

討26

SUS 304 鋼の高温純水中における腐食疲労伝播挙動

東芝 総合研究所 ○ 菱田 護 川久保 隆

1. 緒言

エネルギープラント等実用機器の構成材料は、腐食環境下でプラント出力変動や起動停止に伴う動的荷重を受ける場合が多く、このような条件下の腐食疲労伝播特性を定量化することが重要と考えられる。しかしながらオーステナイトステンレス鋼の高温純水中における割れ伝播についての報告例は殆んどない⁽¹⁾。本報では SUS 304 鋼の腐食疲労伝播に及ぼす繰返し速度および波形の影響を、応力腐食割れと関連し明らかにすることを目的とする。

2. 実験方法

供試材は市販 SUS 304 熱延材であり、その化学成分と機械的性質を Table 1 に示す。試験片形状は Fig. 1 に示す 3mmR のサイドガイドを持つ小型引張試験片で、負荷方向が圧延方向と一致するように切り出した。応力拡大係数は次式で表わされる⁽²⁾⁽³⁾。

$$K = Y(a/W)(\sqrt{P/a}) / (\sqrt{BB'}W) \quad (1)$$

試験片の機械加工後、1050℃ 30分の溶体化処理および650℃ 2時間の鋭敏化処理を行ない、空气中で実験時より小さい応力拡大係数幅 ΔK ($\Delta K = K_{\max} - K_{\min}$) で疲労予き裂を約5mm導入して実験に供した。

試験環境として、5 l/h の流量の高温高压水循環装置を使用し、温度290℃、圧力90 kg/cm²、電導度10⁻⁴ S/m以下、溶存酸素濃度を大気吹込みにより6~8 ppmに制御した。荷重付加はネジ式2t引張圧縮試験機を使用し、応力比R (K_{\min}/K_{\max}) を0.1に固定し、 ΔK を60~100 kg/mm^{3/2} の範囲とした。波形は0.2 Hzの3角波を基本波とし、負荷速度・除荷速度を遅くすることによりそれぞれ正・負の鋸歯状波を、また $K_{\max} \cdot K_{\min}$ での保持時間を付加することによりそれぞれ矩形波・パルス波を合成し、2 × 10⁻⁵ Hzの繰返し速度(f)までの試験を行なった。

割れ進展長さは、ある条件下で所定の繰返し数後両側面に現われた割れ進展量を平均することにより求めた。この場合K値は割れの進展により若干変化するが、 $a = (a_{\text{initial}} + a_{\text{final}})/2$ として ΔK 値を求めた。K値が減少しないように条件を変えて数回の試験を行なった後、液体窒素温度で破断させて破面観察を行なった。

3. 実験結果

3.1 鋭敏化材の伝播速度

まず正鋸歯状波における高温水中の割れ伝播速度 $[da/dN]_{CF}$ を290℃大気中の値 $[da/dN]_F$ と共に Fig. 2 に示す。 $[da/dN]_{CF}$ は $[da/dN]_F$ より大きく、特にfを10⁻² Hz以下に低下させたときに著しい加速が起きる。また $[da/dN]_{CF}$ の ΔK 依存性は約60 kg/mm^{3/2}以上ではほぼパリスの指数則に従っており、その傾きは高f側で $[da/dN]_F$ の傾きに近く、低f側で低下する。次に2 × 10⁻² Hzにおける波形の影響を0.2 Hz基本波の値と共に Fig. 3 に示す。正鋸歯状波では基本波に比較して2~3倍、矩形波で

TABLE 1 Test Material

Chemical Composition

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr
0.06	0.29	0.79	0.032	0.023	8.14	18.18

Mechanical Properties

T. S. (kg/mm ²)	Y. S. (kg/mm ²)	El. (%)
65.1	22.3	64.0

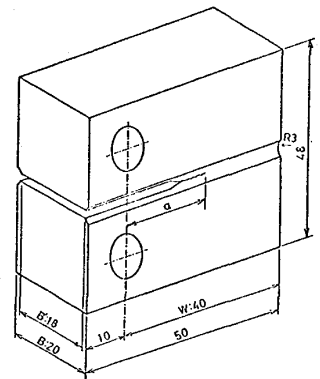


Fig. 1 Dimensions of CT specimen.

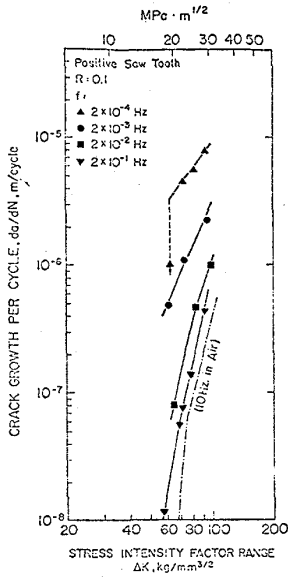


Fig. 2 Effect of f on da/dN of sensitized 304.

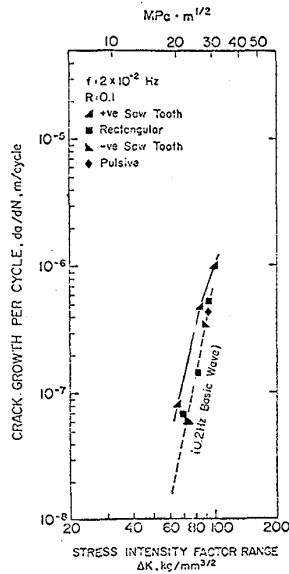


Fig. 3 Effect of wave form on da/dN of sensitized 304 at 2×10^{-2} Hz.

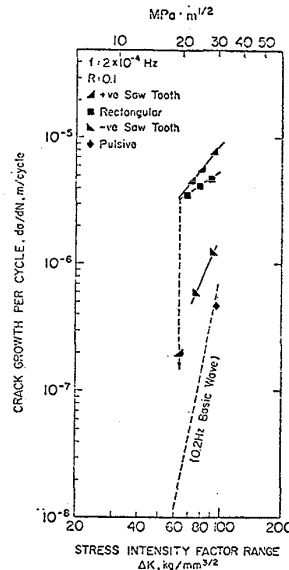


Fig. 4 Effect of wave form on da/dN of sensitized 304 at 2×10^{-4} Hz.

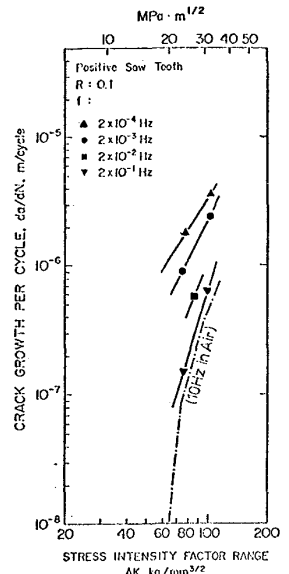


Fig. 6 Effect of f on da/dN of SHTed 304.

はわずかに加速がみられるが、負鋸歯状波・パルス波では加速されない。同様に 2×10^{-4} Hz における波形の影響を Fig. 4 に示す。この f では正鋸歯状波・矩形波に $10^2 \sim 10^3$ 倍の急激な加速がみられ、負鋸歯状波にも 3~10 倍の加速があるのに対し、パルス波のみに加速が起きない。また矩形波の場合には特に ΔK 依存性が小さいことが特徴的である。

割れ伝播速度に及ぼす f の効果をさらに詳細に明らかにするため、 ΔK を $90 \text{ kg/mm}^{3/2}$ に固定して f を小間隔で変化させた場合の、単位時間当りの伝播速度 $[da/dt]_{CF}$ に及ぼす波形の効果を Fig. 5 に示す。図中でサイクル依存性の割れ伝播の場合は傾きが 1 になり、時間依存性の割れは傾きが 0 になる。

パルス波の場合は傾きがほぼ 1 であり、 K_{min} での保持時間を増加しても基本波からの加速はみられない。矩形波においては 10^{-3} Hz 付近で折れ曲り、それ以下での傾きがほぼ 0 で時間依存型の割れ伝播になる。正鋸歯状波の場合 10^{-2} Hz 以下で傾きは約 0.4 であり、繰返し数と試験時間双方に依存した割れ伝播がみられる。特に $10^{-2} \sim 10^{-4}$ Hz の f では平均 K 値が矩形波より小さいにも拘らず $[da/dt]_{CF}$ が大きいという特異な加速が起きている。一方負鋸歯状波では常に矩形波の速度より小さい。

3.2 溶体化材の伝播速度

溶体化材の正鋸歯状波における $[da/dN]_{CF}$ を $[da/dt]_{CF}$ と共に Fig. 6 に示す。溶体化材においても高温水中で加速がみられ、 f を低下させると加速が増大するが、その程度は鋭敏化材におけるよりも小さい。

溶体化材においても同様に、 $\Delta K = 90 \text{ kg/mm}^{3/2}$ のときの時間基準伝播速度 $[da/dt]_{CF}$ に及ぼす繰返し速度の効果を、正鋸歯状波と矩形波について Fig. 7 に示す。両波形共傾きが約 0.7 と 0.9 の直線で近似でき、時間依存性の SCC の影響はみられない。

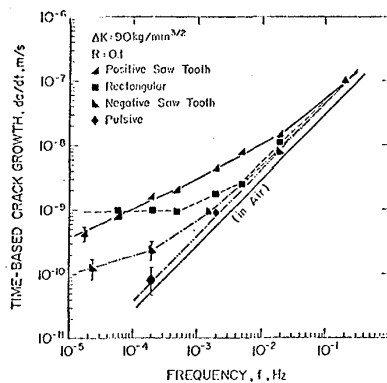


Fig. 5 Effect of f on da/dt of sensitized 304 under different wave forms.

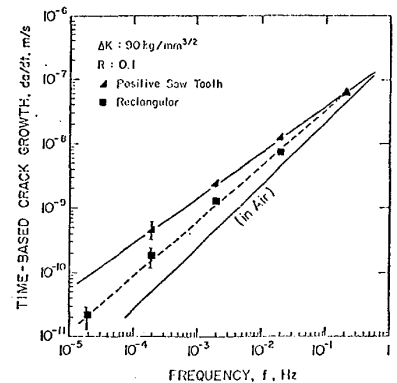


Fig. 7 Effect of f on da/dt of SHTed 304 under different wave forms.

3.3 破面観察

破面の多くは腐食生成物におおわれていて詳細な観察は困難であったが、鋭敏化材および溶体化材について得られた破面例を Fig. 8 に示す。鋭敏化材の破面はおおむね Fig. 5 に示した $[da/dt]_{CF}$ と良い対応関係が得られた。すなわち Fig. 5 において傾き 1 の直線上に乗っている測定点の破面は貫粒割れであり、ストライエーションが観察されることも多い。これに対してこの直線から加速され始めると（正鋸歯状波で $5 \times 10^{-3} \text{ Hz}$ ，矩形波で $2 \times 10^{-3} \text{ Hz}$ ，負鋸歯状波で $2 \times 10^{-4} \text{ Hz}$ 以下）破面は粒界型へ移行する傾向がみられた。溶体化材の破面は全て貫粒割れであり，粒界破面は認められなかった。

4. 考察

腐食環境中での割れ伝播は，環境により加速された疲労 $[da/dN]_{CFI}$ のみによる場合（いわゆる K_{ISCC} 下特性）と，腐食疲労と SCC が重畳する場合（ K_{ISCC} 上特性）に分けることができる。

溶体化材の場合は破面も疲労破面に近い貫粒型のみであり，サイクル依存性の強い割れであることから前者の例であると考えられる。この場合環境による加速は Fig. 6 から平行移動則ではなく，傾きにも f 依存性がみられる。いま $\Delta K = 90 \text{ kg/mm}^{3/2}$ のときの速度効果を求めると，Fig. 7 の波形効果から荷重保持時間中は環境による加速効果が小さく，荷重増加時間中の加速が大きい。従って荷重増加時間を t_{rise} とおくと次の実験式を得る。

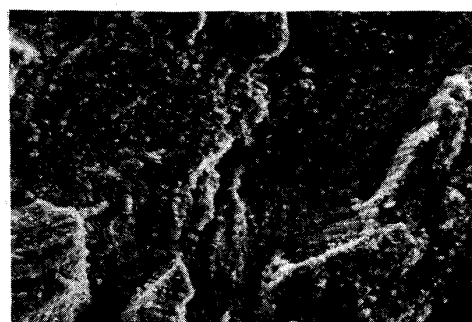
$$\begin{aligned}
 [da/dN]_{CF} &= [da/dN]_{CFI} = E \cdot [da/dN]_F \\
 &= 0.9 \times (t_{rise})^{0.3} [da/dN]_F \quad (2)
 \end{aligned}$$

次に鋭敏化材においては，高 f 側で貫粒割れが支配的であり，また低 f 側では波形により粒界割れが支配的である。また割れ形態により ΔK 依存性も異なることから，一応腐食疲労型の貫粒割れと SCC 型の粒界割れの競合過程と考えることができよう。このうち貫粒割れ領域では Fig. 2 と Fig. 6，

あるいは Fig. 5 と Fig. 7 の比較から溶体化材の $[da/dN]_{CFI}$ とほぼ一致し，破形の効果も等しい。すなわち主として荷重増加時間中に環境による加速が生じ，保持時間や除荷時間中は殆んど生じない。

一方低繰返し速度側の粒界割れは鋭敏化材のみにみられることから，粒界近傍のクロム欠乏層に基く APC・SCC と推定される。本実験の系においては静的 SCC の伝播速度が計測されていない。しかしながら Fig. 5 から矩形波で 10^{-3} Hz 以下の $[da/dt]_{CF}$ に及ぼす f の効果がみられずほぼ一定になることから， $K_{max} = 100 \text{ kg/mm}^{3/2}$ における静的 SCC 伝播速度と近似的に等しいと考えられる。

鋸歯状波の場合も同様に，Fig. 4 の $2 \times 10^{-4} \text{ Hz}$ における矩形波の伝播速度から鋸歯状波形 1 波分の準静的 SCC 伝播速度が推定できる。Fig. 5 の試験条件では約 $2.1 \times 10^{-10} \text{ m/s}$ になり，負鋸歯状の粒界割



a. TG cracking observed on sensitized 304 under rectangular wave at $2 \times 10^{-2} \text{ Hz}$.



b. IG cracking observed on sensitized 304 under rectangular wave at $2 \times 10^{-4} \text{ Hz}$.



c. TG cracking observed on SHTed 304 under rectangular wave at $2 \times 10^{-4} \text{ Hz}$.

Fig.8 SEM fractographs.

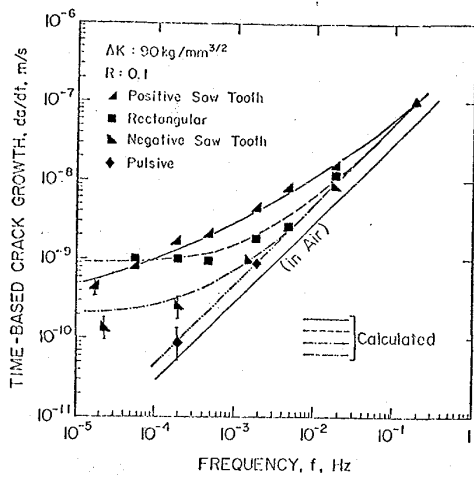


Fig.9 Superposition of modified linear summation hypothesis on experimental data for sensitized 304 under different wave forms.

れ伝播速度とはほぼ一致するが、正鋸歯状波ではこれより大幅に加速されている。これは低速変動応力により SCC が加速されたためと考えられる。いま正鋸歯状波について疲労の影響が小さい 10^{-3} Hz 以下で、相乗作用による動的 SCC 伝播速度 $[da/dt]_{D, SCC}$ を求めると(3)式を得る。

$$[da/dt]_{CF} = [da/dt]_{D, SCC} = D \cdot [da/dt]_{S, SCC} = (1 + 1.4 \times 10^2 \cdot f^{0.4}) [da/dt]_{S, SCC} \quad (3)$$

この動的効果による SCC の加速もやはり荷重増加時間中に生じることから、これを t_{rise} とし、1波の試験時間を t とおくと一般的な SCC 伝播速度に対応する(4)式を得る。

$$[da/dt]_{SCC} = \{1 + (t_{rise}/t) \cdot 1.4 \times 10^2 (t_{rise})^{-0.4}\} [da/dt]_{S, SCC} \quad (4)$$

一般に K_{ISCC} 上特性に対応する式として、Wei と Landes により提案された静的 SCC と疲労の線型加算仮説⁽⁴⁾、あるいは時間

基準に直した(5)式が提案されている⁽⁵⁾。

$$[da/dt]_{CF} = [da/dt]_{S, SCC} + f \cdot [da/dN]_F \quad (5)$$

この線型加算仮説は環境による割れ成長と繰返し応力による割れ成長とを全く独立に考え、相乗効果を見捨てることとした所に特長がある。本実験においても荷重増加時間以外では相乗効果が小さいが荷重増加時間を長くすると粒界割れ、貫粒割れ双方に相乗作用が認められた。従って(5)式の $[da/dt]_{S, SCC}$ を(4)式で置き換え、また $[da/dN]_F$ を(2)式の $[da/dN]_{CFI}$ と置き換え、各波形についての計算結果を Fig. 9 に示した。粒界割れ・粒内割れ遷移域の速度もほぼ記述できるようである。

5. まとめ

SUS304 に 8 ppm の溶存酸素を含む 290℃ 純水中で低繰返し速度の交番荷重を加えて割れ伝播試験を行ない、以下の知見を得た。

- (1) 割れ伝播挙動は、溶体化材および鋭敏化材の高繰返し速度側で腐食疲労的な貫粒割れに、鋭敏化材の低繰返し速度側で波形に応じ粒界割れになる。
- (2) 貫粒割れ、粒界割れとも荷重増加時間を長くした場合に、環境と応力の相乗作用が大きくなる。
- (3) この相乗作用を考慮すれば、割れ伝播速度を SCC と腐食疲労の和として一般的に記述できる。

[参考文献]

- (1) T. Kondo et al : Corrosion Problems in Energy Conversion & Generation, p346 (1974)
- (2) W. F. Brown Jr. et al : ASTM STP-410 p14 (1966)
- (3) ASTM E399-74
- (4) R. P. Wei and S. D. Landes : ASTM Mat. Res. Stand. Vol. 9, p25 (1969)
- (5) J. P. Gallagher : J. Mat., 6, p941 (1971)