高温純水中における鋭敏化ステンレス鋼の 粒界応力腐食割れ成長挙動*

明 石 正 恒**, 川 本 輝 明**

**石川島播磨重工業株式会社技術研究所

Intergranular Stress Corrosion Crack Propagation Behavior of Sensitized Stainless Steels in High Temperature Pure Water*

Masatsune Akashi** and Teruaki Kawamoto**

**Research Institute, Ishikawajima-Harima Heavy Industries Co., Ltd.

The intergranular stress corrosion crack (IGSCC) propagation behavior was studied for sensitized stainless steels by means of the CBB test in high temperature, high purity water. A number of duplicated specimens were tested for the purpose of statistical analyses. Results are summarized as follows. (1) A number of cracks were generated on a furnace-sensitized specimen, and their depth distribution can be fitted to the normal probability distribution. (2) The maximum crack depth distribution for each duplicated specimen can also be fitted to the normal probability distribution, as well as to the doubly exponential (largest value) probability distribution. (3) There exists the critical crack depth of around $50\text{ }\mu\text{m}$ for propagation. The crack starts steady propagation immediately after exceeding the critical crack depth. (4) The average crack velocity strongly depends upon the degree of sensitization of material, but not so upon the test temperature.

1. 緒 言

ステンレス鋼の応力腐食割れ (SCC) 成長挙動については、高温塩化物環境において多くの報告¹⁻⁹⁾がある。一方、近年沸騰水型原子炉配管用ステンレス鋼の粒界応力腐食割れ (IGSCC) 損傷に関連して注目されている鋭敏化ステンレス鋼/高温純水系においても割れ成長挙動に関するいくつかの報告¹⁰⁻¹⁴⁾があるが、その挙動は必ずしも明らかにされているとは言い難い。

これらの多くの報告では、定荷重試験あるいは低歪速度試験が用いられているが、筆者らは沸騰水型原子炉配管用ステンレス鋼の IGSCC 挙動を、そのモデル試験方法としての CBB 試験^{15), 16)}により検討してきたので、本試験における割れ成長挙動を調べた。

本稿では、大きな繰返し数の試験片を用い、最大割れ深さの確率分布の試験時間依存性から割れ伝播速度を求め、それに及ぼす材料の鋭敏化度及び試験温度の影響を検討した結果を報告する。

2. 実 験

Table 1 に化学成分を示す 6 ヒートのステンレス鋼を実験に供した。所定の鋭敏化熱処理を施した素材及び溶接継手材より、 $2\text{T} \times 10\text{W} \times 50\text{L}$ (mm) の寸法の試験片を機械加工により採取し、既報^{15), 16)}の方法で CBB 試験を実施した。試験結果を確率的に評価するために、同時に熱処理された多数の試験片を同時に CBB 試験に供した。試験環境条件は以下に示す通りであった。

温 度 : $443 \sim 563\text{K}$ ($170 \sim 290^\circ\text{C}$)

溶存酸素濃度 : 8 及び 20 ppm

pH : $5.8 \sim 6.2$

Cl^- イオン濃度: 100 ppb 以下

比抵抗 : $5 \times 10^4\text{ ohm} \cdot \text{m}$ 以上

試験片の断面光学顕微鏡観察により、試験片ごとの最大割れ深さ (a_{max}) を求めた。

3. 結 果

3.1 割れ形態及び深さ分布

CBB 試験後の試験片表面及び破面の SEM 観察結果の一例を Fig. 1 に示す。表面 SEM から、いくつかの割れが連なって大きな割れを形成している様子が窺われる。また、破面 SEM から、割れ形態は半楕円型で、

* 腐食防食協会 '79, '80, '82 春期学術講演大会で発表 (東京・機械振興会館)

** 〒135 東京都江東区豊洲 3-1-15 (3-1-15, Toyosu, Koto-ku, Tokyo, 135 Japan)

Table 1 Chemical compositions of stainless steels tested (mass %).

			C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo
A	304	2t sheet	0.064	0.43	1.15	0.018	0.011	8.60	18.56	0.13
B	304	4" pipe	0.045	0.50	1.60	0.019	0.005	9.10	18.16	0.05
C	304	2t sheet	0.049	0.79	0.94	0.026	0.005	9.25	18.36	0.08
D	304	12" pipe	0.06	0.59	1.84	0.020	0.005	9.65	18.70	
E	316	2t sheet	0.054	0.67	1.38	0.030	0.005	11.16	17.21	2.21

Fig. 1 SEM's for (a) outside and (b) fracture surfaces of a sensitized Heat B specimen.

Fig. 2 Crack depth, a , dependency of the aspect ratio, a/l , of cracks.

完全な IGSCC であることが分かる。なお、本実験の範囲内ではすべての割れが IGSCC であった。試験後の SEM 破面観察により求めた割れの Aspect Ratio (割れ深さ/割れの表面長さ: a/l) と割れ深さ (a) との関係を Fig. 2 に示す。割れ深さに関係なく、Aspect Ratio はほぼ 1/6 であった。

873 K/144 ks (600°C/40 h) 鋭敏化熱処理されたヒート B 試験片の CBB 試験後の割れ深さ (a) の分布を Fig. 3 に示す。ここでは、同一条件の試験片 3 枚について試験片中央断面の光学顕微鏡観察により得られた全割れの a の分布を正規確率紙にプロットした。深さ 50 μm を越える割れについての a の分布は正規分布によく適合する。同一熱処理の試験片を数多く試験した場合の、試験片ごとの最大割れ深さ (a_{max}) の正規確率プロットを Fig. 4 に示す。 a_{max} の分布も正規分布によく適合する。

Fig. 3 Crack depth, a , distributions for 873 K/144 ks sensitized Heat B specimens (563 K, 8 ppm DO, 360 ks-test). Fig. 4 Maximum crack depth, a_{max} , distribution for 873 K/144 ks sensitized Heat B specimens (563 K, 8 ppm DO, 360 ks-test).

3.2 割れ成長挙動

873 K/86.4 ks (600°C/24 h) 鋭敏化熱処理されたヒート A 試験片の CBB 試験後の試験片ごとの最大割れ深さ (a_{max}) の分布の試験時間依存性を正規確率プロットとして Fig. 5 に示す。深さ 50 μm を越える割れについての a_{max} の分布は正規分布に適合し、いずれのデータにも傾きのほぼ等しい直線をあてはめることができる。あてはめた直線から求めた確率密度関数の試験時間依存性を Fig. 6 に示す。割れは深さ 50 μm を越える

Fig. 5 Test duration dependency of the maximum crack depth, $a_{\max}$, distribution for 873 K/86.4 ks sensitized Heat A specimens (523 K, 20 ppm DO).

Fig. 6 Test duration dependency of the probability density function fitted to the experimental data in Fig. 5.

と一定の分布形状を保ちながら試験時間とともに深く成長して行く様子が分かる。Fig. 7 では、 $a_{\max}$ の分布の平均値 ($\bar{a}_{\max}$) 及び標準偏差 (σ) を試験時間に対してプロットした。深さ 50 μm を越えると割れは定常的に成長し、その成長速度は 2.03×10^{-9} m/s であった。また、定常成長期の σ はほぼ一定であった。

873 K/144 ks (600°C/40 h) 鋭敏化熱処理されたヒート B 試験片についての各試験時間ごとの $a_{\max}$ の分布の正規確率プロット及び $\bar{a}_{\max}$, σ の試験時間依存性を Fig. 8 及び 9 にそれぞれ示す。Fig. 5 及び 7 に示したヒート A 試験片の場合と同様な挙動が見られる。

3.3 鋭敏化度及び試験温度の影響

873 K (600°C) で種々の時間鋭敏化熱処理されたヒート C, 及び 923 K (650°C) で種々の時間鋭敏化熱処理されたヒート E の割れ成長速度の熱処理時間依存性を

Fig. 7 Test duration dependency of $\bar{a}_{\max}$ and σ for 873 K/86.4 ks sensitized Heat A specimens (523 K, 20 ppm DO).

Fig. 8 Test duration dependency of the maximum crack depth, $a_{\max}$, distribution for 873 K/144 ks sensitized Heat B specimens (563 K, 8 ppm DO).

Fig. 10 及び 11 にそれぞれ示す。また、Fig. 10 にはヒート B についての結果をも併示した。鋭敏化度の軽い場合を除いて、割れ成長速度の鋭敏化度依存性は小さかった。

873 K/144 ks (600°C/40 h) 鋭敏化熱処理されたヒート B 試験片の割れ成長速度の試験温度依存性を Fig. 12 に示す。試験温度が低いほど割れ成長速度は小さくなる

Fig. 9 Test duration dependency of $\bar{a}_{\max}$ and σ for 873 K/144 ks sensitized Heat B specimens (563 K, 8 ppm DO).

Fig. 10 Effect of aging time at 873 K on the crack velocity for Heat B specimens (563 K, 8 ppm DO).

傾向があり、Ford 及び Silverman¹³⁾ による 371 K (98°C) の定荷重試験データはその延長上にあるが、試験温度依存性は塩化物 SCC のそれ^{3), 6), 7), 9)} に比して小さい。

CBB 試験における 304 鋼の割れ成長速度測定結果をまとめて Table 2 に示す。鋭敏化度の軽い場合を除いて、CBB 試験における鋭敏化 304 鋼/高温純水系の割れ成長速度はほぼ一定で、 10^{-9} m/s のオーダーにあると言える。

Table 2 The crack velocity data for 304 stainless steels.

Heat	Temp.	DO	Thermal cycle	da/dt
A	523K	20ppm	873K/86.4ks	$2.0 \times 10^{-9} \text{ m/s}$
B	563K	8 ppm	873K/144ks	$2.2 \times 10^{-9} \text{ m/s}$
			873K/21.6ks	$2.7 \times 10^{-10} \text{ m/s}$
C	523K	20ppm	873K/10.8ks	$2.2 \times 10^{-10} \text{ m/s}$
			873K/21.6ks	$5.7 \times 10^{-10} \text{ m/s}$
			873K/32.4ks	$1.2 \times 10^{-9} \text{ m/s}$
			873K/86.4ks	$1.3 \times 10^{-9} \text{ m/s}$
D	523K	20ppm	Weld HAZ	$5.8 \times 10^{-9} \text{ m/s}$
B	523K	8 ppm	873K/144ks	$1.8 \times 10^{-9} \text{ m/s}$
	483K			$1.1 \times 10^{-9} \text{ m/s}$
	443K			$8.2 \times 10^{-10} \text{ m/s}$

Fig. 11 Effect of aging time at 923 K on the crack velocity for Heat E specimens (523 K, 8 ppm DO).

Fig. 12 Effect of test temperature on the crack velocity for 873 K/144 ks sensitized Heat B specimens (8 ppm DO).

Fig. 13 Doubly exponential probability plots for the data in Fig. 5.

Fig. 14 Test duration dependency of $\tilde{a}_{\max}$ and α determined in Fig. 13.

4. 考 察

4.1 最大割れ深さ分布

一枚の試験片に生じる割れの深さ(a)の分布が正規分布に適合し (Fig. 3), 試験片ごとの最大割れ深さ ($a_{\max}$) の分布もまた正規分布に適合する (Fig. 4) ことから, 前節において割れ成長挙動を正規分布を用いて解析した。 a の分布が正規分布の場合, その最大値としての $a_{\max}$ の分布は Gumbel¹⁷⁾ の二重指数 (最大値) 分布に従うとして解析するのが通常であって, 孔食等の局部腐食データを二重指数 (最大値) 分布を用いて解析した例^{18)~20)}は多い。

Fig. 5 のデータを二重指数分布を用いて整理した結

Fig. 15 SEM of cracked surface of a sensitized 304 specimen, after the interrupted constant load test in 523 K pure water containing 20 ppm DO.

果を Fig. 13 に示す。 $a_{\max}$ の分布は二重指数分布にも適合し, いずれのデータも傾きのほぼ等しい直線をあてはめることができる。Fig. 7 に対応して Fig. 14 では, $a_{\max}$ の分布のメジアン値 ($\tilde{a}_{\max}$) 及び尺度パラメータ (α) を試験時間に対してプロットした。Fig. 7 の場合と同様に, 深さ $50 \mu\text{m}$ を越えると $\tilde{a}_{\max}$ は定常的に増大し, α の値はほぼ一定である。また, 割れ成長速度として $2.08 \times 10^{-9} \text{ m/s}$ が得られ, Fig. 7 の場合と一致した。

試験片くり返し数が不足しているため, $a_{\max}$ の分布が正規分布と二重指数分布のどちらに良く適合するかは明らかでないが, Fig. 5 及び 7 と Fig. 13 及び 14 との比較から, どちらの分布を用いても割れ成長挙動は同様に解析される。

4.2 割れ成長限界深さ及び割れ成長挙動

Fig. 3 及び 5~9 から, 深さ約 $50 \mu\text{m}$ という値がこの系における割れ定常成長のための限界深さとなっていることが分かる。Fig. 15 には鋭敏化 304 鋼 (Heat D) の低負荷 (230 MPa) の単軸定荷重試験を中途 (1,200 h) で打切った場合の試験片表面の SEM を示すが, 割れ

Fig. 16 A schematic of crack initiation/propagation process.

Fig. 17 A cross-sectional metallography of a crack generated on a sensitized 304 specimen.

長さ約 100 μm の小さな割れが多数見られ、限界深さ以下の割れの Aspect Ratio (a/l) は大略 1/2 であることを示唆する。一方、Fig. 2 に示したように、定常成長期のそれは大略 1/6 である。これらから、Fig. 16 に模式的に示すように、浸漬初期に形成される $a/l \sim 1/2$ の割れは非成長性のものであって、これらが連なって $a/l \sim 1/6$ になって初めて深く成長するものと考えられる。

定常成長期の割れは、Fig. 17 に試験片断面のミクロ写真の一例を示すように、ミクロな枝分かれを伴いながら、マクロには枝分かれ無しに、応力方向にほぼ直角な方向に、平均的には一定の速度で定常的に成長している。

これらから、一定の試験時間後の a あるいは a_{max} のばらつきは、主として割れ成長開始までの時間のばらつきに起因するものと判断できる。

Fig. 9 のデータは割れ成長が約 1,000 μm の深さで停止することを示唆する。割れ成長の停止は割れの生成に伴う負荷応力の開放のためと考えられ、従って割れ成長停止深さは試験片内に生成された割れの数に依存すると予想される。割れ成長停止深さと割れ数との関係を調べた結果を Fig. 18 に示す。ここでは、種々の条件の試験片について浸漬時間 1,116 ks (310 h) 及び 1,800 ks (500 h) の CBB 試験を行い、前者と後者とで最大割れ

深さに変化のなかった条件の前者における最大割れ深さと 500 μm を越える割れの数との関係をプロットした。割れ数が極めて少ない場合を除いて、割れ成長は深さ約 1,000 μm で停止することが分かる。

5. 結 言

高温純水中の CBB 試験により、鋭敏化 304 及び 316 ステンレス鋼の IGSCC 成長挙動を調べた結果、次の結論が得られた。

- (1) 均質に鋭敏化熱処理された試験片には多数の割れが生じ、その割れ深さの分布は正規分布に適合する。
- (2) 同一条件の試験片ごとの最大割れ深さの分布は正規分布に適合するが、二重指数（最大値）分布にも適合する。
- (3) 割れ成長のための限界深さ（約 50 μm ）が存在し、これを越えると割れは、平均的には一定の速度で、定常成長する。
- (4) 割れ成長速度は材料の鋭敏化度に強く依存するが、試験温度依存性は小さい。

(Received August 2, 1982)

文 献

- 1) M. Marek & R. F. Hochman: *Corrosion*, **27**, 361 (1971).
- 2) 北川英夫, 大平寿昭, 結城良治: 第 22 回腐食防食討論会予稿集, p. 145 (1975).
- 3) M. J. Robinson & J. C. Scully: in "Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement of Iron Base Alloys", NACE-5, p. 1095 (1977).
- 4) J. M. Silcock; *Br. Corros. J.*, **14**, 206 (1979).
- 5) 中山武典, 浅見勝彦, 高野道典: 防食技術, **28**, 568 (1979).
- 6) 三沢俊平: in "鉄鋼の応力腐食割れ", 日本鉄鋼協会・鉄鋼基礎共同研究会・応力腐食割れ部会, p. 87 (1980).
- 7) 辻川茂男, 玉置克臣, 久松敬弘: 鉄と鋼, **66**, 2067 (1980).
- 8) 小若正倫, 山中和夫: 鉄と鋼, **66**, A229 (1980).
- 9) M. O. Speidel: *Met. Trans.*, **12A**, 779 (1981).
- 10) W. L. Clarke & G. M. Gordon: *Corrosion*, **29**, 1 (1973).

Fig. 18 Effect of the number of cracks on the maximum arrested crack depth of furnace (○)- and weld (●)-sensitized 304 specimens.

- 11) H. H. Klepfer *et al.*: "Investigation of Cause of Cracking in Austenitic Stainless Steel Piping", General Electric Company Report, No. NEDO 21000-1 (1975).
- 12) T. Kawakubo, M. Hishida, K. Amano & M. Katsuta: *Corrosion*, **36**, 637 (1980).
- 13) F. P. Ford & M. Silverman: *Corrosion*, **36**, 597 (1980).
- 14) G. A. Welch, A. K. Agrawal, J. A. Begley & R. W. Staehle: in "Corrosion and Corrosion Cracking of Materials for Water-Cooled Reactors", EPRI Report, No. NP-1741, p. 100 (1981).
- 15) 明石正恒, 川本輝明: 石川島播磨技報, **17**, 472 (1977).
- 16) M. Akashi & T. Kawamoto: 防食技術, **27**, 165 (1978).
- 17) 河田竜夫, 岩井重久, 加瀬滋男監訳: "極値統計学", 生産技術センター新社 (1978).
- 18) P. M. Aziz: *Corrosion*, **12**, 495t (1956).
- 19) H. F. Finley: *Corrosion*, **23**, 83 (1967).
- 20) 石川雄一: 防食技術, **28**, 278 (1979).