ステンレス鋼の高温水中 SSRT 試験における SCC き裂の直接観察

谷 純一*, 加藤 俊二*

* 財団法人電力中央研究所

Direct Observation of Stress Corrosion Cracks During SSRT Test of Stainless Steel in High Temperature Water

Jun-ichi Tani* and Shunji Kato*

* Central Research Institute of Electric Power Industry

Direct observation of the specimen was applied on slow strain rate technique (SSRT) test in high-temperature water to investigate stress corrosion crack initiation of a stainless steel. Cracks larger than 100 μm were detected by the optical behavior. The strain, at which a crack initiation was detected (crack initiation strain) decreased with decreased dissolved oxygen (DO) concentration, although the number of cracks did not have any correlation with DO concentration. The crack initiation strain was proportional to the maximum stress of the SSRT test specimen, but had no relationship with the IGSCC ratio on the fractured surface of the specimen. Thus the maximum stress was considered to be a good indicator of crack initiation.

Key words : SCC, stainless steel, crack initiation, high temperature water, in-situ observation

1. 緒 言

一般に応力腐食割れ(SCC)は発生と進展の過程に分けて考えることができ、軽水炉の冷却材などの高温水中におけるステンレス鋼の SCC も、そのように扱うことが可能である¹⁾。

SCC のき裂進展過程については、CT 試験片、DCB 試験片などを用いて破壊力学試験に準じたき裂進展試験が適用される²⁾。この場合、き裂先端の応力条件(応力拡大係数)とき裂進展速度の関係が得られるため、定量的な評価が可能である。

一方、SCC き裂の発生を単独で評価する方法は存在せず、低ひずみ速度試験(SSRT)、定荷重試験などによりき裂の発生から進展までを含めた感受性として評価される。しかし、SSRT に他の計測手法を組み合わせることにより、き裂発生に関する情報を抽出する試みもなされてきた。その方法としては、試験途中で適宜試験片を取り出し SEM により観察する方法³⁾、電位差法によるき裂の検出⁴⁾、電流ノイズの計測による皮膜の破壊修復過程からき裂発生までの評価^{5),6)}、CCD カメラなどによる試験片表面のき裂観察⁷⁾⁻¹²⁾ などである。このうち、電位差法は試験片の断面積の変化を捉える方法であるため、微小き裂発生による断面積の変化よりも変形に伴う断面収縮の影響が大きいと考えられる。また、電流ノイズは、原理的には最も感度が高いと考えられるが、電流ノイズとき裂の関係が必ずしも明らかではない。一方、その場でのき裂観察法は最も直接的に SCC 発生を検出できるため、SCC き裂発生の評価に有効であると考えられる。

我々が研究対象としている、高温水中におけるステンレス鋼の SCC については、直接観察の例は少ない^{13),14)}。本研究では、高温水中で SSRT を行いつつ試験片表面を観察可能な試験機を作製し、ステンレス鋼の SCC き裂発生が検出可能であるか調べるとともに、き裂観察手法を破面率などによる従来の評価法と比較することとした。

2. 実 験

2.1 試 験 片

供試材には Table 1 に示す化学組成の 304 ステンレス鋼を用いた。ステンレス鋼の SCC 感受性を高めるために、最近の市販材よりも C 量を高くした。試験片への加工に先立って、溶接熱影響部を模擬するために、同材を 893 K (620°C) で 43.2 ks (12 h) 熱処理後炉冷した。

熱処理後の材料は Fig. 1 に示すような、平行部の直径が 3.5 mm、長さ 4 mm の丸棒型単軸引張試験片に加工した。試験片表面の観察を容易にするためには試験片形状は平板状であることが望ましいが、き裂の発生時間のばらつきを抑えるためには、等方な円柱状の試験片が有利であると考えた。また、平行部が短いのは、後述する観察機構の視野に合わせたためである。

2.2 SCC 試験

試験には SSRT 試験装置を含む高温高圧のループを用いた。SSRT 試験装置を備えたオートクレーブには Fig. 2 のようにサファイア製の耐圧覗き窓を取り付けて

Table 1 Chemical composition of test material in wt%.

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr
0.055	0.59	0.88	0.026	0.014	9.51	18.5

* 〒201-8511 狛江市岩戸北 2-11-1 (2-11-1, Iwado-kita, Komae, 201-8511 Japan)

Fig. 1 Dimensions of SSRT specimen.

Fig. 2 Top view of the specimen and the observation system.

あり、試験片表面の様子を CCD カメラにより観察可能となっている。試験片には $4 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ の定ひずみ速度で、破断するまで変形を加えた。試験水の温度は沸騰水型軽水炉(BWR)の炉水と同じ 561 K (288°C) とした。水質成分は BWR 炉水中に存在する化学種から、酸素、過酸化水素、水素およびクロム酸を選び、それぞれを単独または複合添加した。水質成分のうち溶存酸素、溶存水素は、試験水を加熱器に送る前に貯水タンクで濃度調整し、高温水中で不安定な過酸化水素、クロム酸は高圧ポンプを用いて試験槽内に直接注入した。クロム酸は無水クロム酸を純水に溶解したものを注入した。試験槽内

の水の一部を連続サンプリングし、溶存酸素、溶存水素、電導度を計測した。クロム酸を注入する試験では、サンプリングした水をイオンクロマトグラフにより分析した。

SSRT 試験中 6 時間おきに 5 分間、試験片表面を CCD カメラにより観察し、ビデオレコーダーに記録した。試験終了後に画像を再生して観察時間ごとのき裂長さ、き裂発生数を調べた。

試験終了後、試験片の破断面を走査電子顕微鏡で写真撮影し、破断面に対する粒界型 SCC 破面の割合(粒界破面率)を調べた。また、応力 ひずみ曲線から最大応力を求めた。

3. 結果および考察

3.1 SSRT 試験とき裂観察

CCD カメラで観察した SSRT 試験片表面の写真を図 3 に示す。試験の水質条件は、溶存酸素 250 ppb、過酸化水素 200 ppb、クロム酸 300 ppb である。観察システムの解像度はテレビ画面の画素数から単純に割り出すと $20 \mu\text{m}$ であるが、実際にはサファイア窓の腐食、試験水の温度不均一による像の乱れなどにより、き裂の検出限界はテレビ画面上で約 $100 \mu\text{m}$ であった。また、観察窓は試験片の 1 方向のみに設置してあるため、側面や反対側でのき裂発生は観察できない。本報告においては、観察窓に面した側の試験片表面でき裂が初めて観察された時点とき裂の発生、そのときのひずみ量をき裂発生ひずみと呼ぶこととする。ただし、試験片表面の観察は 6 時間ごとで、その間のひずみ変化は約 0.9% であるため、き裂発生ひずみには 0~0.9% の誤差が含まれている。また、試験片が破断するまでに観察窓に面した側で認められたき裂発生事象の総数をき裂発生数と呼

Fig. 3 Cracking on a SSRT specimen.

Fig. 4 Stress-strain curve and the crack length on a SSRT specimen.

ぶ。

Fig. 3 より、画像を記録したときのひずみと個々のき裂長さの関係が得られる。そのき裂観察の結果を応力-ひずみ線図上にまとめたものを Fig. 4 に示す。き裂長さは画面から直読した値であるが、試験片は円柱状であるので、周辺部で観察されたものは表面上の実際の長さとは異なる。よって、き裂長さはき裂の進展の度合いを知る目安として用いた。複数のき裂がつながった場合には、つながる前に短かった方のき裂が消滅し、つながる前に長かった方のき裂がつながった後の長さになるようにプロットした。個々のき裂長さのプロット数がき裂発生数に相当する。本報告においては、図中に示されたき裂発生ひずみ量とき裂発生数に着目することとする。

3.2 き裂発生と水質の関係

すべての試験結果を Table 2 に示す。表中で、溶存酸素、溶存水素、クロム酸、電導度はオートクレープからサンプリングした水の計測値であるが、過酸化水素は計測ができないので注入濃度を示した。試験条件は SCC に関与すると考えられる複数の化学種の濃度を個々に変化させており、BWR 実プラントでの実績値を模擬しているわけではない。溶存酸素はすべての試験に共通の水質成分であるので、以下に SSRT 試験で得ら

Fig. 5 Effect of dissolved oxygen on IGSCC ratio.

れた粒界破面率、およびき裂観察で得られたき裂発生ひずみ、き裂発生数を溶存酸素濃度との関係で示すこととする。

SSRT では粒界破面率を SCC 感受性の指標として用いることが多い。初めに、粒界破面率の溶存酸素濃度依存性を Fig. 5 に示す。横軸の溶存酸素濃度は、オートクレープの水をサンプリングして計測した値であるので、過酸化水素を添加した場合には、過酸化水素の分解によって生成した酸素の分も含む。粒界破面率は溶存酸素濃度が高いほど増加した。また、溶存酸素濃度がほぼ同一の条件であっても過酸化水素、クロム酸などの酸化剤が添加された場合は添加しない場合よりも粒界破面率が高くなった。溶存酸素による SCC 感受性の上昇は、過去にも報告例が多く、本試験の結果はそれらと定性的に一致する。

次に、試験片の *in-situ* 観察によって得られたき裂発生ひずみ量の溶存酸素濃度依存性を Fig. 6 に示す。溶存酸素濃度の上昇に伴いき裂発生ひずみ量は減少し、き裂が発生しやすくなることが分かった。また、溶存酸素濃度がほぼ同一の場合、溶存酸素以外の水質添加物によ

Table 2 Summary of test results.

DO/ppb Outlet	DH/ppb Outlet	H ₂ O ₂ /ppb Inlet	CrO ₄ ²⁻ /ppb Outlet	Cond./μScm ⁻¹ Outlet	IGSCC (%)	Maximum Stress/MPa	Crack Initiation Strain (%)	Number of Cracks
75	—	—	—	0.3	19	425	31	8
230	—	—	—	0.3~1.4	18	338	11	3
220	—	—	—	0.2~0.25	35	384	19	4
365	—	200	—	0.45~0.7	88	297	7.3	5
600	—	400	—	0.25~0.45	65	309	9.2	5
350	1000	200	—	0.3~0.45	89	331	14	10
150	2000	200	—	0.2~0.3	19	407	18	8
170	—	—	130	0.35~0.45	90	319	17	6
230	—	—	250	0.4~0.8	83	297	9.5	5
250	—	200	300	0.5	97	318	9.5	16
7	1000	—	—	0.16	9.5	443	41	2
1	300	—	—	0.18	0	511	39	19

Fig. 6 Effect of dissolved oxygen on the crack initiation strain.

Fig. 7 Effect of dissolved oxygen on the number of cracks.

るき裂発生ひずみ量への影響は、粒界破面率で認められたほどは顕著な違いが無い。粒界破面率はき裂の発生から進展までの結果を反映した値であるが、き裂発生ひずみ量には進展の影響は含まれていない。つまり、溶存酸素以外のクロム酸などの化学種はき裂の発生よりも進展への寄与が大きいことが示唆される。

き裂観察によるもう一方の測定値であるき裂発生数について溶存酸素濃度依存性を調べたものを Fig. 7 に示す。き裂発生ひずみと異なり、き裂発生数の溶存酸素濃度依存性は認められない。柴田らの報告ではき裂発生ひずみと同様にき裂発生数も NaF 濃度依存性が明瞭に表れているため、本試験の系においても条件によってはき裂発生数と水質パラメータの間に関連が見い出される可能性がある。逆に、き裂の発生数は溶存酸素以外の水質因子に影響を受けやすいとも考えられるが、いずれにせよここに示したデータの限りでは、き裂発生指標として扱うことは難しい。

3.3 き裂発生ひずみと他の計測値の関係

少なくとも本試験で扱うステンレス鋼の高温水中 SCC の限りにおいては、き裂発生ひずみ量がき裂発生

Fig. 8 Relationship between IGSCC ratio and the crack initiation strain.

Fig. 9 Relationship between the maximum stress and the crack initiation strain.

感受性を反映しているものと考えられる。現在のところ SSRT の評価項目としては粒界破面率と最大応力が一般的であるが、これらの指標がき裂発生感受性をどのように反映しているかを、き裂発生ひずみ量と比較してみる。

Fig. 8 にき裂発生ひずみ量と粒界破面率の関係を示す。粒界破面率は、き裂発生ひずみ量の低下とともに増大するが、き裂発生ひずみが同一であっても破面率が異なる場合もあり、両者は 1 対 1 の関係にはならない。たとえば、き裂発生ひずみ 10 % 近傍では粒界破面率は 20 % から 100 % の間にある。き裂発生ひずみが同一であっても破面率が異なるのは、前節で述べたように、進展が発生よりも水質の影響を受けやすいためであろう。

SSRT では粒界破面率以外に最大応力を SCC 感受性の指標として用いることが多い。次に、き裂発生ひずみ量と最大応力の関係を Fig. 9 に示す。粒界破面率とき裂発生ひずみの関係とは異なり、最大応力とき裂発生ひずみは水質条件にかかわらず比例的な関係にある。本試験の範囲内においては、粒界破面率よりも最大応力がき裂発生感受性のより良い指標となり得る。

4. ま と め

(1) 561 K の高温高圧水中における低ひずみ速度試験 (SSRT) 中に, 試験片表面を CCD カメラで *in-situ* 観察し, き裂発生を評価することができた。

(2) 高温水中における鋭敏化 304 ステンレス鋼のき裂発生時のひずみ量は, 溶存酸素などの水質に依存して変化した。

(3) き裂発生時のひずみ量と最大応力の間に比例関係が認められた。

謝 辞

本研究は, (株)テクノサービスの牧野竜治氏の協力によりなされたことをここに記し, 感謝の意を表します。

参 考 文 献

- 1) R. N. Parkins: *Corrosion*, **41**, 159 (1985).
- 2) P. L. Andresen: *Corrosion*, **44**, 450 (1988).
- 3) P. L. Andresen: *Corrosion*, **38**, 53 (1982).
- 4) S. Suzuki and T. Shoji: "Proceedings of International Symposium on Plant Aging and Life Predictions of Corrodible Structures", May 15-18 (1995) Sapporo, Japan, p.379 (1995).
- 5) J. Stewart, D. B. Wells, P. M. Scott and D. E. Williams: *Corros. Sci.*, **33**, 39 (1992).
- 6) 渡辺 豊, 木村史貴, 庄子哲雄 (Y. Watanabe, F. Kimura and T. Shoji): 材料と環境 [*Zairyo-to-Kankyo (Corros. Eng.)*], **45**, 667 (1996).
- 7) 柴田俊夫, 春名 匠 (T. Shibata and T. Haruna): 材料と環境 [*Zairyo-to-Kankyo (Corros. Eng.)*], **41**, 809 (1992).
- 8) 柴田俊夫, 春名 匠, 沖 孝広: 鉄と鋼, **79**, 103 (1993).
- 9) 柴田俊夫, 春名 匠, 沖 孝広: 鉄と鋼, **79**, 108 (1993).
- 10) 菊地英二, 柴田俊夫, 国谷治郎, 春名 匠 (E. Kikuchi, T. Shibata, J. Kuniya and T. Haruna): 材料と環境 [*Zairyo-to-Kankyo (Corros. Eng.)*], **44**, 343 (1995).
- 11) 張 勝寒, 柴田俊夫, 春名 匠 (S. Zhang, T. Shibata and T. Haruna): 第 43 回腐食防食討論会講演集 (Proc. of 43th Japan Corrosion Conference), p.55, 腐食防食協会 (JSCE) (1996).
- 12) 春名 匠, 柴田俊夫: まてりあ, **36**, 311 (1997).
- 13) T. Kawakubo and M. Hishida, *Corrosion*, **40**, 120 (1984).
- 14) 張 勝寒, 春名 匠, 柴田俊夫, 藤本慎司 (S. Zhang, T. Haruna, T. Shibata and S. Fujimoto): 材料と環境 2000 講演集 (Proc. JSCE Materials and Environments 2000), p.47, 腐食防食協会 (JSCE) (2000).

(Manuscript received December 4, 2000 ;
in final form May 11, 2001)