低合金鋼の高温高圧水中腐食疲労破面の解析とき裂進展機構[†]

駒井 謙治郎* 木 下 定** 菊 地 純***

Fractography and Mechanism of Corrosion Fatigue Crack Growth of Low-Alloy Steel in High-Temperature Water

by

Kenjiro KOMAI*, Sadamu KINOSHITA** and Jun KIKUCHI***

Fractographical observations of low alloy steels in high temperature water were carried out, and the responsible mechanisms for corrosion fatigue crack growth were discussed. The fracture surface of a low sulfur content steel was wholly occupied by transgranular ductile cracking characterized by striation patterns. In a medium sulfur content steel, on the other hand, quasi-cleavage cracking characterized by both striation and river patterns was observed. The crack growth in the medium sulfur content steel was abruptly accelerated at $\Delta K \cong 19 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$. This acceleration was caused by hydrogen embrittlement associated with dissolution of MnS. Fourier power spectrum analysis was found to be a very powerful tool for the striation spacing measurement, especially when the striation patterns were made indistinct by derusting treatment. Based on the linear summation hypothesis with consideration for fracture area fractions, the quasi-cleavage crack growth rate in the medium sulfur content steel was derived.

キー・ワード：フラクトグラフィ，低合金鋼，高温高圧水，疲労き裂

1 ま え が き

原子炉圧力壁材料である低合金鋼の高温高圧水中腐食疲労き裂進展速度は、大気中と比較して大きく加速することが知られており、¹⁾き裂進展挙動とその加速機構の解明が急がれている。このことに関しては現在、ICCGR 委員会と呼ばれる多国間協力活動により精力的な研究が進められている。一方、日本国内においては日本原子力研究所の構造安全研究委員会の下部組織として、腐食疲労専門部会（JCF，委員長：北川英夫 横浜国大教授）が1980年に発足し、ICCGR 委員会活動の一端を担うとともに、国産鋼材の高温水中腐食疲労国内共通試験を実施している。²⁾

本研究は JCF 活動の一環として、日本原子力研究所より上記共通試験材破面の提供を受けてフラクトグラフィ観察とその解析を行い、き裂進展機構について考察した結果をまとめたものである。

2 JCF 国内共通試験方法と試験結果

JCF 共通試験材料は日本製鋼所より提供された SA

Table II. Mechanical properties.

	$\sigma_{0.2}(\text{MPa})$	$\sigma_B(\text{MPa})$	$\delta(\%)$	$\phi(\%)$
Low S steel	467	621	24	72
Medium S steel	472	628	21	62

533B 相当低合金鋼であり、その化学成分を Table I に、室温における機械的性質を Table II に示す。低硫黄材（低 S 材）は最近建設されている原子力プラントを対象として、また、中硫黄材（中 S 材）は我国において初期に建設された原子力プラントを対象として選ばれたものである。試験片は標準の 1T-CT であり、荷重繰返し速度 f は 0.017 Hz (1.0 cpm)、応力比 $R = K_{\min}/K_{\max}$ は 0.2 である。試験環境は BWR 環境を近似した 288°C (8.2 MPa) の高温高圧水であり、溶存酸素量は $200 \pm 50 \text{ ppb}$ と定められている。日本原子力研究所において求められた中間段階の試験結果を Fig.1 に示す。Fig.1 には合せて ASME のボイ

Table I. Chemical compositions, mass percent.

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Cu	Co	Mo
Low S steel	0.17	0.24	1.37	0.003	0.003	0.60	0.07	0.02	0.009	0.46
Medium S steel	0.21	0.29	1.45	0.007	0.014	0.65	0.03	0.03	0.009	0.51

† 原稿受理 昭和60年1月9日 Received Jan.9, 1985

* 正 会 員 京都大学工学部 京都市左京区吉田本町, Department of Mechanical Engineering, Kyoto University, Yoshida-hommachi, Sakyo-ku, Kyoto

** 京都大学工学部 京都市左京区吉田本町, Department of Mechanical Engineering, Kyoto University, Yoshida-hommachi, Sakyo-ku, Kyoto

*** 学生会員 京都大学大学院 京都市左京区吉田本町, Graduate Student, Kyoto University, Yoshida-hommachi, Sakyo-ku, Kyoto

Fig. 1. Relation between da/dN and ΔK of SA533B low alloy steel in high temperature water.

ラー, 圧力容器設計コードセクション XI において示されている空気中ならびに高温水中におけるき裂進展速度を 3 本の実線で合せて示す。高温水中におけるき裂進展速度の加速の程度は S 含有量によって大きく相違し低 S 材における加速がほとんど見られない一方, 中 S 材における加速が著しい。中 S 材き裂進展曲線においては, $\Delta K \cong 19 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ を越えると ASME 空気中曲線より急激に立上がり, ASME 高温水中 ($R < 0.25$) 曲線まで一気に加速したあとプラトー領域が見られることが重要である。

3 破面観察方法と結果

試験終了後の破面の 1 例を Fig. 2 (低 S 材) に示すように, 破面上には腐食生成物が強固に付着してあり, そのままでは破面性状の観察が不可能である。ここで

Fig. 2. Fracture surface of low S steel before derusting. Arrow indicates crack growth direction.

は日本原子力研究所において脱膜処理された試験片について破面観察を行った。脱膜処理は ENDOX® 214 (227 gr/1 000 ml) 水溶液中にて 250 mA/cm^2 の電流密度で 3 min 間の電解を行ったものである。また, 疲労ストライエーション間隔の測定は, 破面が脱膜処理により極めて不鮮明なストライエーションしき模様となるため, 正確を期するためパワースペクトル解析³⁾により行った。フーリエパワースペクトルによるストライエーション間隔測定の原理と手順はつぎの通りである。画像 $f(x, y)$ の二次元フーリエ変換像を $F(u, v)$ とすると,

$$F(u, v) = \iint_{-\infty}^{\infty} f(x, y) \exp\{-2\pi i(ux + vy)\} dx dy \quad (1)$$

であり, $F(u, v)$ のパワースペクトル $|F|^2$ は, 画像の全体的な性質を表現する。ストライエーションしき模様の場合には Fig. 3 (b)の実平面に示すように周期的なパターンとなるが, そのフーリエ変換像 $F(u, v)$ は,

Fig. 3. Relation between image on Fourier plane and striation pattern on real plane.

Fig. 3 (a)に示すように, フーリエ平面上の (u, v) , $(-u, -v)$ の 2 点で非常に大きな値をもつ。この場合実平面上の周期的なパターンの間隔と傾きはおの

$$\left. \begin{aligned} S &= 1/\sqrt{u^2 + v^2} \\ \theta &= \tan^{-1}(v/u) \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

で与えられる。

すなわち, 与えられた画像 (濃淡 8 ビット, 256×256 点) を二次元フーリエ変換し, 点対称のエネルギー成分の集中点が見出されれば, 元の画像ではその周波数に対応した成分が強く含まれていることを示す。この場合, 画像のパターンが細かいときは, パワースペクトルの値の大きい点は原点から離れて分散するのに対して, 画像のパターンが粗いときは, 原点近くにパワースペクトルの大きい点が集中する。ストライエーション間隔 S はこうして得られたパワースペクトル強度集中点と原点との距離 r の逆数として与えられる (式(2))。また, パターンに方向性があるときは, パワースペクトル面上では, これに垂直な方向にパワース

ペクトルの大きい点が集まる。

低S材の破面写真を Fig. 4 ($\Delta K=50 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, $da/dN=1.0 \times 10^{-6} \text{ m/c}$) に示す。低S材においては Fig. 4 (a)の低倍写真に見られるように、全面が延性粒内割れ面であり、Fig. 4 (b)の高倍観察下では非常に不明瞭であるが、ストライエーションの規則的なしま模様が見られる。光学的離散型フーリエ変換を行って求めた Fig. 4 (b)白枠部のパワースペクトルの分布を Fig. 5 に示すように、この場合最も強い周期性は

(a) Low magnification.

(b) High magnification.

Fig. 4. Fracture surface of low S steel after derusting. Arrow indicates crack growth direction.

Fig. 5. Fourier power spectrum of white framed portion in Fig. 4 (b).

図中に示した距離 r であり、これより計算されるストライエーション間隔は $S=0.81 \mu\text{m}$ と与えられる。この値は巨視的き裂進展速度 ($da/dN=1.0 \times 10^{-6} \text{ m/c}=1.0 \mu\text{m/c}$) とほぼ一致することより、フーリエパワースペクトル解析より得られた $0.81 \mu\text{m}$ なる規則性はストライエーション間隔を与えているものと見なせる。

一方、中S材の破面写真を Fig. 6 ($\Delta K=45 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, $da/dN=2.0 \times 10^{-6} \text{ m/c}$) に示す。中S材においては低S材と異なり、Fig. 6 (a)に示すストライエーション模様と、Fig. 6 (b)に示す擬へき開面が混在して現れることがその特徴として挙げられる。Fig. 6 (a)白枠部のフーリエパワースペクトルの分布を Fig. 7 に示すように、最も強い周期性は図中の距離 r であり、こ

(a) Striation pattern.

(b) Quasi-cleavage cracking.

Fig. 6. Fracture surface of medium S steel after derusting. Arrow indicates crack growth direction.

れより計算されるストライエーション間隔は $1.43 \mu\text{m}$ となる。この値は巨視的き裂進展速度 ($da/dN=2.0 \times 10^{-6} \text{ m/c}=2.0 \mu\text{m/c}$) より小さくなった(後述)。Fig. 6 (b)の擬へき開面上には随所に MnS の高温水中への溶出痕跡あるいは脱落痕跡と考えられる縦割れが見られ、破面全体はリバーパターンをその特徴とする。

Fig. 7. Fourier power spectrum of white framed portion in Fig. 6 (a).

中S材においては硫黄分の分布と擬へき開面の相関が予想されたため、き裂進展方向と垂直方向の断面のサルファプリントと、破面上のストライエーション部分と擬へき開部分の対応を求めた。結果を Fig. 8 に示すように、破面近傍の断面あるいは破面上に硫黄分が存在するとき、破面が擬へき開破壊し、逆に断面、破面上に硫黄分が存在しないとき延性ストライエーション破壊を起す傾向がある。Fig. 8 にはあわせてパワースペクトル解析によりストライエーション間隔が読み取れた部分については、その値を示すが、いずれの値も巨視的き裂進展速度より小さい。そこで、擬へき

Fig. 8. Correspondence between sulfur print and fracture morphology of medium S steel.

開割れ速度を求めるために、破面率を考慮したつぎのような加算則を仮定した。

$$(da/dN)_{CF} = \alpha(da/dN)_S + \beta(da/dN)_Q \quad (3)$$

ここで、 $(da/dN)_{CF}$ ：巨視的き裂進展速度、 $(da/dN)_S$ ：ストライエーション機構によるき裂進展速度、 $(da/dN)_Q$ ：擬へき開割れによるき裂進展速度、 α 、 β ：ストライエーション、擬へき開破面率 ($0 < \alpha, \beta < 1$) である。Fig. 8 において、 $\Delta K = 45 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ については $\alpha = 0.64$ 、 $\beta = 0.36$ 、 $\Delta K = 50 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ については $\alpha = 0.94$ 、 $\beta = 0.06$ と得られるので式に代入して擬へき開割れ速度を求めると、 $(da/dN)_Q = 3.2 \mu\text{m}/\text{c}$ ($\Delta K = 45 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$)、 $(da/dN)_Q = 5.1 \mu\text{m}$ ($\Delta K = 50 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$) と求まる。現時点では解析例も少なくなお検討の余地はあるが、ストライエーション破壊と擬へき開破壊が混在中S材において、少なくとも擬へき開割れ速度は高温水中巨視的き裂速度と比べると

2～3倍、空气中速度と比べるとほぼ一けた大きいようである。

4 き裂進展の加速機構

低合金鋼の高温水中の割れにおいては含有Sの影響が大きいたことが指摘されており、Sによるき裂進展の加速機構としては、

(i) 腐食溶解機構：MnSの溶解→き裂先端におけるFeS、Fe₂S、FeSO₄等の生成→再不働態化阻止→き裂先端の応力助長腐食溶解

(ii) 水素ぜい化割れ機構：Fe溶解にともなうH⁺発生→H⁺の放電あるいはMnS溶解にともなうH₂Sの発生→水素原子の吸着と拡散→(i)と同様の機構によるき裂先端の再不働態化阻止→水素ぜい化割れの促進の2種類の機構が提案されており、現時点では決着がつかない。

筆者らはさきに、応力助長腐食溶解によるき裂進展速度の加速が生じるとき、腐食環境中における da/dN - ΔK 曲線は空中曲線を平行移動した形で与えられるのに対し、繰返し応力腐食割れ(SCC)においては、 $K_{\max}$ が繰返しSCCの下限界値 K_{RSCC} を超えると、急激なき裂進展の加速が生じることを報告した。Fig. 1に示した da/dN - ΔK 線図においては、とくに中S材のき裂進展速度が ΔK が $19 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ を超えると急激な加速を示している事実は、中S材の加速には上に述べた水素ぜい化割れ機構が関与していることを示している。このことは中S材の破面にMnSの溶出(脱落)痕跡とリバーパターンを特徴とする擬へき開面が見られることによっても支持される。

5 結 言

JCF活動の一環として、低合金鋼の高温高圧水中腐食疲労破面の観察と解析を行い、き裂進展の支配機構について考察を加えた。得られた結果を要約するとつぎの通りである。

(1) 低S材においては、高温水中におけるき裂進展の加速がほとんど見られないことと対応して、ストライエーション模様から成る延性粒内割れ面が観察された。一方、中S材においては、ストライエーション模様とリバーパターンを特徴とする擬へき開面が観察された。

(2) 中S材のき裂進展速度は $\Delta K \geq 19 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ において急激に加速されるが、この加速にはMnSの溶解にともなう水素ぜい化割れが関与している。

(3) フーリエパワースペクトル解析はストライエーション間隔測定のための極めて有力な手段であり、とくに、脱膜処理を受けて不鮮明となったストライエーションしま模様解析に大きな偉力を発揮した。

(4) 破面率を考慮した加算則を仮定することにより、中S材における擬へき開割れ速度を求めた。

(昭和59年11月14日 第17回疲労シンポジウムにて講演)

参 考 文 献

- 1) 近藤達男, “総合材料強度学講座 7 環境・高温強度学”, 大谷隆一, 駒井謙治郎編, p. 154 (1984) オーム社.
- 2) 構造安全研究委員会・腐食疲労専門部会活動報告書, (1983) 日本原子力研究所.
- 3) 駒井謙治郎, 菊地 純, 第173回疲労部門委員会研究討論会資料 (1984) 日本材料学会.
- 4) 駒井謙治郎, 箕島弘二, 行待博司, 材料, **32**, 1238 (1983).
- 5) P. M. Scott, ICCGR Meeting Report, Daresbury, Cheshire, UK (1984).
- 6) K. Törrönen and M. Kemppainen, ASTM STP 801, 287 (1983).
- 7) K. Endo, K. Komai and T. Shikida, ASTM STP 801, 81 (1983).
- 8) 駒井謙治郎, 文献1), p. 13.

書 評

“Rapidly Solidified Metastable Materials”

Bernard H. Kear and Bill C. Giessen (編)

(1984年, North-Holland Pub. Co. 発刊, 160×240 mm, 464ページ, Dfl. 310.00)

本書は1983年11月にボストンで開催された急速冷却固化した準安定状態材料に関する Materials Research Society 主催の会議の講演を編集したものである。論文は、急速冷却固化処理法 (RSP) とそのパラメータ内での方法で作成された合金や処理された合金に関するものであり、RSP の応用と冷却固化した合金の物理学からプロセス・デザインまでの広範囲にわたる RSP 関連問題を網羅した高度な研究成果に重点がおかれている。イオン注入とレーザー・パルスによる表面処理、連続薄帯製造に関連した熱移動過程の計算、複合材料の作成、アルミニウム、チタニウム、ニッケル、銅などの特殊金属合金の詳細な研究が論述されている。本書には61編の論文が収載されているが、それらを大別すると以下に示すように五つの研究分野に分類される。

第1章では急速冷却固化に関する基本的な問題が、液体金属の大過冷却条件下での核生成頻度と結晶成長速度に注目して改めて論じられている。第2章はレーザー・ビームや電子ビームによる急速溶解・固化により形成された表面層の特性に関する8編の論文がおさめられており、この種の方法の発展への期待が大きいことを示している。ロール法による連続薄帯の製造条件について熱移動、溶湯流れの観点から論じられ、工業的応用との関連から急速固化微粉の爆発成形物の組織学的特徴が述べられている。第3章はアモルファス金属について、その構造、物理的・機械的性質についての6編の論文とその耐食性についての4編の論文がおさめられている。第4章はアモルファス金属の構造緩和と結晶化および相変態についてイオン注入、レーザーパルスによる表面処理および連続加熱による影響がまとめてある。第5章は結晶質急速冷却固合金の微細組織と性質について、アルミニウム合金5編、チタニウム合金6編、ニッケル合金5編、および銅合金3編が集録されている。

金属および合金の急速冷却固化により得られる準安定材料の作成とその性質、特性、処理と実用面が検討されている。本書には学問的進歩と新材料の開発という両面から注目され、急速に発展したこの分野の最新の研究成果が系統的に集録されているため、多くの研究者・技術者にとって最近の研究の進歩状況を知るうえで格好の良書となろう。なお、本書は North-Holland 社出版のシリーズ “Materials Research Society Symposia Proceedings” の第28巻である。

(京都大学工学部 小林紘二郎)