湿潤大気応力腐食割れ予測モデル*

中山 元**, 榊原 洋平**

** 株式会社 IHI 基盤技術研究所

Prediction Model for Atmospheric Stress Corrosion Cracking of Stainless Steel*

Gen Nakayama** and Yohei Sakakibara**

** Research Laboratory, IHI Corporation

Stress corrosion cracking may occur when the welding structure made from stainless steel is used in oceanic moist environment. The initiation and the propagation process of atmospheric SCC (ASCC) were modeled in this report. The initiation lifetime of ASCC is estimated to be 1.1 years under the following conditions of repair-welded joints: surface residual stress in the axial direction of the welded joints of 362 MPa, residual stress in the thickness of the pipe of 200 MPa, degree of sensitization of 20%, and salt deposition of 0.1 g/m²[NaCl]. According to the relationship between the crack propagation rate and stress intensity factor, the initiated crack would penetrate the thickness of 20 mm within 7.6 years.

Key words: atmospheric stress corrosion cracking, life prediction model, initiation lifetime, crack propagation rate, stress intensity factor, crack penetration

1. 緒 言

ステンレス鋼製溶接構造物を海洋性湿潤大気環境下で使用すると、溶接による鋭敏化が起きて、溶接残留応力が高くなっていれば湿潤大気応力腐食割れ (Atmospheric Stress Corrosion Cracking, ASCC) を起こすことがある。本報では ASCC の発生と進展過程をモデル化し、新たな実験などを行わずに既存のデータから ASCC 発生寿命、および貫通寿命を推算した。

1.1 ASCC の発生要因

(1) 鋭敏化

鋭敏化の程度の指標としてシュウ酸エッチング試験 (ASTM A262A), 熱酸試験 (ASTM A262B~E), EPR 試験 (JIS G0580) などが規格化されている。A262A の Step, Dual, Ditch の境界が EPR 試験における電気化学的再活性化率 Ra の 2%, 20%¹⁾, Huey 試験 (A262C) の 1 g/m²/h が Ra の 18~22%²⁾ に対応している。湿潤大気環境で供用されているステンレス製プラント構成機器、および、鋭敏化熱処理を施した短冊形試験片の海洋性湿潤大気環境曝露における ASCC 発生比率の Ra 依存性^{3)~6)} を Fig. 1(a) に示す。実機などの溶接構造物 (□) および ASCC 試験片 (○) に対して、ASCC 発生比率は ASCC が発生した数をサンプル数で除したものである。 $Ra \leq 5\%$ ではほとんど ASCC 感受性を示さず、 $5\% < Ra < 20\%$ では Ra とともに ASCC 感受性が大きくなって $Ra \geq 20\%$ では高い ASCC 感受性を示している。

(2) 残留応力

配管溶接継手の軸方向の表層の溶接残留応力は板厚 $t = 8$ mm の場合の 380 MPa 程度をピーク⁷⁾ に t の増加に

伴って小さくなる。補修溶接を行うことによって熱影響部の鋭敏化した領域が広がり SCC き裂が多数成長する。CBB 試験 (2 mm t の定ひずみ曲げ試験片を 250℃ の高温水中に浸漬) 後のき裂深さ C_d と Ra の関係^{1), 8)} は $Ra > 5\%$ で SCC が発生し C_d は Ra とともに深くなる。 C_d の t 依存性⁹⁾ および C_d と Ra との関係¹⁾ から求めた溶接継手の Ra - t 関係から、 Ra の推定値は t の増大とともに大きくなる。したがって、大口径配管の溶接継手の内面側から試験片を採取して一定応力もしくは定ひずみを付与した SCC 試験を実施した場合には、 Ra の大きな厚肉の溶接継手材の SCC 感受性は高くなる。しかしながら、 Ra は大きくなるものの溶接残留応力が低いため実機供用の溶接継手での SCC 感受性はそれほど高くならず、むしろ板厚の薄い小口径管の SCC 事例¹⁰⁾ が報告されている。

432 mm ϕ , 19.6 mm t の周継手溶接部の軸方向の溶接残留応力¹¹⁾ は外表面側で降伏応力を超える 300 MPa 以上になる。板厚内部では残留応力が低下し、板厚中央部では圧縮の残留応力となる。外表面側に溶接補修を行うと板厚全体に 100~200 MPa の引張りの残留応力が生じる。

(3) 付着海塩量

内海に面した海岸域における U 字曲げ試験片の曝露試験¹²⁾ で、付着海塩が降雨で洗い流される環境では半年後に ASCC は発生していなかった (10 か月後にき裂を確認)。一方、付着海塩が蓄積して洗い流され難い環境では半年後に ASCC き裂が確認され、そのき裂長さは 1 mm を超えていた。付着した海塩は雨で洗い流されても数日で回復し、定常的な海塩付着量¹³⁾ は外洋に面した環境で $10^{-1} \sim 3 \times 10^0$ g/m², 内湾で $10^{-2} \sim 10^{-1}$ g/m², 田園地域で $3 \times 10^{-3} \sim 3 \times 10^{-2}$ g/m² とされている。

曝露した鋭敏化ステンレス鋼製定ひずみ曲げ試験片の自然電位¹⁴⁾ は曝露開始から 20 日経過後、および 95 日経過後から低下している。したがって、海洋性湿潤大気環境においても電位挙動から ASCC の発生・進展の過程が捉えられている。

すなわち鋭敏化、応力、および付着海塩が整えば、数

* 第 59 回材料と環境 (2012 年, 旭川) で発表

** 〒235-8501 横浜市磯子区新中原町 1 番地 (1, Shin-Nakahara-cho, Isogo-ku, Yokohama, 235-8501 Japan)

Fig. 1 Accelerating factor dependences of ASCC initiation lifetime.

百～数千時間でASCCが発生している。

鋭敏化ステンレス鋼のSCC発生寿命は各加速因子依存性関係式を掛け合わせた予測モデル¹⁵⁾が提唱されており、中性塩化物環境系¹⁶⁾においては；

$$a = a_0 \times f_{\text{crevice}} \times f_{\text{potential}} \times f_{\text{stress}} \times f_{\text{chloride ion concentration}} \times f_{\text{degree of sensitization}} \times f_{\text{temperature}} \\ = a_0 \times [f_c \cdot (E - E_{R,SCC})]^{-1} \times (S_T/S_y - 0.5)^{-2} \times ([Cl^-])^{-0.5} \times Ra^{-4.1} \times \exp(Q/T) \quad (1)$$

ただし、ASCCに対しては定式化されていない。

1.2 ASCCを起点とするき裂進展過程

ケミカル分野の304/316系ステンレス鋼溶接部近傍のSCC挙動調査¹⁷⁾では、SCCを確認した時点での C_d を確認までの供用期間で除した平均SCCき裂進展速度 da/dt は $10^{-1} \sim 5 \times 10^2$ mm/年の範囲に分布している。海洋性環境に置かれたType304鋼製タンク鏡板(5 mm t)の溶接部のASCC事例では16年で貫通が確認され、 $da/dt = 0.3$ mm/年である。ここではSCC発生寿命が長いのか短いのか

に関わらず発生寿命は無視されているため、正味の da/dt はこれより速いことになる。

多くの系のSCCに対して da/dt と応力拡大係数 K との関係が整理されており、通常炉環境中の da/dt - K 関係¹⁸⁾は指数を K の2.161乗として $K = 20 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ では2.9 mm/年と計算される。

SUS304(0.05%C)製CT試験片のノッチ先端部に設けたスリットに塩化物水溶液を付与して恒温恒湿環境に保持した模擬湿潤大気環境におけるき裂進展試験¹⁹⁾では $da/dt = 5 \times 10^{-3} \sim 3 \times 10^1$ mm/年(人工海水, 50°C, 35% R.H.)で粒内型のSCCであった。

2. ASCC発生、および、進展予測モデル

2.1 ASCC発生寿命予測

ASCC発生寿命におよぼす各種加速因子依存性の反映に際して水溶液中のSCC関係式¹⁶⁾を活用した。

Type304ステンレス鋼の設計応力($S_y = 207 \text{ MPa}$)の1.75倍の362 MPaを付与した、 Ra をパラメーターとしたType304鋼の80°C, 0.35% [NaCl]水溶液中での同一条件で6本の定荷重試験¹⁶⁾($\phi 5 \text{ mm}$)が行われている。指数分布モデルにおける累積分布関数 $F(t)$ は寿命下限値である位置パラメーター a と標準偏差である尺度パラメーター θ で記述される。

$$F(t) = 1 - \exp[-(t-a)/\theta]; \quad t \geq a \quad (2)$$

Ra をパラメーターとした定荷重試験で得た a の Ra 依存性¹⁶⁾は $Ra^{-4.1}$ で、ASCC発生寿命 a_{ASCC} の Ra 依存性も同様の依存性関係が成り立つとして $Ra^{-4.1}$ とした。

$Ra = 31\%$, 80°C, 362 MPaにおける a の塩化物イオン濃度依存性¹⁶⁾と屋外曝露試験における平均 da/dt の付着塩分量依存性¹⁴⁾から、ASCCにおける da/dt の塩化物濃度依存性を求めた。SCCの発生が早ければ進展速度も速いと見込まれることから a の逆数と da/dt の比が一定と仮定した。付着塩分量[NaCl] (g/m^2)をSCC発生寿命予測式の水溶液中の塩化物濃度 $[Cl^-]$ (ppm)に換算した結果をFig. 1(b)に示すように式(3)の関係となる。

$$[Cl^-] = 22600 \times [NaCl]^{1.18} \quad (3)$$

0.1 g/m^2 [NaCl]はSCC発生寿命予測式上の $[Cl^-]^{0.5}$ で1500 ppm $[Cl^-]$ に置き換える。他の加速因子に対しても、同様にして関係を整理した。

$Ra = 38\%$, 30°C, 0.35% [NaCl]における362 MPaの定荷重試験から求めた $a = 678 \text{ h}$ を基準時間とした。Type304鋼製継手が溶接により鋭敏化され、 Ra が20%、外面の残留応力が362 MPa, 付着塩分が0.1 g/m^2 [NaCl], 外気温が30°Cとすれば、基準値に対して Ra が13.9倍、塩化物濃度が1.06倍、換算していない他の加速因子は1倍であるから、加速因子依存性倍率の積が14.7倍になる。基準時間の678 hに乘じて9990 h, すなわち、 a_{ASCC} は1.1年と推算される。

同様にして Ra を5～38%, 応力を150～460 MPa, 付着塩分を0.05～0.1 g/m^2 [NaCl], 外気温を30°Cとした時の a_{ASCC} を推算してFig. 2に示す。

2.2 ASCCを起点とするき裂進展の予測

海岸近傍に曝露されたU字曲げ試験片の表面のASCCき裂の長さの経時変化¹²⁾から求めた代表的なASCCき裂

Fig. 2 The dependence of the ASCC initiation lifetime on the degree of sensitization, stress, and salt deposition.

進展速度 v_0 を 0.99 mm/年とした。この時の K 値は U 字曲げ試験片の応力解析²⁰⁾ から求めた表面近傍の応力を 400 MPa、き裂深さを 0.2 mm とした時の 10 MPa $\sqrt{m}$ で代表させる。

da/dt は加速因子として付着塩分量, Ra , および, K 値を導入して, それぞれの因子の依存性関係式を掛けあわせて決定する。付着塩分量依存性は Fig. 1 (b) の関係を用いる。なお, この解析では付着塩分量に関する換算項は 0.1 g/m² [NaCl] 程度の付着塩分が見込まれる海岸環境での v_0 に代表させて省略している。 a の逆数の Ra 依存性と da/dt の Ra 依存性が重なるように軸を取って, 指数を $Ra^{0.576}$ と決めた。 K 値依存性¹⁸⁾ は $K^{2.161}$ として, $v_0 = 0.99$ mm/年に対する $K = 10$ MPa $\sqrt{m}$ で除して無次元化した。

以上のことから, 内湾に面した 0.1 g/m² [NaCl] 程度の海塩の付着が見込まれる湿潤大気環境の da/dt は,

$$\frac{da}{dt} = v_0 \times f_{\text{degree of sensitization}} \times f_{\text{stress intensity factor}} \\ = 0.99 (\text{mm/y}) \times Ra^{0.576} \times (K^{2.161}/10^{2.161}) \quad (4)$$

で計算できる。

補修溶接を施した溶接継手の軸方向の溶接残留応力の板厚分布を Fig. 3 に示したように, 表面側の残留応力を 362 MPa, 板厚内部の残留応力を 200 MPa と仮定して解析を行った。軸方向応力の板厚内分布から求めた板厚内部の各位置までき裂先端が到達した時の K 値を計算した。次に C_d は da/dt - K 関係の時間積分から計算した。なお, 進展を開始する初期き裂深さは 0.1 mm とし, その位置での応力から K 値を計算した。

Ra を 20%, 付着塩分量を 0.1 g/m² [NaCl] の Fig. 3 に示す板厚内応力分布の溶接継手のき裂進展予測を Fig. 4 に示す。ASCC 発生寿命は 1.1 年で, その後進展を開始し約 7.6 年で 20 mm の板厚を貫通すると推算することが出来る。

3. 考 察

3.1 ASCC 発生過程と寿命

ASCC 発生率 (○, □) の Ra 依存性が 80°C, 0.35% [NaCl] における a (●) の Ra 依存性がともに $Ra^{-4.1}$ とし

Fig. 3 The residual stress thickness distribution in an axial direction and the K -value in repair-welded joints.

Fig. 4 Estimation of crack propagation originating from ASCC in repair-welded joints.

て軸の目盛りを調整した結果を Fig. 1 (a) に示す。高い確率で ASCC が発生 (ASCC Ratio=1) する $Ra \geq 20\%$ では数千 h で SCC が発生し, ほとんど ASCC 感受性を示さない $Ra \leq 5\%$ では SCC の発生寿命は 30 年以上となる。したがって, ASCC と SCC の Ra 依存性は同じような時間軸で捉えることが可能である。

Fig. 2 の解析では低 ASCC 感受性領域まで長時間の a_{ASCC} 推算線を引いているが, 数十年後になって始めて ASCC が発生する可能性は台風の直撃による海塩の多量散布などの特異的な環境の変化が考慮されるような場合を除いて低いと考えられる。すなわち, a_{ASCC} の推算値がかなりの長時間になる条件では ASCC 感受性がないと判断した方が合理的であろう。

3.2 ASCC の発生と進展

Parkins は da/dt と経過時間の関係図上で SCC き裂の発生と進展を以下の 4 つの Stage²¹⁾ に分けた: Stage 1; SCC き裂生起下限界以下, Stage 2; き裂発生と, それに続くひずみ速度低下に伴う da/dt の低下, およびき裂同

士の合体過程, Stage 3; 継続的き裂発生とき裂同士の合体, Stage 4; SCC 生起下限界応力拡大係数 K_{ISCC} を越え巨視き裂の合体によるき裂進展. 有意な初期の微小き裂の発生は Stage 2 過程における初期の da/dt が速いことが寄与していると推察される.

破壊力学的なき裂進展の評価は予き裂端からの進展を前提としており, K_{ISCC} が定義されている. ただし, 発生試験から求めた K_{ISCC} は $2 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ 程度, き裂進展試験から求めた K_{ISCC} は $9 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ 程度²²⁾ と異なっている. なお, 塑性応力場で行われる発生試験は線形破壊力学としては invalid であり, 弾塑性破壊力学に基づく J 積分から導出される K_I の導入による評価²³⁾ が望まれる.

SCC の発生・進展の素過程における Parkins の Stage 2 に対応する自由表面から発生する個々の微小き裂は $50 \sim 100 \mu\text{m}$ 程度¹⁵⁾ で, 近傍の 3 個程度の微小き裂同士が合体した時点で進展性を持つ. これらの過程のモンテカルロシミュレーション²⁴⁾ も行われている.

SCC の試験条件によらず, (2)式で示した a の増大に従って θ も増大して両者の間には $\theta/a = \text{一定}$ ¹⁵⁾ が成立し, 鋭敏化ステンレス鋼の中性塩化物環境系¹⁶⁾ においては,

$$\theta/a = 1.37 \quad (5)$$

が得られ, 寿命が長いほどばらつきも大きくなることが定量的に記述される.

$$t_f = a(1 - 1.37 \ln[1 - F(t)]) \quad (6)$$

個々の微小き裂が複数個発生して近傍の微小き裂同士が合体して進展性を有するようになる過程も確率過程で支配されていると考えられる. したがって, 表面き裂長さが大きくなって定常き裂進展を開始するまでの停留時間は適当な $F(t)$ を設定することによってモデル化して推算することも可能である.

一方, 工学的な SCC 発生は定常き裂進展を始める時点と捉えられる. 小径 ($2.5 \sim 5 \text{ mm } \phi$) の定荷重試験での SCC による破断時間の大部分はき裂発生までに費やされているとみなして, 破断時間を SCC 発生寿命¹⁶⁾ として扱っている. UT 検査におけるき裂状欠陥深さの検出限界も mm オーダー²⁵⁾ である. 発生過程と進展過程のつなぎこみは今後さらに検討をする必要がある.

3.3 海洋性湿潤大気環境におけるき裂進展性

高温純水環境¹⁸⁾ や塩化物水溶液環境など環境条件がおおむね一定な系では da/dt の CT 試験片の外側面に接するバルク環境依存性が体系化されている. 一方, 条件の異なるケミカルプラントでの一連の調査¹⁷⁾ では粒界/粒内のき裂進展経路, 温度, 塩化物濃度依存性などは個々のデータの分布の中に埋もれて da/dt の加速因子依存性関係式は導出されていない.

予き裂端に塩を付与した恒温恒湿環境での試験系では da/dt の K 値依存性は明確ではなく, き裂の進展に伴いき裂進展部への塩化物イオンの供給が律速となって da/dt が大きく低下して停留¹⁹⁾ することが報告されている. 一方, 海洋性湿潤大気環境に設置された実構造物ではバルクの環境に応じてある程度連続的にき裂先端まで塩化物が供給され続けると考えられるため, ASCC による定常き裂進展が起きる. き裂内の塩化物分布などのき裂内環境を予測することは困難であるため停留現象のモ

デル化は見送るが, 平均的な ASCC 進展モデルは成立する.

通常の大口径管の継手溶接の板厚内部では圧縮の溶接残留応力¹¹⁾ になるため, 一旦 SCC が発生・進展しても力学的条件を満たさなくなるとき裂は停留して貫通には至らないことが一般的である. 従って, 板厚を貫通するような損傷は大規模な溶接補修による鋭敏化の進行と板厚内部全体にわたる引張りの残留応力が疑われる.

4. 結 論

ステンレス鋼製溶接構造物を海洋性湿潤大気環境下で使用すると, 溶接により鋭敏化して, 溶接残留応力が高ければ湿潤大気応力腐食割れ (ASCC) を起こすことがあり, ASCC 発生寿命, および貫通寿命を推算した.

1) 溶接継手の軸方向の表面側の残留応力を 362 MPa , 鋭敏化度, R_a を 20% , 付着塩分量を 0.1 g/m^2 [NaCl] とした時の ASCC 発生寿命は 1.1 年と推算される.

2) 補修溶接を施した溶接継手の軸方向の板厚内部の残留応力を 200 MPa とした時のき裂進展速の応力拡大係数関係から, 約 7.6 年で 20 mm の板厚を貫通すると推算される.

参 考 文 献

- 1) M. Akashi and K. Hattori, *Boshoku-Gijutsu* (presently *Zairyo-to-Kankyo*), **30**, 230 (1981).
- 2) Report issued by JSCE 63-2 Committee, *Boshoku-Gijutsu* (presently *Zairyo-to-Kankyo*), **39**, 641 (1990).
- 3) G. Nakayama, M. Akashi, W. Oshikawa and M. Itomura, *Proc. Materials and Environments 2000*, p.251, JSCE (2000).
- 4) S. Nakahara and K. Takahashi, *Proc. Materials and Environments 82*, p.9, JSCE (1982).
- 5) M. Akashi, *Proceedings of JSCE performance of material committee*, 05/12/98, Corrosion center (1998).
- 6) T. Fukuda, M. Akashi, W. Oshikawa and M. Itomura, *Proc. 44th Japan Conf. Materials and Environments*, p.503, JSCE (1997).
- 7) R. Sasaki, I. Masaoka, S. Kirihara, K. Imai, H. Ito, T. Koyama and T. Maruyama, EPRI workshop report, No.WS-79-174, Vol.1, Paper No.9 (1980).
- 8) M. Akashi and K. Hattori, *Boshoku-Gijutsu* (presently *Zairyo-to-Kankyo*), **30**, 559 (1981).
- 9) M. Akashi, K. Yoshida, S. Tanaka and T. Kawamoto, *Boshoku-Gijutsu* (presently *Zairyo-to-Kankyo*), **31**, 467 (1982).
- 10) M. J. Fox, EPRI workshop report, No. WS-79-174, Vol.1, Paper No.1 (1980).
- 11) P. J. Bouchard, D. George, J. J. Santisteban, G. Bruno, M. Dutta, L. Edwards, E. Kingston and D. J. Smith, *Int. J. of Pressure Vessels and Piping* **82** (2005) 299-310, Elsevier.
- 12) F. Umemura, S. Matsukura, H. Nakamura and T. Kawamoto, *Boshoku-Gijutsu* (presently *Zairyo-to-Kankyo*), **36**, 571 (1987).
- 13) T. Shinohara, S. Motoda, W. Oshikawa and M. Itomura, *Zairyo-to-Kankyo*, **54**, 375 (2005).
- 14) G. Nakayama, M. Akashi, W. Oshikawa and M. Itomura, *Proc. 46th Japan Conf. Materials and Environments*, p.125, JSCE (1999).
- 15) M. Akashi and G. Nakayama, *Proc. of Int. Symp. on plant aging and life predictions of corrodible structures*, p. 99-106, NACE International (1997).
- 16) G. Nakayama and M. Akashi, *Zairyo-to-Kankyo*, **48**, 162 (1999).
- 17) G. Nakayama, R. Nemoto, T. Kudo and M. Nakahara, *55th Japan Conf. Materials and Environments*, p.23, JSCE (2008).
- 18) The nuclear equipment standard, maintenance standard for the power generation, JSME S NA1-2002, Japan Society

- of Mechanical Engineering (2002).
- 19) H. Hayashibara, M. Mayuzumi, Y. Mizutani and J. Tani, *Zairyo-to-Kankyo*, **59**, 430 (2010).
 - 20) H. Narhorest, Welding Research Council Bull., Ser, No.6 (1950).
 - 21) R. N. Parkins, Proc. of Int. Symp. on plant aging and life predictions of corrodible structures, p. 1-14, NACE International (1997).
 - 22) G. Nakayama, Y. Sakakibara, T. Fujii, Y. Shimamura and K. Tohgo, *J. Soc. Mater. Sci. Jap.*, **59**, 890 (2010).
 - 23) T. Fujii, K. Tohgo, N. Ishizuka, Y. Shimamura and G. Nakayama, *Zairyo-to-Kankyo*, **61**, 52 (2012).
 - 24) H. Suzuki, K. Tohgo, Y. Shimamura, G. Nakayama and T. Hirano, *J. Soc. Mater. Sci. Jap.*, **57**, 1191 (2008).
 - 25) A. Kondo, K. Yamada and Y. Kikuchi, Proc. Jpn. Soc. Civ. Eng., No.471/I-24, p.135 (1993).

(Manuscript received October 11, 2012;
in final form December 25, 2012)

要 旨

ステンレス鋼製溶接構造物を海洋性湿潤大気環境下で使用すると、溶接による鋭敏化が起きていれば湿潤大気応力腐食割れ (Atmospheric Stress Corrosion Cracking, ASCC) を起こすことがある。本報では、ASCC の発生と進展過程をモデル化した。

補修溶接を施した溶接継手の軸方向の表面側の残留応力を 362 MPa、板厚内部の残留応力を 200 MPa、鋭敏化度を 20%、付着塩分量を $0.1 \text{ g/m}^2[\text{NaCl}]$ とした時の ASCC 発生寿命は 1.1 年で、き裂進展速度の応力拡大係数依存性から約 7.6 年で 20 mm の板厚を貫通する可能性がある。

キーワード 湿潤大気応力腐食割れ、寿命予測モデル、発生寿命、き裂進展速度、応力拡大係数、き裂貫通