

高温水中でのニッケル基合金とオーステナイト系ステンレス鋼の SCC 破面形態とき裂進展速度に及ぼす歪み速度の影響

Effect of Strain Rate on SCC Fracture Mode and Crack Growth Rate of Nickel Alloy and Austenitic Stainless Steel in High Temperature Water

戸塚 信夫 (Nobuo Totsuka)*¹ 西川 嘉人 (Yoshito Nishikawa)*² 金島 慶在 (Yoshiari Kaneshima)*²

要約 水素, ボロンおよびリチウムを含む360°Cの高温高圧水中で, 600合金とオーステナイト系ステンレス鋼 (SUS304, SUS316) について, 見かけの歪み速度を $1 \times 10^{-7}/s \sim 1 \times 10^{-5}/s$ の範囲で変化させて低歪み速度引張試験 (SSRT) を行った結果以下のことが明らかになった.

(1) 本試験環境中でのこれらの材料の SCC 破面形態は歪み速度によって変化し, き裂進展速度は歪み速度に対して極大値を持つ. (2) 全 SCC 破面は歪み速度の増加に伴って減少するが, SCC 破面のうちの粒内割れ面積率は歪み速度の増加に伴って増加し, SCC 破面のうちの粒界割れ面積率は歪み速度の増加に伴って減少する. (3) 同一の歪み速度では600合金の粒界割れ面積率が最も大きく, 次が SUS316 で SUS304 が最も小さくなる. これらの現象はこの SCC が600合金とオーステナイト系ステンレス鋼で同一の機構で起こると仮定すれば材料の積層欠陥エネルギーの違いで説明できる.

キーワード 高温高圧水, SCC, 応力腐食割れ, 600合金, SUS304, SUS316, 粒界割れ, 粒内割れ, 歪み速度, SSRT

Abstract The stress corrosion cracking(SCC) of Alloy 600, Type304 and 316 in hydrogenated high temperature water containing B and Li was studied at 360°C and at nominal strain rate ranging from $1 \times 10^{-7}/s$ to $1 \times 10^{-5}/s$ using the slow strain rate tensile technique(SSRT). It was revealed as follows. (1) The SCC fracture mode of these materials changes with strain rate and the crack growth rate passes through a maximum with strain rate. (2) The total SCC fracture decreases with increasing strain rate; however, the fraction of transgranular(TG) mode in the SCC fracture increases with increasing strain rate, i.e., the fraction of intergranular(IG) fracture increases with decreasing strain rate. (3) The fraction of IG decreases in order of alloy 600, 316 and 304 stainless steel under the same strain rate. The mechanism for the fracture mode change may be possibly explained by a similar mechanism of the SCC and the difference of stacking fault energy for these materials.

Keywords high temperature water, alloy 600, austenitic stainless steel(Type304 and 316), stress corrosion cracking, transgranular, intergranular, strain rate, SSRT

1. 緒言

Coriouら⁽¹⁾⁽²⁾の研究以来, 溶存酸素を含まない, あるいは溶存水素を含む高温高圧水中でニッケル基の600合金が応力腐食割れ (stress corrosion cracking, SCCと略す) 感受性を有することは広く知られている. 一方オーステナイト系ステンレス鋼はこのような高温高圧水中では SCC 感受性を持たないものと考えられていた. しかしながら本報の著者の一人であ

る Totsuka と Smialowska⁽³⁾ は, 溶存水素, ボロンおよびリチウムを含む高温高圧水中でオーステナイト系ステンレス鋼がSCC感受性を持ち, かつこのSCCはカソード側で促進されアノード側で抑制される600合金と同様の挙動を示すことから両者のSCCは同一の機構によるものであることを示唆した. より最近では, Smialowskaら⁽⁴⁾⁽⁵⁾, Andresenら⁽⁶⁾⁽⁷⁾ や Kaneshimara⁽⁸⁾によっても, オーステナイト系ステンレス鋼が溶存酸素を含まない, あるいは溶存水素を含む高温

* 1 (株)原子力安全システム研究所 技術システム研究所

* 2 (株)原子力安全システム研究所 技術システム研究所 現在 関西電力(株)

高圧水中で SCC 感受性を持つことが報告されている。しかしながらこれらの報告では、オーステナイト系ステンレス鋼の SCC 破面形態は600合金と異なり、粒界破面のほかに多くの粒内破面が観察されることも示されている。そこで本研究では SCC 試験条件のうち歪み速度に着目し、600合金、オーステナイト系ステンレス鋼 (SUS304, SUS316) の破面形態およびき裂進展速度と歪み速度の関係を詳細に観察し、600合金とオーステナイト系ステンレス鋼の脱気高温高圧水中での SCC 挙動の共通性と差異について明らかにすることによってこれらの SCC メカニズム解明を進めることを目的として、SSRT (slow strain rate technique) 試験を行い新たな知見を得たので報告する。

2. 実験方法

2.1 供試材

試験に用いた材料は研究用真空溶解材で、熱間鍛

造、熱間圧延の後、所定の温度で600合金はミルアニーリング処理、ステンレス鋼は溶体化処理を行った後試験片加工を行った。試験片は表面を1200番エミリー紙まで研磨した後、アセトン、エタノール混合液中 (アセトン50%+エタノール50%) で超音波洗浄して脱脂し、その後蒸留水で洗浄してから試験に供した。表1に各供試材の化学組成、熱処理条件および機械的性質を示す。

2.2 SCC 試験方法

SCC 試験には促進 SSRT 試験法⁽⁹⁾を用いた。試験片形状と試験片プレス加工用金型を図1に示す。図2には試験に用いた液循環式 SSRT 試験装置の略図を示す。試験液は 500ppmB+2ppmLi 水溶液に溶存水素が2.75ppm±10%となるように調整した⁽¹⁰⁾。試験は360°Cで見かけの歪み速度 (平行部を20mmとして算出) を $1 \times 10^{-7}/s \sim 1 \times 10^{-5}/s$ の範囲で変化させて実施した。

表1 試料の化学成分および機械的性質

試料	化学成分 (wt%)								
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Fe
600合金	0.03	0.36	0.35	0.005	0.001	74.70	16.23	-	8.35
SUS304	0.05	0.4	1.48	0.027	0.005	8.51	18.52	-	Bal.
SUS316	0.05	0.45	1.46	0.027	0.005	12.01	17.05	2.09	Bal.

試料	熱処理温度 (°C)	機械的性質		
		0.2%耐力 (N/mm ²)	引張強度 (N/mm ²)	伸び (%)
600合金	980	243	629	47.3
SUS304	1,150	212	639	65.9
SUS316	1,150	220	518	70.8

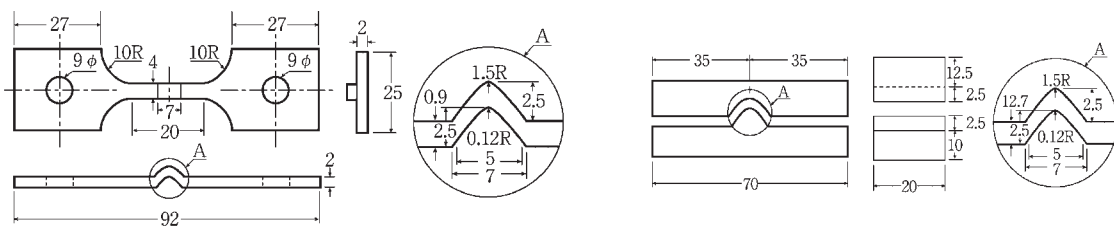


図1 試験片形状および試験片プレス用ジグ

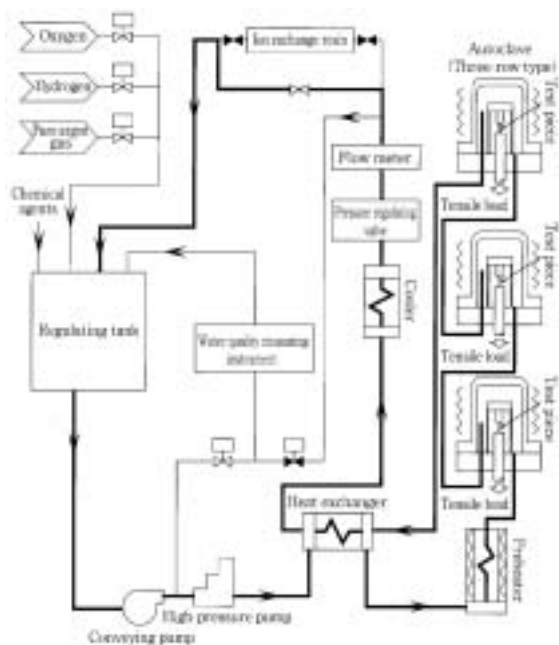


図2 SSRT 試験装置略図

3. 実験結果

3.1 600合金のSCC破面形態観察結果

360℃, 見かけの歪み速度 $1 \times 10^{-7}/s$ と $5 \times 10^{-7}/s$ で行った600合金のSSRT試験後の破面のSEM観察結果をそれぞれ図3と4に示す. これらの図から明らかのように, 前記2条件における600合金のSCC破面はほとんど粒界割れ (intergranular stress corrosion cracking, IGSCC) となっており, SCC破面領域の中の粒内割れ (transgranular stress corrosion cracking, TGSCC) の割合は1%以下である. しかし, 見かけの歪み速度が速くなるとTGSCCが発生し易くなり, 見かけの歪み速度 $1 \times 10^{-6}/s$ と $5 \times 10^{-6}/s$ で試験した後の破面観察結果をそれぞれ図5と6に示す. これから明らかのように, 歪み速度の速いこれらの試験では破面全体に対する全SCC破面の割合は低下するも

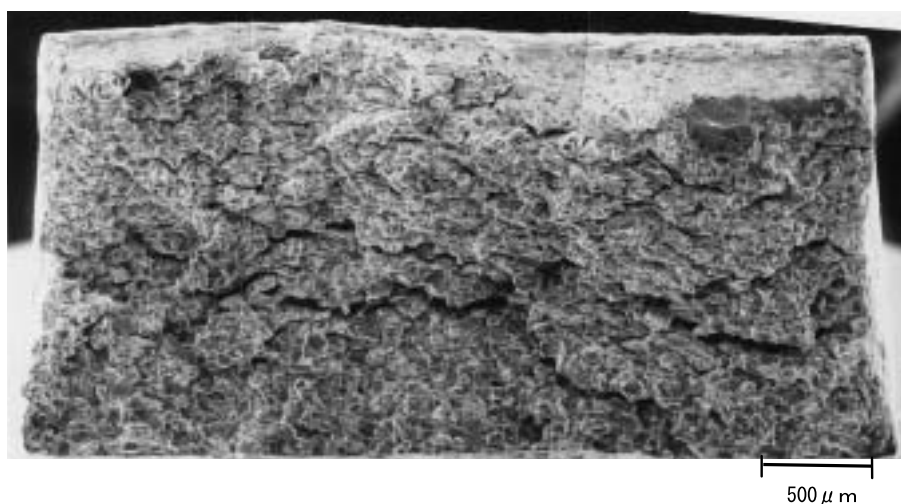


図3 SSRT試験後の破面のSEM観察結果 (600合金, 見かけの歪み速度: $1 \times 10^{-7}/s$)



図4 SSRT試験後の破面のSEM観察結果 (600合金, 見かけの歪み速度: $5 \times 10^{-7}/s$)

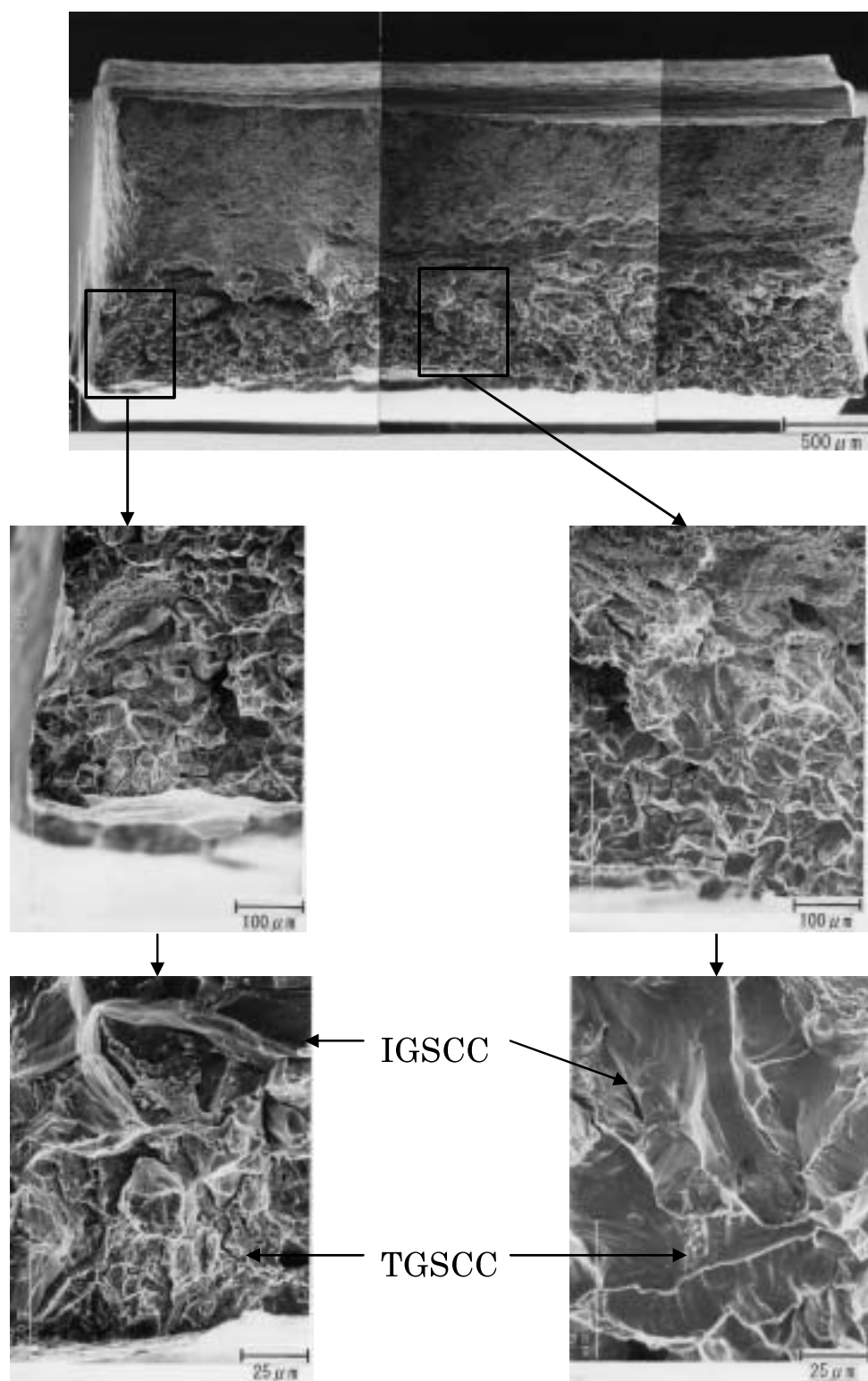


図5 SSRT 試験後の破面のSEM観察結果（600合金，見かけの歪み速度： 1×10^{-6} /s）

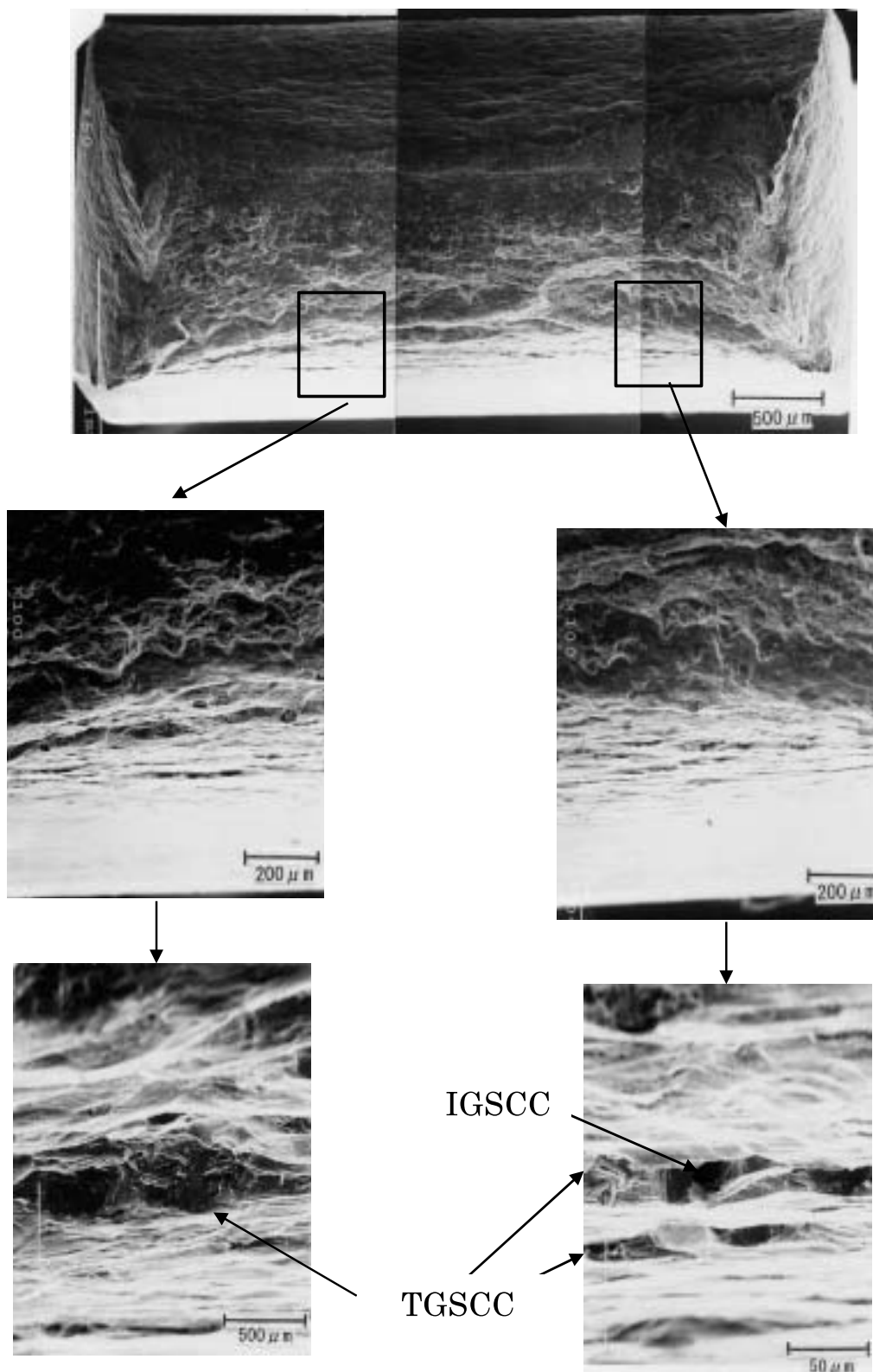


図6 SSRT 試験後の破面のSEM観察結果 (600合金, 見かけの歪み速度: $5 \times 10^{-6}/\text{s}$)

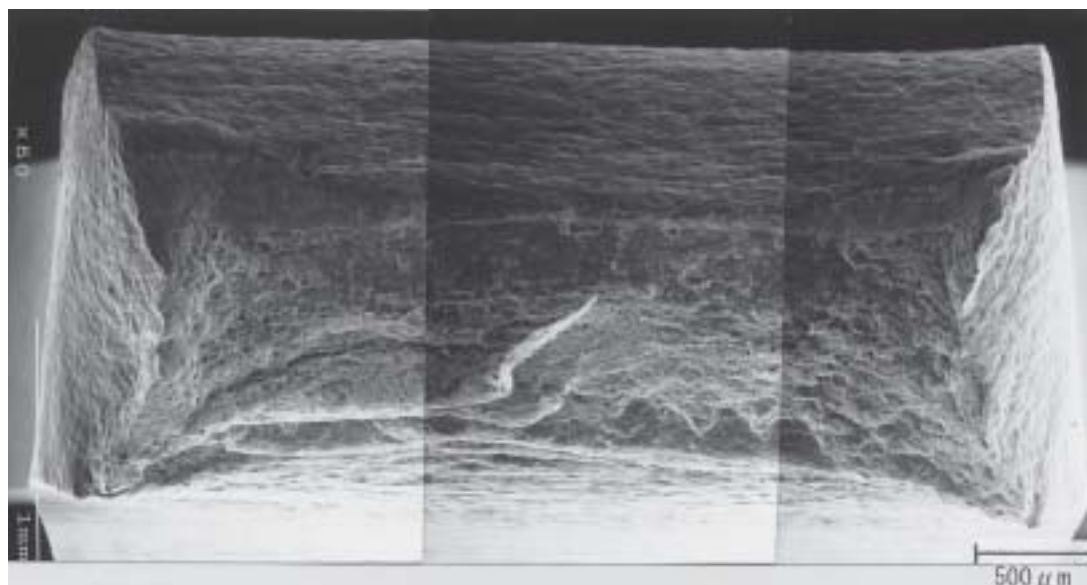


図7 SSRT 試験後の破面のSEM観察結果 (600合金, 見かけの歪み速度: 5×10^{-5} /s)

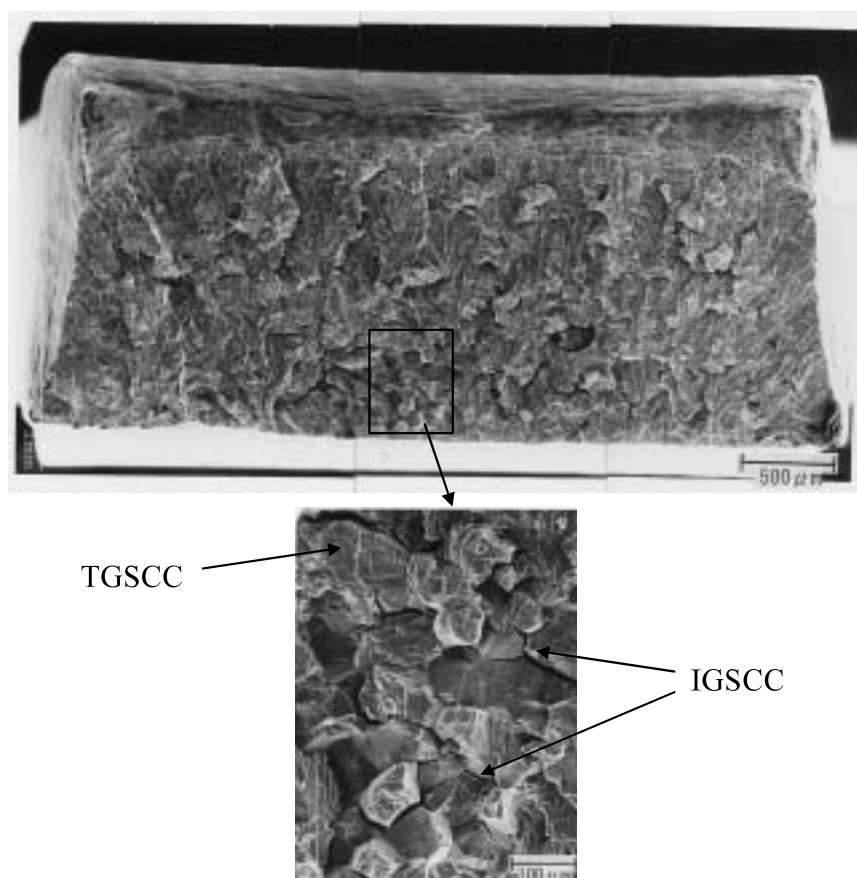


図8 SSRT 試験後の破面のSEM観察結果 (SUS 304, 見かけの歪み速度: 5×10^{-7} /s)

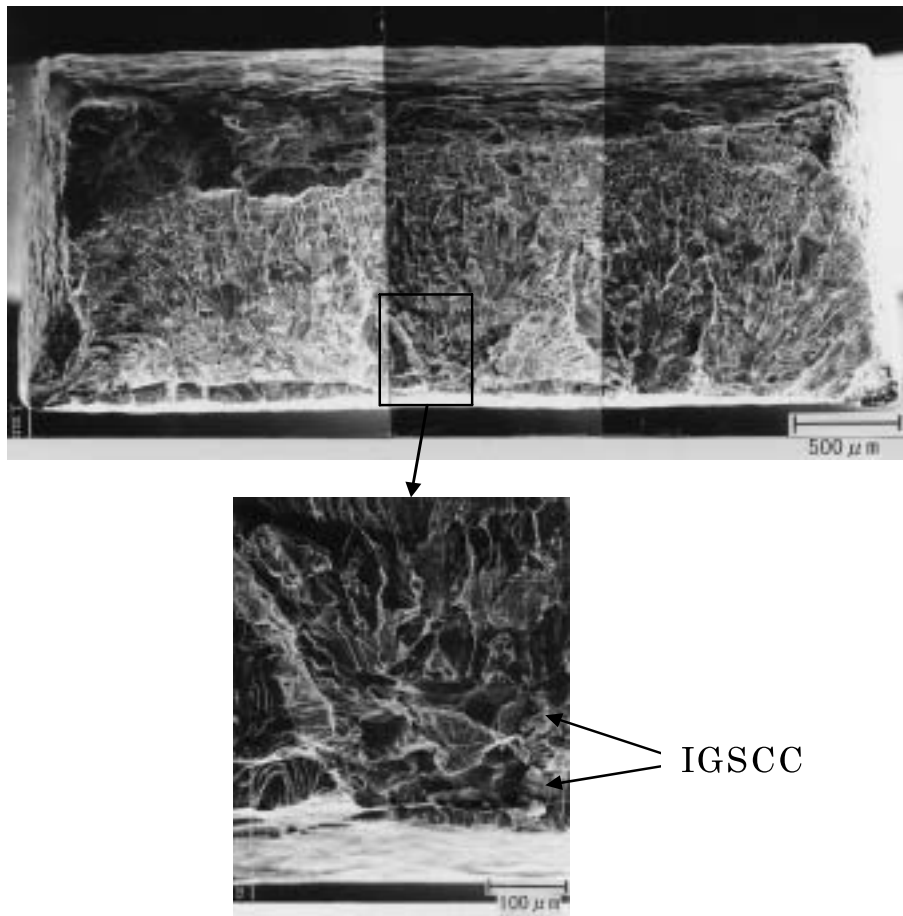


図9 SSRT 試験後の破面のSEM観察結果 (SUS 304, 見かけの歪み速度: $5 \times 10^{-7}/s$)

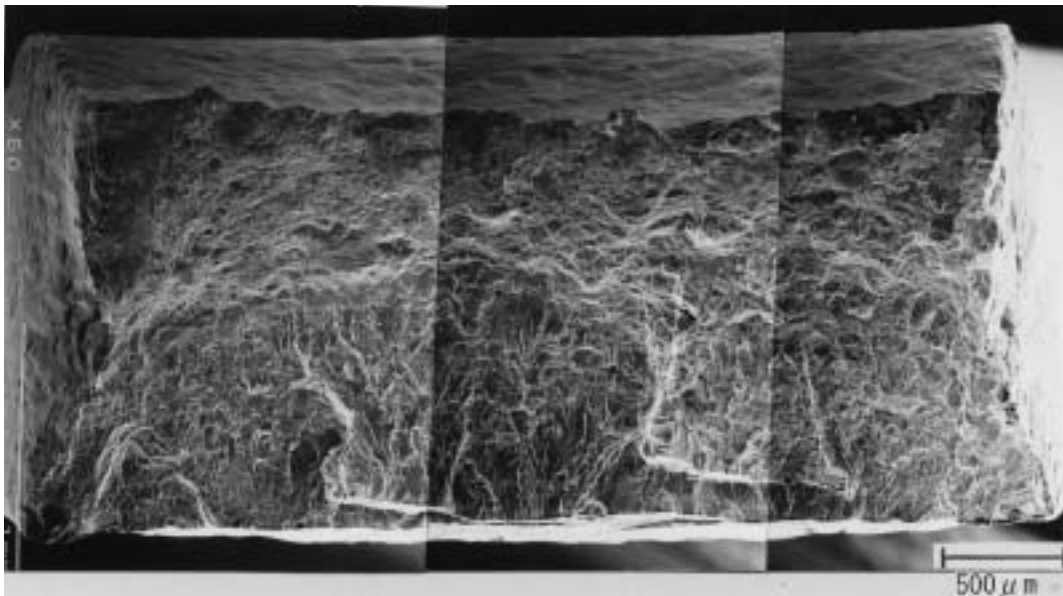


図10 SSRT 試験後の破面のSEM観察結果 (SUS 304, 見かけの歪み速度: $5 \times 10^{-6}/s$)

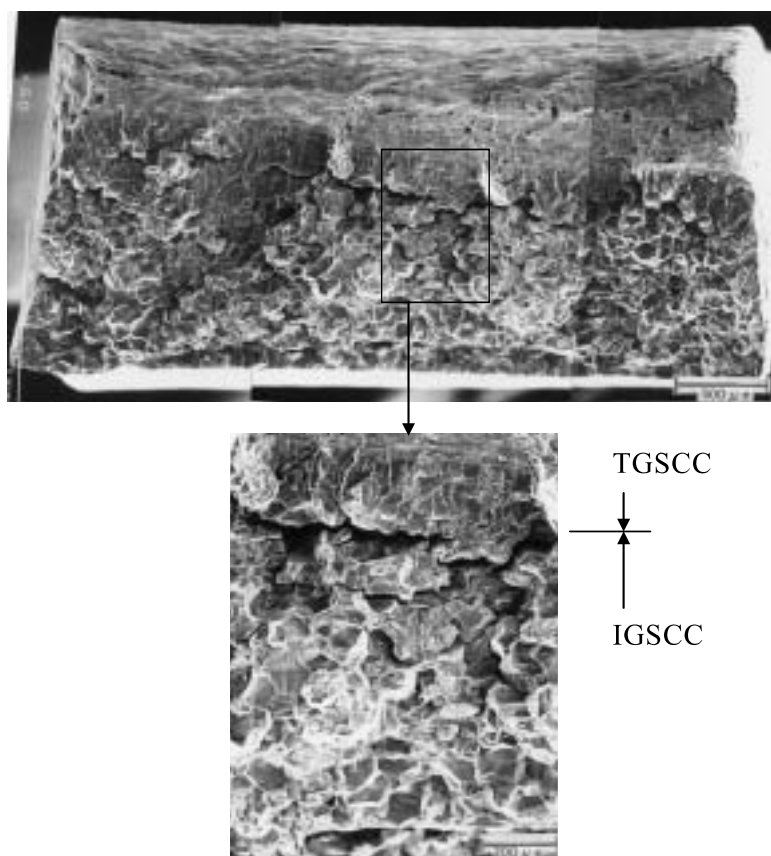


図11 SSRT 試験後の破面のSEM 観察結果 (SUS 316, 見かけの歪み速度: $5 \times 10^{-7}/s$)

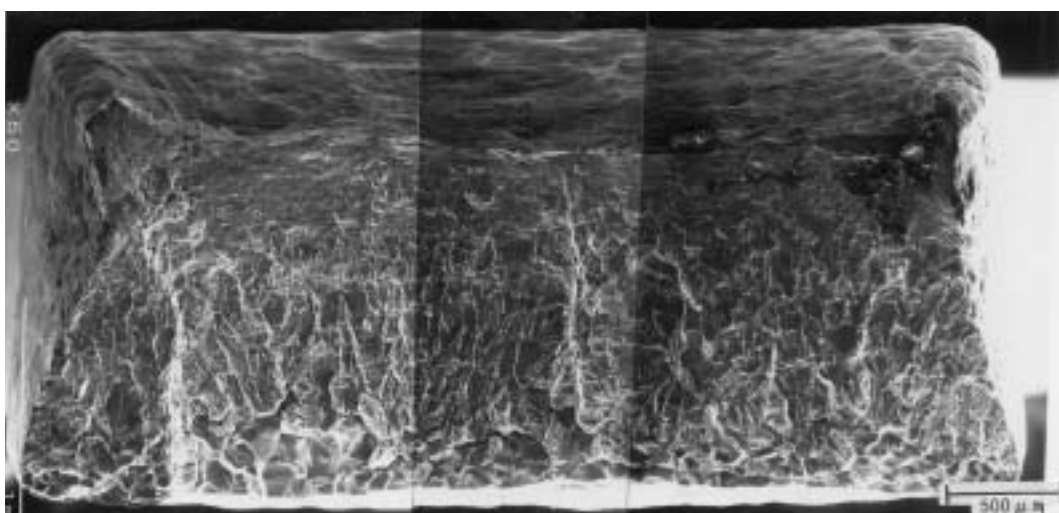


図12 SSRT 試験後の破面のSEM 観察結果 (SUS 316, 見かけの歪み速度: $5 \times 10^{-7}/s$)

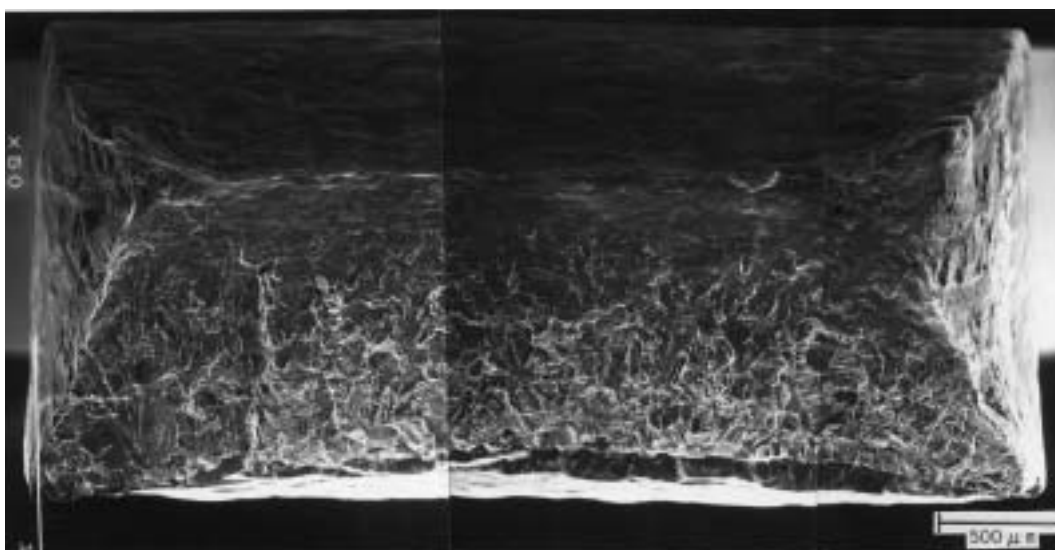


図13 SSRT 試験後の破面のSEM 観察結果 (SUS316, 見かけの歪み速度: $5 \times 10^{-6}/s$)

の、SCC 破面の中のTGSCCの割合は増加していることがわかる。歪み速度 $5 \times 10^{-6}/s$ で試験した後の破面では、全SCC破面の割合は1%以下であるが、SCC破面の中でTGSCCの割合は50%以上に達する。また図7に示すように、さらに速い歪み速度 $1 \times 10^{-5}/s$ では、SCC破面が観察されなくなる。

3.2 オーステナイト系ステンレス鋼のSCC破面形態観察結果

360°C, 見かけの歪み速度 $1 \times 10^{-7}/s$, $5 \times 10^{-7}/s$ と $2 \times 10^{-6}/s$ で行ったSUS304のSSRT試験後の破面のSEM観察結果をそれぞれ図8, 図9と図10に示す。また同一条件でのSUS316の結果をそれぞれ図11, 図12と図13に示す。これらの観察結果から明らかなように、SUS304とSUS316では全SCC破面率には大きな差異はないがSCC破面の中のIGSCCとTGSCCの割合が大きく異なっている。すなわちSUS316ではSCC破面の中でIGSCCの割合が大きいのに対し、SUS304ではTGSCCの割合が大きくなっている。

3.3 600合金およびオーステナイト系ステンレス鋼のSCC破面形態に及ぼす歪み速度の影響

見かけの歪み速度とSCC破面率（IGSCC面積+TGSCC面積）/全破面面積，IGSCC破面率（IGSCC面積/（IGSCC面積+TGSCC面積））および

TGSCC破面率（TGSCC面積/（IGSCC面積+TGSCC面積））の関係をそれぞれ図14, 図15および図16示す。図14に示すように、いずれの材料でもSCC破面率は

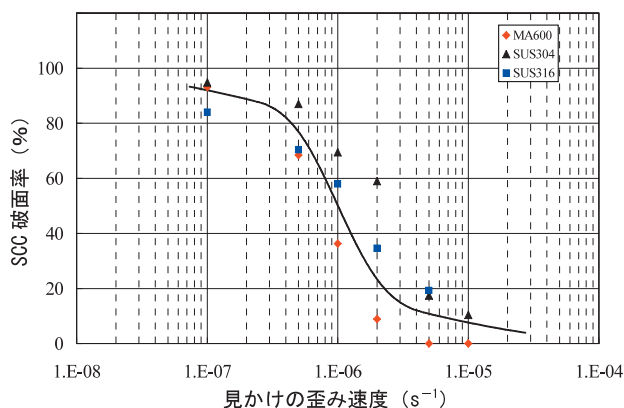


図14 見かけの歪み速度と600合金, SUS304, SUS316のSCC破面率の関係

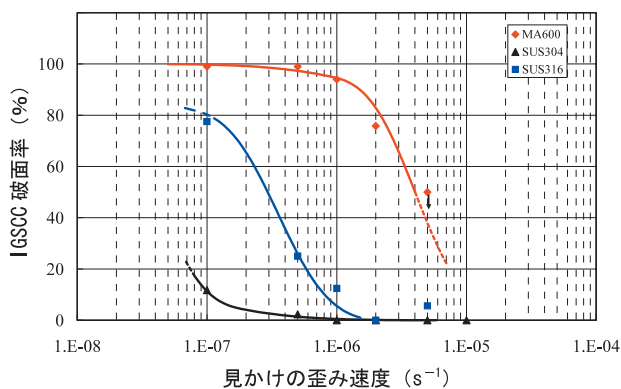


図15 見かけの歪み速度と600合金, SUS304, SUS316のIGSCC破面率の関係

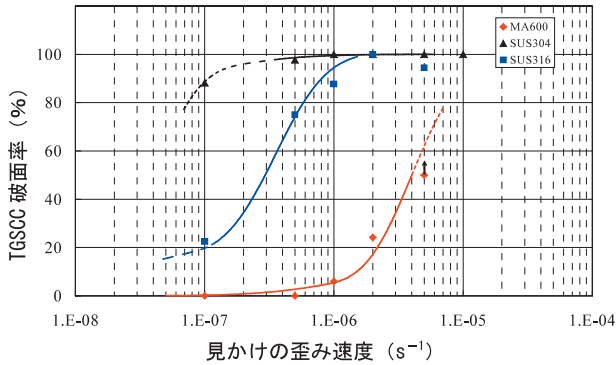


図16 見かけの歪み速度と600合金, SUS304, SUS316のTGSCC破面率の関係

見かけの歪み速度が小さくなるほど増大するが、同一の歪み速度で比較するとSUS304と、SUS316のSCC破面率の方が600合金よりも5%程度大きいことがわかる。これはこのSSRT試験条件下ではSUS304とSUS316の方が600合金よりもSCC感受性がやや高いことを示唆している。図15に示すようにIGSCC破面率は見かけの歪み速度の減少に伴って増加するが、各材料毎にその挙動は異なっている。すなわち600合金のIGSCC破面率は歪み速度 $5 \times 10^{-7}/s$ 以下では99%以上であるが $1 \times 10^{-6}/s$ 以上では急激に減少する。SUS304ではIGSCCは見かけの歪み速度 $5 \times 10^{-7}/s$ 以下の条件でのみ観察され、SUS316では $5 \times 10^{-6}/s$ 以下の条件で観察される。一方、図16に示すようにTGSCC面積率は見かけの歪み速度が増大するに従って大きくなる。600合金では $5 \times 10^{-7}/s$ 付近からTGSCCの増大が始まるが、SUS304とSUS316では $1 \times 10^{-7}/s$ あるいはそれ以下の速度からTGSCCの増大が始まるのがわかる。以上からいずれの材料でもSCC破面形態は歪み速度に大きく影響され、IGSCCは歪み速度の遅い領域で起こりやすく、TGSCCは速い領域で起こりやすいことがわかる。また600合金はより広い歪み速度領域でIGSCCを起こし、SUS304とSUS316はTGSCCを起こす歪み領域が広いことがわかる。なお同一の歪み速度で比較するとIGSCC面積率は600合金が最も大きく、次がSUS316でSUS304が最も小さいことがわかる。

3.4 600合金およびオーステナイト系ステンレス鋼のSCC進展速度に及ぼす歪み速度の影響

見かけの歪み速度と本SSRT試験における見かけの平均SCC進展速度の関係を図17に示す。本SSRT

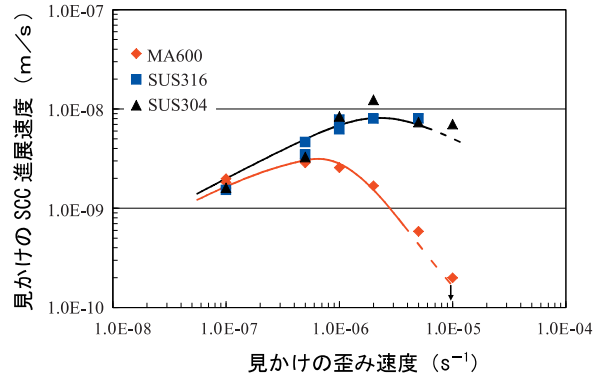


図17 見かけの歪み速度と600合金, SUS304, SUS316の見かけのSCC進展速度の関係

試験ではSCCは試験片の凹面側からのみ発生、伝播するため平均SCC進展速度は下記の式で計算される。

$$\text{平均SCC進展速度} = \text{試験片の板厚} \times \text{SCC破面率} \div \text{破断時間}$$

図17からわかるように、見かけのSCC進展速度は見かけの歪み速度に対して極大値を持ち、歪み速度の遅い領域では歪み速度の増加に伴ってSCC進展速度も増大するが、歪み速度の速い領域では逆に歪み速度の増加に伴ってSCC進展速度が減少する傾向を示す。600合金の見かけの進展速度の極大値は歪み速度が $1 \times 10^{-6}/s$ 付近にあるが、SUS304とSUS316では $2 \times 10^{-6}/s$ 付近にある。また600合金のSCC進展速度はSUS304やSUS316に比較してやや遅く、SUS304とSUS316の速度はほぼ同じようである。

4. 考察

4.1 600合金とオーステナイト系ステンレス鋼のSCC破面形態に及ぼす歪み速度の影響

図14～図16に示したように、600合金およびオーステナイト系ステンレス鋼の歪み速度変化によるSCC破面形態の変化は、より歪み速度の遅い領域でIGSCCが起こりやすく、より速い領域でTGSCCが起こりやすくなるという同一の傾向を示す。また著者の一人であるTotsukaらによればボロン、リチウムおよび水素を含む高温高圧水中のSCCと試料の電位の関係においても600合金⁽¹¹⁾とオーステナイト系ステンレス鋼⁽⁹⁾は同一の傾向を示すことが報告されている。これらの報告における試料の電極電位とSCC感

受性（IGSCC 面積率）の関係をまとめて図18に示す。

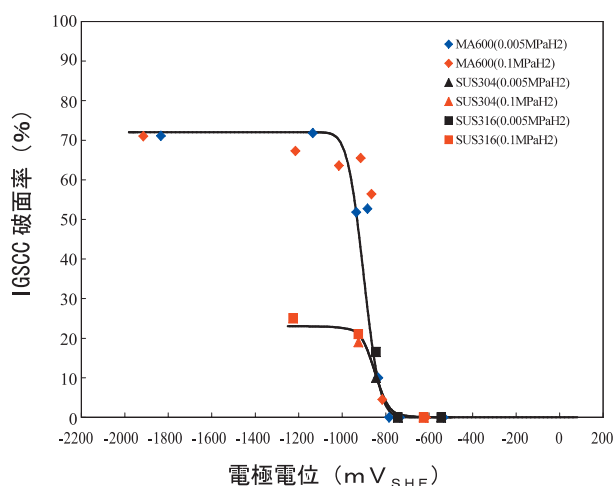


図18 電極電位と600合金、SUS304,SUS316のIGSCC破面率の関係

これらの結果から、溶存水素を含む高温高压水中のSCC基本挙動、すなわち歪み速度の変化による破面形態の変化や電位の変化によるSCC感受性の変化は、600合金とオーステナイト系ステンレス鋼で同一の傾向を示すことがわかる。そしてこのことは溶存水素を含む高温高压水中の600合金のSCCの基本メカニズムがオーステナイト系ステンレス鋼のSCCの基本メカニズムと同一である可能性が高いことを示唆している。そこで以下にこれらのSCCの基本メカニズムを考えながら、破面形態の変化がなぜ起こるのかについて考察する。

まずこれらのSCCがカソード側で促進され、アノード側で抑制される水素脆化型の挙動を示すことから、水素脆化型のSCCの一つであるとする、これらのSCCには水素と転位の相互作用が大きな役割を果たしていると考えられる。そしてこれらのSCCではき裂は水素と転位の集積箇所が発生、伝播するものと考えられる⁽¹²⁾。また引張り試験において歪み速度の増大に伴って降伏応力が増大する⁽¹³⁾すなわち歪み速度の増大に伴って、すべり面上への転位の集積が進むことが知られている。したがって歪み速度の速い領域では相対的に、すべり面上への転位の集積量が粒界への集積に比べて多くなると考えられ、転位とともに移動する水素もすべり面上への集積が進むため粒界よりも粒内の割れ感受性が高くなり、歪み速度の増大とともにTGSCC面積率が增大するものと考えられる。しかしながら歪み速度が速くなり過ぎると、水素が転移とともに移動できなくなり、転位と水素の同時集積が起こらなくなってSCC感受性が消滅する⁽¹²⁾。このためSCC進展速度は図17に示すよう

に歪み速度に対して極大値を持ち、歪み速度の遅い領域では歪み速度の増大とともにSCC進展速度も増大するが、歪み速度が速い領域では歪み速度の増大とともに逆にSCC進展速度が低下するようになるものと考えられる。

4.2 600合金とオーステナイト系ステンレス鋼のSCC挙動の差異

図14～図16に示したように、600合金はIGSCCを起こす歪み速度領域が広いのに対し、オーステナイト系ステンレス鋼ではTGSCCを起こす領域が広がる。材料によるこのようなSCC挙動の差異は以下のように説明できる。まずはじめに材料中に吸収される水素量は主として腐食のカソード反応($H^+ + e^- \rightarrow 1/2H_2$)で発生した水素に支配されるため、材料の耐食性に依存する。そして溶存水素を含む高温高压水中のような弱還元性雰囲気においては、600合金のようなニッケル基合金の方が鉄基のオーステナイト系ステンレス鋼よりも耐食性に優れることから、高温高压水中でSUS304やSUS316が吸収する水素量は600合金よりも多くなるものと考えられる。つぎに600合金はSUS304、SUS316よりも積層欠陥エネルギーが大きいため⁽¹⁴⁾交差すべりを起こしやすい。そして積層欠陥エネルギーが大きい材料はすべり面上に集積する転位量が積層欠陥エネルギーの小さい材料に比べて少なく加工硬化量が小さくなる。以上2つの理由すなわち材料に吸収される水素量と積層欠陥エネルギーの差異を考慮するとオーステナイト系ステンレス鋼の方が600合金に比較して、より容易にすべり面上への転位と水素の集積が起こるため、オーステナイト系ステンレス鋼の方が600合金よりも広い歪み速度領域でTGSCCが起こるものと考えられる。さらに同一の歪み速度条件ではTGSCC面積率はSUS304が最も大きく次ぎがSUS316で600合金が最も小さくなっているが（IGSCC面積率はこの逆）、この順番は表2に示すSchrannら⁽¹⁴⁾の式を用いて求めた積層欠陥エネルギーの小さな順と一致している。しかしながらこれ

表2 試験材料のIGSCC破面率と積層欠陥エネルギー

	IGSCC 破面率(%) ($1 \times 10^{-7}/s$)	IGSCC 破面率(%) ($5 \times 10^{-7}/s$)	積層欠陥エネルギー (mJ/m^2)
600合金	>99	>99	422.6
SUS316	77.5	25.5	57.5
SUS304	11.8	2.3	17.5

積層欠陥エネルギー=6.2(%Ni)+0.7(%Cr)+3.2(%Mn)+9.3(%Mo)-53, (R.E.Schrann⁽¹⁴⁾による)

らの材料の見かけの SCC 進展速度については大きな差異はなく、特に SUS304 と SUS316 の SCC 進展速度はほとんど同じである。

以上の実験結果および考察から溶存水素を含む脱気高温高圧水中では 600 合金もオーステナイト系ステンレス鋼も、同一の水素脆化型の SCC を起こすと推論できる。

5. 結論

ボロン、リチウムおよび溶存水素を含む脱気高温高圧水中での 600 合金とオーステナイト系ステンレス鋼 (SUS304 と SUS316) の SCC 破面形態および進展速度に及ぼす歪み速度の影響について、促進 SSRT 試験により調べた結果、以下の新しい知見が得られた。

- (1) 本試験に供したすべての材料で SCC 破面率は見かけの歪み速度の増加とともに減少するが、SCC 破面の中の TGSCC 破面率は増加し、IGSCC 破面率は減少する。
- (2) 同一の歪み速度条件下では IGSCC 破面率は 600 合金が最も大きく、次が SUS316 で SUS304 がもっとも小さくなるが、これは材料の積層欠陥エネルギーの大きさの順番と一致している。
- (3) 見かけの SCC 進展速度は見かけの歪み速度に対して極大値を持ち、600 合金では 1×10^{-6} /s 付近、SUS304 および SUS316 は 2×10^{-6} /s 付近で極大となり、これより遅い歪み速度領域では歪み速度の増加とともに SCC 進展速度は増加するが、これより速い歪み速度領域では逆に歪み速度の増加とともに SCC 進展速度は減少する。
- (4) 上記のような各材料の SCC 挙動の類似性と差異は、これらの SCC が水素脆化型の SCC の 1 つであると仮定すれば、材料の耐食性の違いおよび積層欠陥エネルギーの違いで説明することができる。

謝辞

本研究の遂行にあたり、関電プラント(株)の村上公治、辻井克美および平尾充司氏の協力を得ましたことを感謝致します。

文献

- (1) H.Coriou, L.Grall, M.Pelras and S.Vettier, "Stress Corrosion Cracking of Inconel in High Temperature Water" Third Metallurgy Conference on Corrosion, Saclay, (Amsterdam, the Netherlands: North Holland Publishing Co., 1959), p.161
- (2) H.Coriou, L.Grall, C.Mahieu and M.Pelras, Corrosion, Vol.22(1966), p.280
- (3) N.Totsuka, and Z.S.Smialowska, Corrosion, Vol.44(1988), p.124
- (4) Z.S.Smialowska, Z.Xia and S.W.Sharkawy, Corrosion, Vol.48(1992), p.455
- (5) S.W.Sharkawy, Z.Xia and Z.S.Smialowska, Journal of Nuclear Materials, Vol.195(1992), p.184
- (6) P.L.Andresen, T.M.Angeliu, W.R.Catlin, L.M.Young and R.M.Horn, "Effect of Deformation on SCC of Unsensitized Stainless Steel," CORROSION/2000, paper No.203(Houston, TX: NACE International, 2000)
- (7) P. L. Andresen, T. M. Angeliu and L. M. Young, "Effect of Martensite and Hydrogen on SCC of Stainless Steel and Alloy 600,"CORROSION/2001, Paper No.01228 (Houston, TX: NACE International, 2001)
- (8) Y. Kaneshima, N. Totsuka, T. Yamada, H. Mitsuda and K. Negishi, "Influence of Deformation and Ferrite Content on Susceptibility to SCC of Austenitic Stainless Steel in PWR Simulated Primary Water," 10th Int. Conf. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, held August 5-9 CORROSION/2001, paper No.1228 (Houston, TX: NACE ,2001)
- (9) N. Totsuka, E. Lunarska, G. Cragolino and Z.S.Smialowska, Corrosion, Vol.43 (1987), p.505
- (10) N.Totsuka, S.Sakai, N.Nakajima and H. Mitsuda, "Influence of Dissolved Hydrogen on Primary Water Stress Corrosion

Cracking of Mill-Annealed Alloy 600," CORROSION/2000, Paper No.212(Houston, TX: NACE International, 2000)

- (11) N. Totsuka, and Z. S. Smailowska, Corrosion, Vol.43 (1987), p.734
- (12) J. P. Hirth, Metall. Trans. A, Vol.11A (1980), p.861
- (13) I. Kozasu and T. Shimizu, Trans.Iron and Steel Inst. Japan, Vol.11(1971), p.359
- (14) R. E. Schramm and R.P.Reed, Metall. Trans. A, Vol.6A (1975), p.1345