSCCについて調査し、素材部に対してねじ部はSCC感受性が低いことが分かった。

実際の薬液用バルブでは、本評価で得た知見を元にSCC感受性が低いボルトを使用し、かつ透過した塩酸ガスがボルトにまで届き難くなるような透過ガス対策が施してある。

また、高濃度塩酸でも長く安心して使うためには、ボルトが無いメタルレスバルブを使うことや、定期点検によりボルトの腐食の有無を確認することが有効である。