低ひずみ速度試験中に発生・進展する応力腐食割れの 直接観察およびその破壊力学的統計的評価

柴田 俊夫*, 春名 匠*

* 大阪大学工学部材料開発工学科

In-situ Observation of Stress Corrosion Crack during Slow Strain Rate Test and Estimation of the Crack Behavior by Fracture Mechanics and Statistics

Toshio Shibata* and Takumi Haruna*

* Department of Materials Science and Processing,
Faculty of Engineering, Osaka University

Slow strain rate test, SSRT, has been widely used for studies of stress corrosion cracking, SCC. In evaluating SCC susceptibility, it is important to analyze initiation and growth of SCC separately even if SSRT is used. Then we have developed a new SSRT system with a high magnification and high focusing depth CCD camera in order to make *in-situ* observation of crack behavior on the whole specimen surface during SSRT, and analyzed initiation and growth of crack separately by using fracture mechanics and statistics. As a result, the number of pits, at which crack generated, was found to increase with increase in strain. The Weibull distribution was found for K_{ISCC} and its mode was $2 \text{ MN} \cdot \text{m}^{-8/2}$. While, crack growth rate showed double exponential distribution and its mode was about $10^{-8} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. Thus, This technique could evaluate SCC susceptibility by separating crack initiation and growth.

Key words: stress corrosion cracking, slow strain rate test, *in-situ* observation of crack behavior, K_{ISCC} , crack growth rate

1. 緒 言

近年、応力腐食割れ (SCC) 試験法の一つである低ひずみ速度試験 (Slow Strain Rate Technique: SSRT) 法が、原子炉材料関係^{1)~3)} や油井管材料関係^{4)~6)} をはじめとして、SCC 研究に広く用いられるようになった。

この SSRT による SCC 感受性の評価は、一般的に試験後の SCC 破面率、破断伸び、最大応力やそれらを組み合わせたパラメーターなどの因子により、比較的単純に行われている。しかしながら、これらの因子には、き裂の発生・進展過程が複雑に影響を及ぼすことが考えられるため、SCC 現象をさらに詳細に検討するためにはき裂の発生・進展過程を区別してそれぞれを評価する必要がある。き裂の挙動に注目した SCC 感受性の評価には、従来、WOL 試験片や DCB 試験片など単一予き

裂を有する試験片を用いた破壊力学的試験が行われており^{7)~9)}、き裂長さの光学顕微鏡による直接測定、電気抵抗測定などによる間接測定によって、SCC 発生の臨界応力拡大係数 (K_{ISCC}) やき裂進展速度など SCC に関して重要な情報が得られている。しかし、これらの試験片の加工コストが高いこと、また K_{ISCC} に近い力学的条件では、き裂進展の開始までに長時間を必要とする場合があることなどの欠点がある。

そこで本研究では、SSRT 中に平滑試験片上に発生する多数個のき裂の発生・進展過程を CCD カメラを用いて連続的に観察するシステムを試作し、試料表面上の個々のき裂挙動 (数、発生時間、破壊力学的因子など) を解析し、統計的に検討することを試みた。

2. 実験装置

Fig. 1 に実際に本研究で用いた CCD カメラ付 SSRT

* 〒565 大阪府吹田市山田丘 2-1 (2-1, Yamada-oka, Suita, Osaka, 565 Japan)

Fig. 1 A cell of the slow strain rate test attached with CCD camera system.

A: CCD camera, B: Cell, C: Specimen, D: Heater, E: Thermocouple, F: Reference electrode.

Fig. 2 Schematic diagram of the slow strain rate test with in-situ observation system by CCD camera.

装置の写真を示した。また、Fig. 2 には CCD カメラ付 SSRT 装置の構成図を、Fig. 3 には自作したセルの平面図を示した。SSRT 装置は東伸工業(株)製 SSRT MINI-1000 である。セルは CCD カメラによる試料表面のその場観察に適した形状に、アクリル板を用いて自作した。セルの形状は Fig. 3 に示したようにほぼ半円筒形(高さ 80 mm)であり、その平面側を CCD カメラの対物レンズと対向させた。この観察方向のアクリル板(3 mm²)外面と試料表面との間隔は 18 mm である。

表面き裂の連続観察に用いた CCD カメラシステムは(株)モリテックス製 SCOPEMAN 503 である。この CCD カメラシステムの特徴は、100 W ハロゲンランプ光源からの高強度光を光ファイバーによって対物レンズの周囲から被写体に均等に供給することにより、非常に被写界深度の深い映像を得ることができる点にある。本研究に用いた、14インチモニタ上での画面倍率が50倍と

A: CCD lens
B: Specimen
C: Heater
D: Stoppered hole
E: Reference electrode
F: Thermo-couple
G: Stoppered hole

Fig. 3 Plane diagram of the cell of the slow strain rate test.

なる対物レンズの大気中での特性は、作動距離 14 mm、被写界深度 4 mm となっているが、上述した 18 mm の(水溶液層+アクリル層)を通して観察した場合には作動距離は約 21 mm にも達する。したがって、従来の光学顕微鏡での SCC 挙動のその場観察における欠点であった短作動距離が大幅に改善され、試料表面とセル壁面との距離を比較的離すことが可能となり、試料近傍の水溶液の温度分布を比較的均一にすることができた。

50 倍のレンズを装着した CCD カメラの測定視野は約 5×4 mm である。そこで、X-Z ステージを用いて CCD カメラの対物レンズ部を二次元走査させ、この測定視野より広い面積を持つ試料ゲージ部全体に発生する多数個のき裂をすべて観察することを可能とした。また、その観察結果は家庭用 VTR によって記録される。X-Z ステージの位置制御ならびに動作時間の制御はパーソナルコンピュータ(NEC 製 PC-8801 mkII)によって行われているため、X-Z ステージと VTR の動作時間を同期させることで、昼夜を問わず定期的に、自動的に試料ゲージ部全体に発生したき裂挙動の観察・記録を行うことができ、き裂の詳細な経時変化を得ることが可能となった。

セルには、さらに参照電極、対極も装備されており、ポテンシostatにより、SSRT 中における試料の自然電位の測定ならびに試料電位の制御を行うことができる。また、これらの値はクロスヘッド変位・荷重と同時

にペンレコーダーに記録され、き裂の経時変化に対応させることができる。

3. き裂の解析方法

き裂観察システムにより観察・記録されたき裂の発生進展過程を VTR によって 14 インチモニター上に再現し、個々のき裂長さを試験時間に対して測定した。このシステムの分解能は約 20 μm である。この測定結果より、き裂の発生数および破壊力学的因子（つまり、 K_{ISCC} およびき裂進展速度）などを解析し、き裂の発生と成長を分離して評価することが可能となった。ところで、Newman, Jr.-Raju¹⁰⁾ は、平板弾性体上に存在する Fig. 4 に示すような半楕円形の表面き裂先端の任意の点 P に対する応力拡大係数 (K_I) を三次元有限要素法により解析し、次の計算式を提案した。その計算式を次に示す。

$$\begin{aligned} K_I &= \sigma \sqrt{\pi a} / Q \cdot F(t, c, b, \phi) \\ Q &= 1 + 1.464 (a/c)^{1.65} \\ F &= [M_1 + M_2(a/t)^2 + M_3(a/t)^4] \cdot f_\phi \cdot g \cdot f_w \\ M_1 &= 1.13 - 0.09 (a/c) \\ M_2 &= -0.54 + 0.89/[0.2 + (a/c)] \\ M_3 &= 0.5 - 1.0/[0.65 + (a/c)] \\ &\quad + 14 \cdot [1.0 - (a/c)]^{24} \\ g &= 1 + [0.1 + 0.35 (a/t)^2] (1 - \sin \phi)^2 \\ f_\phi &= [c^2 \cos^2 \phi + \sin^2 \phi]^{0.25} \\ f_w &= \{\sec [(\pi(a/c)/2(c/b)) \cdot \sqrt{(a/t)}]\}^{0.5} \end{aligned}$$

ここで、 a はき裂深さ、 $2b$ は試料の幅、 $2c$ はき裂長さ、 t は試料の厚さ、 ϕ は Fig. 4 中に示した角度である。本研究における K_I は、塑性変形域でのき裂に対しても、この計算式に基づいて求められた。この場合、表面き裂の深さ方向の形状が非常に重要なのであるが、本研究では表面き裂の形状についてはまだ詳細に検討していないので、半円形と仮定した。また、表面のき裂長さを検討の対象とするので、表面（つまり $\phi=0$ ）におけるき裂の K_I を算出した。

4. 本試験装置による実験結果

4.1 実験方法

供試材である厚さ 2 mm の Type 304 L 鋼板 (C: 0.028, Si: 0.80, Mn: 1.14, P: 0.03, S: 0.01, Ni: 10.18, Cr: 18.70 mass%) をゲージ長さ 20 mm・ゲージ幅 12 mm の平滑引張試験片に加工し、溶体化処理 (1323 K×3.6 ks, WQ) を行った。この試験片をエメリー紙 (～6/0) で研磨した後 SSRT に供した。

溶液には、前報¹¹⁾ で SCC 感受性が高いことが示された 20 mass% NaCl + 10⁻² kmol・m⁻³ Na₂S₂O₈ 水溶液を 353 K にて用いた。また、この溶液は HCl により pH 4 に調整されている。

Fig. 4 Schematic diagram of a semi-elliptical surface crack in a finite-thickness plate.

次に実験手順を述べる。試料を取り付けたセル内に上述の試験溶液を大気開放状態で導入し、自然電位のほぼ安定する 10.8 ks 後に SSRT を開始した。SSRT に用いたひずみ速度は 8.3×10⁻⁷ s⁻¹ である。SSRT 開始と同時に上述したき裂観察システムを動作させ、試料観察面全体のき裂の発生・進展過程を 2～3 時間ごとに観察・記録した。また、同時にクロスヘッド変位、荷重および自然電位も測定した。自然電位の測定には Ag/AgCl (3.3 kmol・m⁻³ KCl, 室温) 電極を参照電極として用い、以下に示す電位は測定値をそのまま示した。

4.2 実験結果および考察

4.2.1 試料の変形にともなう応力およびき裂長さの変化

SSRT の結果得られた、試料の変形にともなう応力および自然電位の変化を Fig. 5 に示した。応力はひずみの増加にともない上昇し、約 40% のひずみ量において最大値を示し、その後減少した。自然電位については、試

Fig. 5 Changes in stress and corrosion potential with strain at strain rate of 8.3×10⁻⁷ s⁻¹.

Fig. 6 Specimen surface after the slow strain rate test.

Fig. 7 Process of crack initiation and growth during the slow strain rate test by *in-situ* observation system; strain of (a) 11, (b) 25, (c) 32, (d) 39%.

Fig. 8 Changes in length of each crack with strain.

験直前には -380 mV であり、変形の増加とともに周期の長い振動を繰り返しながら徐々に降下した。

SSRT 後の試料表面を Fig. 6 に示した。この写真に示したように、試料表面には多数のき裂が発生・進展し、そのき裂のほぼ中央に孔食が認められた¹¹⁾。また、この写真から得られた全ゲージ部に発生したき裂数ならびに平均き裂は長さそれぞれ 34 個、 $1280\ \mu\text{m}$ であった。そこで次に、上述したき裂観察システムを用いて、これらの多数個のき裂の発生・進展過程を個別に、詳細に観察・解析した。

4.2.2 き裂観察システムによる表面き裂の観察結果

き裂観察システムによって観察された、SSRT 中の試料表面の経時変化を Fig. 7 に示した。この写真は、同一位置での観察結果である。この図にみられるように、まず、孔食が発生・成長し、あるひずみ量でき裂が孔食を起点として発生し、試料の変形にともないき裂が成長することが明確に認められた。

SSRT 中に試料表面に発生・進展した個々のき裂に対して、その起点であった孔食の幅およびき裂長さのひずみ量に対する変化を Fig. 8 に示した。図中の白印は孔食径を、また黒印はき裂長さを示している。この図より、き裂はすべて孔食を起点に発生・進展すること、また、一つのき裂に注目すると、き裂はほぼ一定の進展速度で成長することが認められた。さらに、各き裂ごとに比較すると孔食発生の潜伏時間やき裂進展速度などに差がみられた。そこで次に、き裂の起点である孔食の発生挙動、ならびに個々のき裂の K_{ISCC} およびき裂進展速度を統計的に評価・検討した。

4.2.3 き裂の各因子に対する検討

前述したように、本系でのき裂は孔食を起点として発生する。したがって、試験中に発生する孔食数の増加挙動を評価することはき裂数を評価することと同じ意味を持つ。そこで、SSRT 中における孔食数の増加挙動を調

Fig. 9 Cumulative number of pits as a function of strain.

べた。Fig. 9 には SSRT 中にけるひずみ量の増加にともなう累積孔食数の変化を示した。この図により、孔食数はひずみの増加とともに増加することが明らかになった。この結果は、材料に塑性変形が生じ、表面にすべりステップが形成されることで、不動態皮膜が破壊され、孔食が容易に発生するというモデル¹²⁾で説明できる。

次に、表面観察によって確認された、き裂発生直前の孔食径から算出される応力拡大係数 ($K_{I\text{pit}}$) およびき裂

発生直後のき裂長さから算出される $K_{I\text{SCC}}$ のヒストグラムを Fig. 10 (a) に示した。この図にみられるように、それぞれの値がばらついていることがわかる。また、これらの値の累積確率を平均ランク法^{13),14)}により算出しワイブル確率紙にプロットすると、Fig. 10 (b) に示したように直線関係が成立し、ワイブル分布に従うことが確認された。つまり、ワイブル分布が最弱リンクモデルから構築されている¹⁵⁾ことを考慮すると、き裂はある力学的条件においてもっともき裂を発生させやすい孔食から発生することが推察される。また、この図から得られる $K_{I\text{pit}}$, $K_{I\text{SCC}}$ の最頻値 (累積確率=63% のときの値) はそれぞれ $1.6 \text{ MN}\cdot\text{m}^{-3/2}$, $2.7 \text{ MN}\cdot\text{m}^{-3/2}$ であった。本研究では 2~3 時間おきに試料表面を観察しているため、孔食からき裂が発生する瞬間を観察することはできなかった。したがって、真の $K_{I\text{SCC}}$ の値は、本解析での $K_{I\text{pit}}$ と $K_{I\text{SCC}}$ との間の値、すなわち約 $2 \text{ MN}\cdot\text{m}^{-3/2}$ であると思われる。

一方、き裂進展速度のヒストグラムを Fig. 11 (a) に示した。ただし、各き裂長さはひずみ量 (すなわち時間) に対して完全な直線関係を示さないため、最小自乗法によりき裂進展速度を算出した。また、図の横軸は対数で示した。この図からわかるように、約 $10^{-8} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ の進展速度を持つき裂がもっとも多く、低速度側により多くばらついた。このデータの累積確率を平均ランク法^{13),14)}により算出し二重指数確率紙にプロットすると、Fig. 11

Fig. 10 Distributions of $K_{I\text{SCC}}$ and $K_{I\text{pit}}$ which obtained from width of pit immediately before a crack generates; (a) histogram and (b) Weibull probability plot.

Fig. 11 Distribution of crack growth rate; (a) histogram and (b) double exponential probability plot.

Fig. 12 Relation between crack growth rate and K_I .

(b) により、確率が 10%~90% の範囲で直線関係が成立し、き裂進展速度のばらつきはほぼ二重指数分布に従うことが明らかになった。

Fig. 12 には、従来、破壊力学の分野で用いられ、上述の結果から算出される K_I とき裂進展速度の関係を範囲によって示した。以上のように、孔食発生までの潜伏時間、 K_{ISCC} ならびにき裂進展速度にばらつきが生じるために、破断時間などの従来用いられている SCC 評価因

子にばらつきが生じることが明らかになった。

5. 本 SCC 試験に対する今後の検討課題

上述したように、SSRT 中の試料表面の直接観察により孔食の数・直径およびき裂長さの成長過程から孔食数のひずみ量依存性、個々のき裂の K_{ISCC} 、き裂進展速度を得ることができ、従来 SSRT において単純に評価された SCC 感受性をさらに詳細に検討できることを示すことができた。今後の検討課題として次の点が挙げられる。① より正確な K_{ISCC} を得るために、本解析の仮定である「き裂の形状が半円形であること」を詳細に検討する必要がある。② き裂発生までの潜伏時間を経過するまでに応力が上昇するために K_{ISCC} が多少過大評価される恐れがあるため、ひずみ速度を変化させてひずみ速度に依存しない K_{ISCC} を求めることが必要である。③ 試料表面に発生したき裂の挙動 (K_{ISCC} 、き裂進展速度など) と孔食底部で発生したき裂の挙動との対応関係を明確にする必要がある。④ 本研究で用いた試料は破壊力学的解析の条件である「完全弾性体」ではないため、求めた K_{ISCC} は定性的な SCC 評価因子である。弾塑性体の破壊力学的評価には J 積分値を用いた方がより物理的に意味があるため、現在、この評価法の本研究への導入を検討中である。これらの点を克服することによりさらに正確なき裂の発生・進展挙動を低加工コストの平滑試験片を用いて、SSRT により迅速に検討することができると思われる。

6. 結 言

(1) SSRT 中に平滑試験片上に発生する多数個のき裂の発生・進展過程を CCD カメラを用いて連続的に観察するシステムを試作したことにより、試料表面上のき裂挙動（数、発生時間、 K_{ISCC} 、き裂進展速度）を統計的に解析することが可能となった。

(2) Type 304 L/($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8 + \text{NaCl}$) 系での SCC において、き裂の起点である孔食の数はひずみの増加とともに増加した。

(3) K_{ISCC} はワイブル分布を示し、その最頻値は約 $2 \text{ MN} \cdot \text{m}^{-3/2}$ となった。また、き裂進展速度は二重指数分布を示し、その最頻値は約 $10^{-8} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ となった。

(Received June 6, 1992)

文 献

- 1) D. A. Vermilyea: *Corrosion*, **29**, 442 (1973).
- 2) M. Hishida & H. Nakada: *Corrosion*, **33**, 332 (1977).
- 3) J. R. Cels: *Corrosion*, **34**, 198 (1978).
- 4) J. K. Lee & Z. Szklarska-Smialowska: *Corrosion*, **44**, 560 (1988).
- 5) D. R. McIntyre, R. D. Kane & S. M. Wilhelm: *Corrosion*, **44**, 920 (1988).
- 6) 正村克身, 石沢嘉一, 稲積 透, 橋爪修司, 松島 巖: 鉄と鋼, **74**, 141 (1988).
- 7) 小若正倫, 長野博夫, 工藤赳夫, 山中和夫: 防食技術, **30**, 218 (1981).
- 8) 向井喜彦, 村田雅人: 溶接学会誌, **48**, 937 (1979).
- 9) 辻川茂男, 玉置克臣, 久松敬弘: 鉄と鋼, **66**, 2067 (1980).
- 10) J. C. Newman, Jr. & I. S. Raju: *Eng. Fract. Mech.*, **15**, 185 (1981).
- 11) 柴田俊夫, 春名 匠, 藤本慎司, 中根慎介: 鉄と鋼, **77**, 1511 (1991).
- 12) 高野道典, 下平三郎: 日本金属学会誌, **29**, 553 (1965).
- 13) E. G. Gumbel: "Statistics of Extremes", Columbia University Press (1958).
- 14) 腐食防食協会編: 「装置材料の寿命予測入門」, p. 63, 丸善 (1984).
- 15) "A Statistical Theory of the Strength of Material", W. Weibull ed.: No. 151, Ingeniors Vetenskaps Akademien Handligar, Stockholm (1939).