

© 1988 ISIJ

高応力比繰返し応力下のき裂進展試験による Alloy 600 の高温高圧水中の耐 SCC 性評価

論 文

長野博夫*・時政勝行*²・田中健一*³・柘植宏之*²

Evaluation of SCC Resistance of Alloy 600 in High Temperature Pressurized Water Environments by the High Stress Ratio Cyclic Crack Growth Tests

Hiroo NAGANO, Katsuyuki TOKIMASA, Kenichi TANAKA and Hiroyuki TSUGE

Synopsis:

SCC resistance of nickel-base alloy, Alloy 600, in high temperature pressurized water environments was evaluated by the cyclic crack growth tests of high stress ratio.

Three kinds of materials with different heat treatments namely annealed, sensitized and thermally treated alloys were tested and it was found that the effect of environment on the fatigue crack propagation rate became remarkable under a high stress ratio (R) and that sensitized and annealed materials showed higher crack growth rates compared to the thermally treated one.

The fracture mode of the materials tested was intergranular when the effect of environment on the fatigue crack growth rate was observed. From these results the effect of environments can be considered to be caused by SCC. Cyclic K_{ISCC} values evaluated made clear that the thermally treated material gave a higher K_{ISCC} value compared to the annealed and sensitized materials.

With the high stress ratio cyclic crack growth test in the environment, the SCC resistance of nickel base alloy can be estimated quantitatively within a short period which is less than a fifteenth of the time that is required for the normal double U-bend test.

Key words: nickel-base alloy; stress corrosion cracking; fatigue; corrosion fatigue; environmental effect; effect of heat treatment; crack growth.

1. 緒 言

加圧水型原子炉 (PWR) 蒸気発生管用高合金鋼の一次水環境を想定した脱気高温高圧水中における耐 SCC 性を評価する方法としては従来よりすきま付き U ベンド試験法 (ダブル U ベンド法) が多用されてきた。この方法は、一度に多量の試験片を試験できるという利点を有するが、Alloy 600 等の高 Ni 合金の耐 SCC 性を評価するには非常に時間がかかり、何らかの環境条件を加速して行うのが普通で、実環境の SCC 挙動との対応が必ずしも明確でない。すなわち、脱気高温水中では Alloy 600 溶体化処理材、TT 処理 (Thermally treated at 700°C for 16 h) 材はもちろん鋭敏化処理材でも、ダブ

ル U ベンド法では 10 000 h 以上経過後も SCC を発生しない。そこで、非脱気 Cl^- 含有あるいは NaOH 溶液の高温高圧水中試験^{1)~3)}により、TT 処理の効果を確認しているのが現状である。最近、定電位すきま付き SERT 法やリバース U ベンド法⁴⁾等による SCC 評価法も検討されているが、いずれの方法も環境条件を加速したものとと言える。リバース U ベンド法では大きな予ひずみを与えた試験片を使用し、通常試験温度を実温度よりも高めに設定して加速している。

そこで、このような従来の環境条件を加速する手法にかえて、機械的負荷条件を加速する手法として、平均応力が高く振幅の小さい高応力比の疲労き裂進展試験による耐 SCC 性評価法を検討した。この方法は、腐食環境

昭和 58 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 62 年 1 月 29 日受付 (Received Jan. 29, 1987)

* 住友金属工業(株)総合技術研究所 工博 (Technical Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

*² 住友金属工業(株)総合技術研究所 (Technical Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd., 1-3 Nishinagahondori, Amagasaki 660)

*³ 住友金属工業(株)総合技術研究所 (現:住友金属工業(株)システムエンジニアリング本部) 工博 (Technical Research Laboratories, Now System Engineering Division, Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

下での疲労き裂進展速度が SCC の影響で増大し、特に低繰返し速度あるいは高応力比の条件下でこの傾向が顕著になること⁵⁾⁶⁾を利用したものである。

本報では Alloy 600 溶体化処理材、鋭敏化処理材および TT 処理材の高応力比疲労き裂進展試験により、脱気高温高圧水中における Alloy 600 の耐 SCC 性に及ぼす熱処理の影響、特に TT 処理の効果の確認を行い、本手法の PWR 用高 Ni 合金の耐 SCC 性迅速評価法としての有効性を明らかにした。

2. 実験方法

2.1 供試材および熱処理

供試材は高 Ni 合金 Alloy 600 で Table 1 に示す 3 種類の熱処理材 (溶体化処理材、鋭敏化処理材および TT 処理材) について試験を実施した。ここで取り上げた 3 種類の材料は耐 SCC 性が異なり、鋭敏化材は $700^{\circ}\text{C} \times 1 \text{ h}$, AC により粒界にカーバイドが析出し、Cr 欠乏層が生じ耐 SCC 性が低下すると考えられる材料であり⁷⁾, TT 処理材は $700^{\circ}\text{C} \times 15 \text{ h}$, AC により粒界の Cr 欠乏層を回復させ、溶体化処理材よりも高い耐 SCC 性を有すると考えられる材料である³⁾⁸⁾。Table 2 に供試材の化学成分を、Table 3 に常温および 325°C 大気中の機械的性質を示す。

2.2 疲労き裂進展試験

2.2.1 試験方法

容量 $\pm 10 \text{ tf}$ のオートクレープ付き油圧サーボ式疲労

試験機を用いて疲労き裂進展試験を実施した。試験には Fig. 1 に示すようにサイドグループを有する CT 型試験片を用い、荷重制御試験により、き裂進展データを求めた。

き裂長さの測定は、所定繰返し数ごとに試験片を高温高圧水中より取り出し 40 倍の顕微鏡を用いて行つた。荷重波形は正弦波とし、試験周波数は 0.5 Hz とした。

試験溶液は 3000 ppm ほう酸と 1 ppm 水酸化リチウムを含む脱イオン水で温度 325°C 、圧力 125 kgf/cm^2 で非脱気条件下と脱気条件下の試験を行なつた。脱気方法は、試験溶液を 80°C に加熱し、密閉したオートクレープ内の溶液に 50 kgf/cm^2 の Ar を $3\sim 5 \text{ min}$ 吹き込み脱気する操作を 3 回繰り返した後、さらに 20 kgf/cm^2 の Ar で 1 h バブリングする方法をとつた。この方法により酸素濃度は 10 ppb 以下となることを確認した。なお、非脱気条件下の酸素濃度は約 8 ppm である。

2.2.2 疲労き裂進展試験結果

(a) 応力比の影響

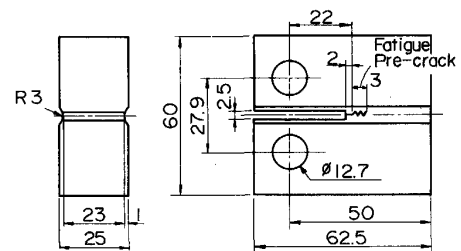


Fig. 1. Fatigue test specimen.

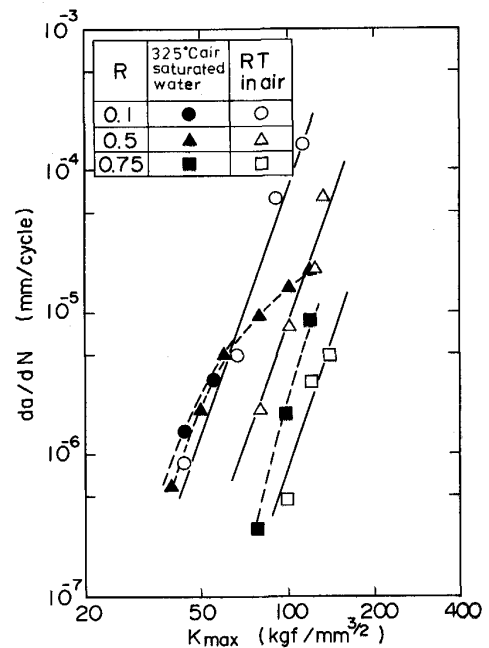


Fig. 2. Effect of stress ratio on the fatigue crack propagation rate of sensitized Alloy 600.

Table 1. Heat treatment.

Solution treatment	$1150^{\circ}\text{C} \times 1 \text{ h WQ}$
Sensitization	$1025^{\circ}\text{C} \times 20 \text{ min WQ} \rightarrow 1150^{\circ}\text{C} \times 30 \text{ min AC} \rightarrow 700^{\circ}\text{C} \times 1 \text{ h AC}$
Thermal treatment	$1025^{\circ}\text{C} \times 45 \text{ min WQ} \rightarrow 30\% \text{ cold work} \rightarrow 900^{\circ}\text{C} \times 1 \text{ h WQ} \rightarrow 700^{\circ}\text{C} \times 15 \text{ h AC}$

Table 2. Chemical compositions (wt%).

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Al	Ti	B
0.026	0.37	0.38	0.009	0.001	73.45	15.97	0.13	0.21	0.0001

Table 3. Mechanical properties.

Test temperature	Material	0.2 proof stress kgf/mm^2	Tensile stress kgf/mm^2	Elongation %	Reduction in area %
RT	Solution treated	16.5	56.5	61.2	64.0
	Sensitized	15.9	54.3	58.0	67.9
	TT*	28.1	69.7	44.8	69.8
325°C	Solution treated	12.4	50.9	68.2	64.0
	Sensitized	11.9	49.3	61.3	66.0
	TT	23.2	63.2	44.4	64.0

* TT: Thermally treated

環境加速効果に及ぼす応力比 $R(R=K_{min}/K_{max}, K_{max}$: 最大応力拡大係数, K_{min} : 最小応力拡大係数) の影響を明らかにする目的で, まず鋭敏化処理材を用いて応力比を 3 レベル変えた予備試験を行った。予備試験は, 環境加速効果が現れやすいと考えられる非脱気条件で実施した。

Fig. 2 に $R=0.1, 0.5$ および 0.75 で実施した疲労き裂進展試験により得られた応力比 R と K_{max} の関係を示す。高温水中の da/dN は常温大気中に比較して高く, 環境による加速効果が認められる。この環境加速効果は応力比によつて異なり, 鋭敏化材の非脱気条件下では $R=0.5$ の場合に最大で $R=0.1$ および $R=0.75$ の場合には小さい。Fig. 3 に Fig. 2 の試験結果を相当応力拡大係数 $K_e=(1-R)^{0.5} \cdot K_{max}$ で整理した結果を示す。大気中の疲労き裂進展試験結果は応力比にかかわらずほぼ一本の直線上にのる傾向にあるのに対し, 高温水中のデータは応力比により環境加速の程度が異なるため K_e で整理しても応力比の影響が現れ, $R=0.5$ で最も環境加速効果が大きくなる。そこで, 以下の検討では主として応力比が $R=0.5$ の高温水中疲労き裂進展試験を行い環境加速効果を調べた。

(b) 脱気の影響

Fig. 4 に Alloy 600 鋭敏化材の脱気条件下の疲労き裂進展試験結果 ($R=0.5$) を非脱気条件下の結果として示す。図に見られるように, 鋭敏化材のき裂進展速度は脱気高温高压水中においても常温大気中に比較してかな

り高く, 環境加速の効果が認められる。さらに, 試験を実施した範囲では, 脱気条件下と非脱気条件下とでき裂進展速度にはほとんど差は認められず, 鋭敏化材は脱気の有無にかかわらず環境加速効果が大きい。

(c) 熱処理の効果

Fig. 5 に溶体化処理材の脱気高温高压水中疲労き裂進展試験結果を示す。図に見られるように鋭敏化処理材

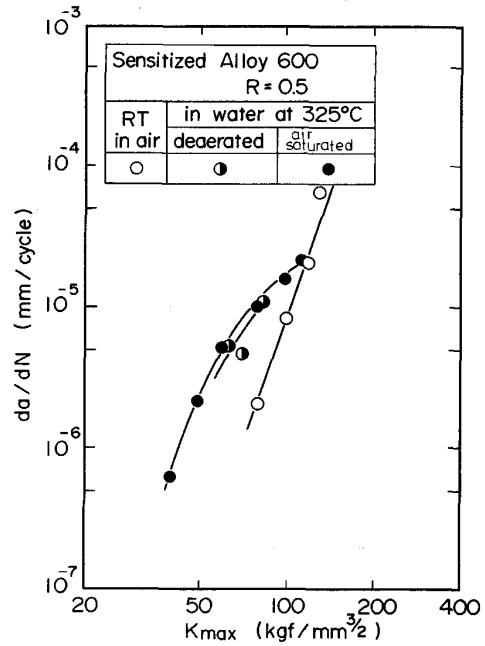


Fig. 4. Crack propagation behaviors of sensitized Alloy 600.

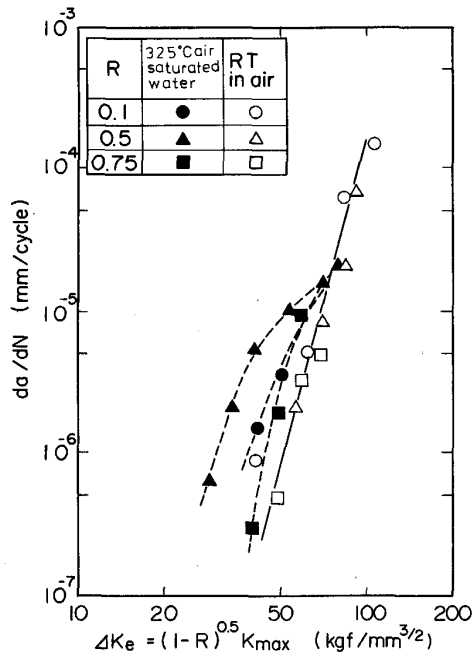


Fig. 3. $da/dN \sim \Delta K_e$ relationship of sensitized Alloy 600.

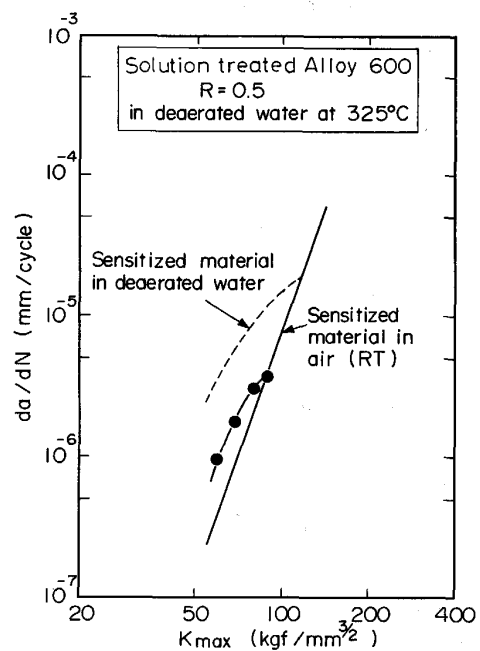


Fig. 5. Crack propagation behaviors of mill solution treated Alloy 600 in deaerated 325°C water.

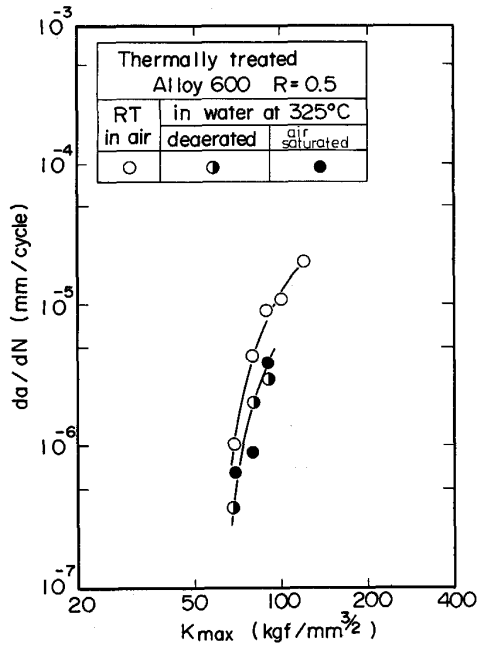


Fig. 6. Crack propagation behaviors of thermally treated Alloy 600.

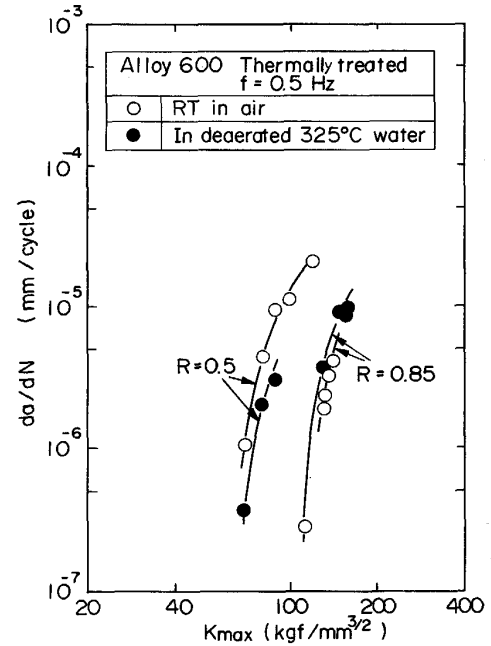


Fig. 8. Crack propagation behavior of thermally treated Alloy 600 at high stress ratio.

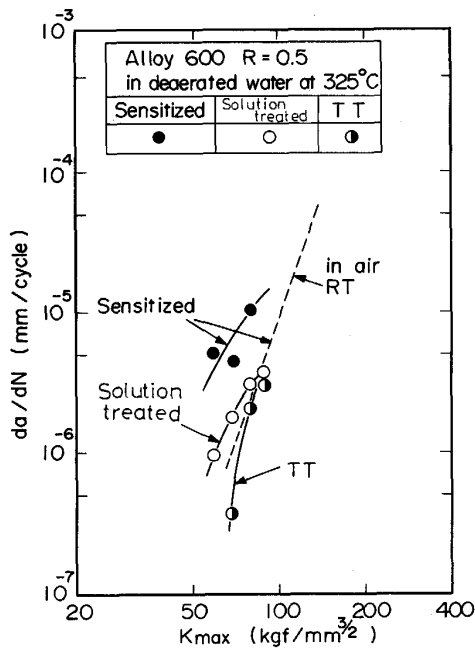


Fig. 7. Comparison of the crack propagation behaviors of three materials in the deaerated water condition.

ほど顕著ではないが、溶体化処理材でも環境加速効果が現れる。

Fig. 6 は TT 処理材の脱気および非脱気条件下の高温水中疲労き裂進展試験結果を示す。図にみられるように高温水中のき裂進展速度は脱気、非脱気にかかわらず常温大気中のき裂進展速度より若干低く、環境加速効果

は認められない。これは TT 処理材が鋭敏化処理材と異なり粒界侵食されにくいことから高温での降伏強度の低下による粒内の疲労き裂進展速度の若干の低下のみが測定されたものと考えられる。

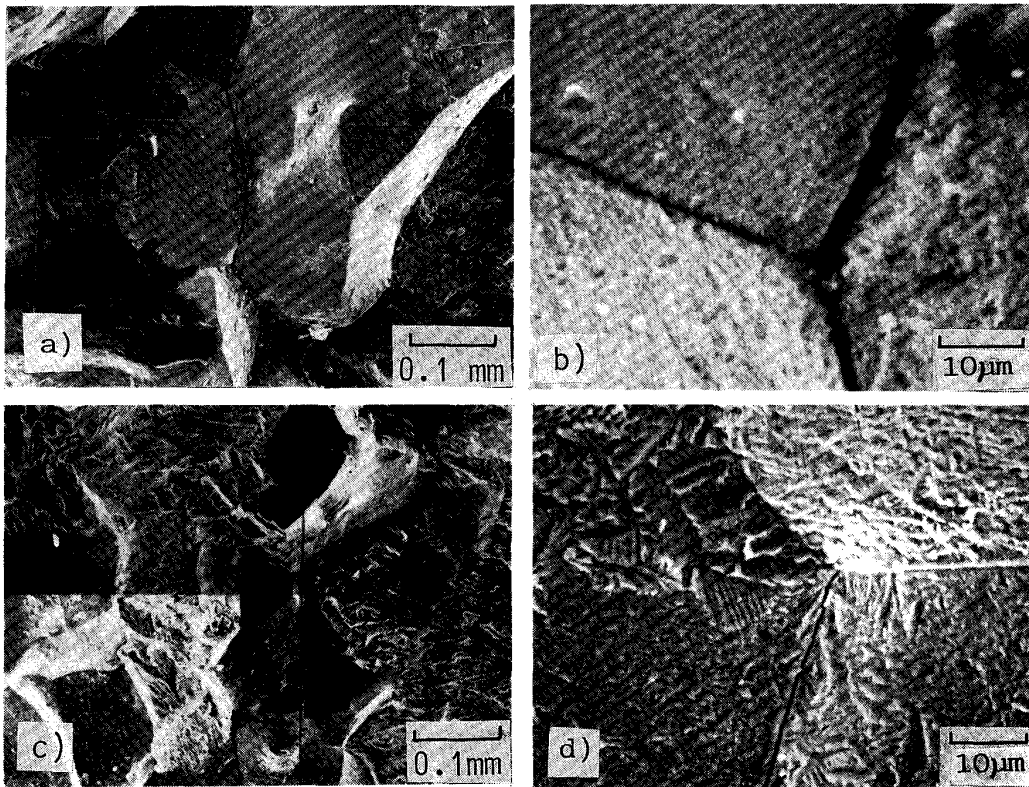
Fig. 7 に 3 種類の熱処理材の脱気高温高圧水中疲労き裂進展速度の比較を示す。鋭敏化材のき裂進展速度が最も高く、次いで溶体化処理材、TT 処理材の順となる。このように $R=0.5$ の高温水中疲労き裂進展試験により、従来の U ベンド試験法では 10^4 h 程度の試験期間でも SCC が発生せず耐 SCC 性の評価が困難であつた 3 材質の環境感受性の差を 1 材質あたり 700 h 程度で求めることができる。

$R=0.5$ の条件下で環境加速効果が認められない TT 処理材について、 $R=0.85$ のさらに応力比の高い条件下で高温高圧水中疲労き裂進展試験を行った結果を Fig. 8 に示す。Fig. 8 に見られるようにわずかであるが高温高圧水中のき裂進展速度は常温大気中に比較して速くなっており、TT 処理材でも、 $R=0.85$ の条件下では環境の影響が現れると見受けられる。

3. 疲労破面観察結果

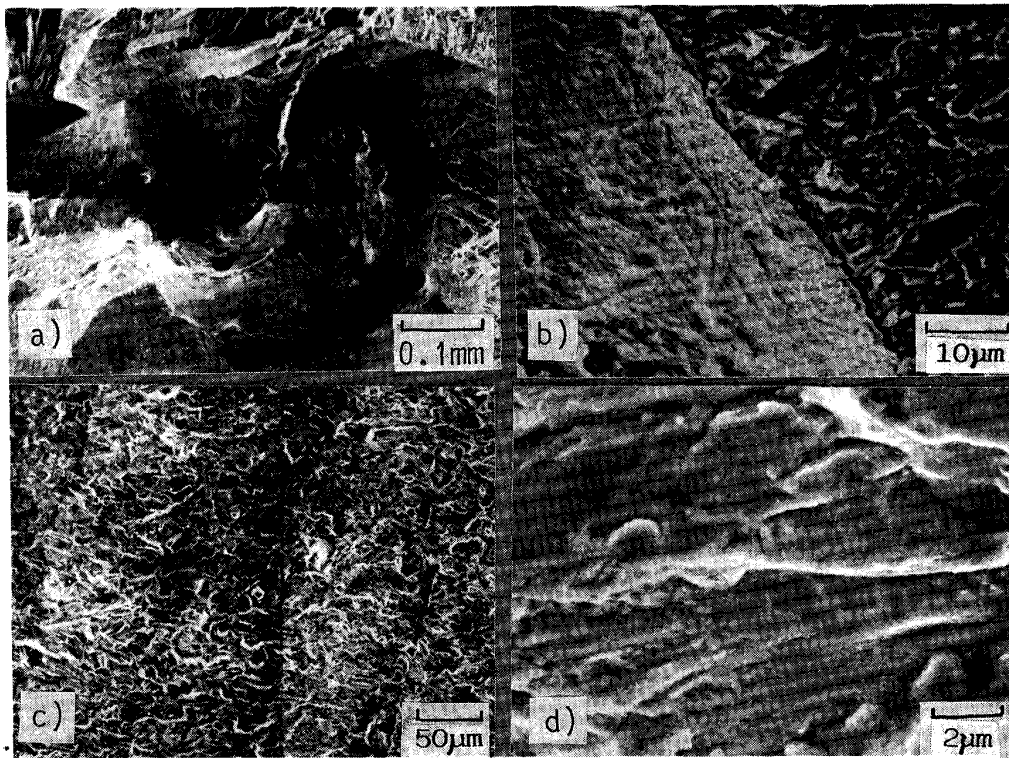
高温高圧水中における $R=0.5$ の疲労き裂進展試験実施後の破面の SEM 観察結果を以下に示す。

鋭敏化材の非脱気高温高圧水中および脱気高温水中の疲労き裂進展試験破面を Photo. 1 a) b) および c) d) にそれぞれ示す。Photo. 1 a) に示すように非脱気条件下



a) b) Air saturated water condition c) d) Deaerated water condition

Photo. 1. Fracture surfaces of sensitized Alloy 600 ($R=0.5$).



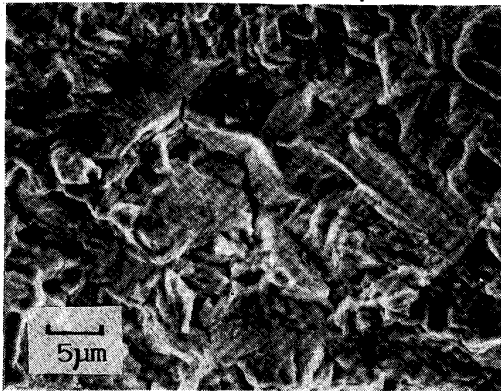
a) b) Solution treated material c) d) Thermally treated material

Photo. 2. Fracture surfaces of Alloy 600 in the deaerated water condition ($R=0.5$).

で環境加速効果の認められた $K_{max}=60\sim 80\text{ kgf/mm}^{3/2}$ の試験範囲では破面のほぼ全面が粒界破壊であり, Photo. 1 b) に示すように粒界に沿って侵食された形跡が認められる. 脱気条件下では粒界破面の割合は70%程度となり, Photo. 1 c) に示すように粒界破面以外にストライエーション破面も観察され破面観察上は非脱気条件下よりも環境の影響はやや小さいことが確認できる.

溶体化処理材および TT 処理材の脱気高温水中疲労き裂進展試験破面を Photo. 2 a) b) および c) d) に示す. 溶体化処理材の脱気条件下の破面には鋭敏化材に比較してストライエーションの占める割合が増加するが, Photo. 2 a) b) に示すように20%程度の粒界破面の存在が認められる.

これに対して, TT 処理材の破面は Photo. 2 c) d) に示すように破面の全面がストライエーション破面であり



$K_{max} = 160\text{ kgf/mm}^{3/2}, R = 0.85$

Photo. 3. Fracture surface of thermally treated Alloy 600 in the deaerated condition.

粒界破面は全く認められず, TT 処理材が高温高压水中環境における粒界破壊に対し, 優れた抵抗性を示すことが分かる. しかしながら, $R=0.85$ の高温高压水中疲労き裂進展試験破面の SEM 観察によると, TT 処理材においても, Photo. 3 に示すようにわずかであるが粒界破面が現れる.

4. 考 察

腐食環境下での疲労き裂進展挙動については疲労と SCC の重畳効果の現れることは良く知られており, 高温高压水中においても, 疲労き裂進展特性に及ぼす応力比や周波数の影響が論じられてきた. なかでも, F. R. FORD⁴⁾ や P. M. SCOTT⁵⁾ らはき裂先端のひずみ速度に注目し, 応力比の増加はき裂先端のひずみ速度を低下させることから試験周波数と応力比によつて SCC の発生する条件領域が定まると報告している.

Fig. 2 に示した脱気高温水中における Alloy 600 鋭敏化材の疲労き裂進展特性および粒界破面の発生状況から見て鋭敏化材はこの環境では $R=0.5$ で SCC の影響が最も顕著になると考えられ, この時の Cyclic K_{ISCC} は約 $30\text{ kgf/mm}^{3/2}$ である.

一方, TT 処理材では脱気高温水中においても非脱気高温水中においても, 疲労き裂進展速度の環境加速効果は認められず, 破面観察によるとほぼ全面にストライエーションが観察され SCC の影響はみられない. これは疲労き裂進展速度が SCC 速度よりも十分速いためであり, 応力比を上げて疲労き裂進展速度を低くすると同時にき裂先端のひずみ速度を下げることにより, Photo. 3 に示したように粒界破面が観察されるようになり

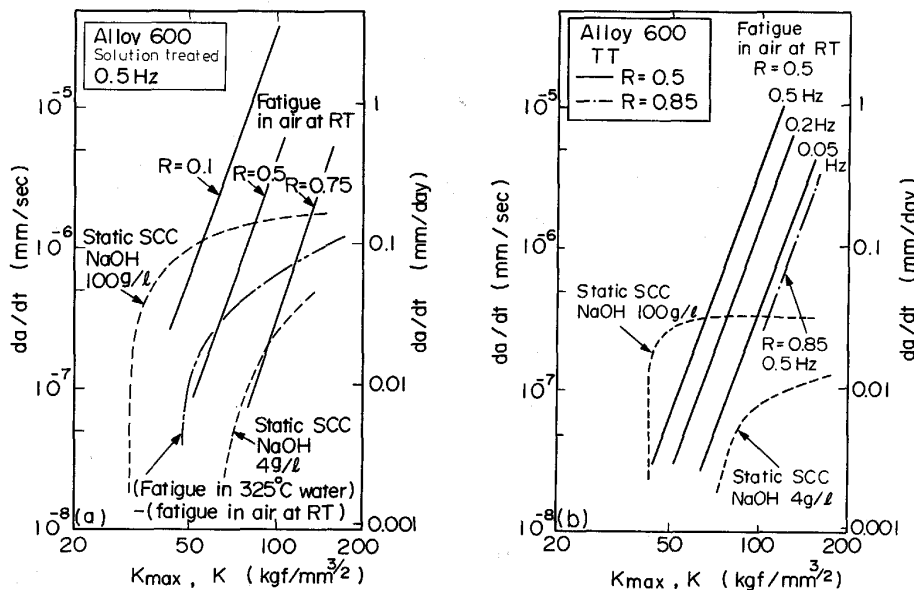


Fig. 9. Effect of stress ratio on the fatigue crack propagation behavior in the corrosive environment.

SCC の影響がみられるようになる。

Alloy 600 の 325°C 脱気高温水環境中における SCC き裂進展データはほとんどないため、ここでは NaOH 溶液中の WOL 試験結果⁶⁾と比較して、高応力比疲労き裂進展試験による耐 SCC 性評価について検討する。

Fig. 9(a) に Alloy 600 溶体化処理材の NaOH 溶液中の SCC 試験結果と $R=0.5$ の脱気高温高压水中高応力比疲労き裂進展試験結果から得られた環境加速成分（高温高压水中疲労き裂進展速度から常温大気中疲労き裂進展速度を差し引いた速度）との比較を示す。図中一点鎖線で示すように $R=0.5$ の疲労き裂進展試験によつて得られた環境加速成分は 4 g/l NaOH 溶液中の SCC き裂進展試験結果と 100 g/l NaOH 溶液中の SCC き裂進展試験結果との中間の値となる。疲労き裂進展と SCC き裂進展の線型加算則を仮定すると、SCC き裂進展速度が大気中疲労き裂進展速度より大となる応力比以上で環境中の疲労き裂進展試験を実施すると、SCC による環境加速効果が大気中疲労き裂進展速度と同程度現れることになり、耐 SCC 性評価が容易になると考えられる。Fig. 9 から見ると、その応力比はほぼ 0.5 であり、 $R=0.1$ では SCC の測定が困難なことが理解できる。

一方、TT 処理材の常温大気中の疲労き裂進展速度と NaOH 溶液中 SCC き裂進展試験結果を比較すると Fig. 9(b) に示すようになる。Fig. 9(a) に示したように 325°C 純水中の SCC き裂進展速度が 100 g/l NaOH 溶液中と 4 g/l NaOH 溶液中の SCC き裂進展速度の中間にあると考えると、その速度は $R=0.5$ 、周波数 0.5 Hz の常温大気中疲労き裂進展速度に比較してかなり低く、この条件では SCC の評価が困難であることが理解できる。

従つて、このように耐 SCC 性の高い TT 処理材で環境中の疲労試験により耐 SCC 性を評価するには応力比を上げるか試験周波数を下げる必要がある。本報告で TT 処理材では $R=0.5$ では環境の影響がみられないのに対し $R=0.85$ の条件では粒界破面が観察できたのは Fig. 9(b) に示すように $R=0.85$ の条件では SCC き裂進展速度が疲労き裂進展速度と同程度になつたためと理解できる。なお、この結果から周波数を 0.05 Hz 程度に下げることによつても SCC 評価が可能となると考えられるが、この点については今後検討を要する。

このように耐 SCC 性が高く、 $R=0.5$ の条件では SCC を検出できない場合も、さらに応力比の高い疲労き裂進展試験を行うことにより、耐 SCC 性の評価が可能となる。

Fig. 10 に Fig. 7 および Fig. 8 に示した Alloy 600

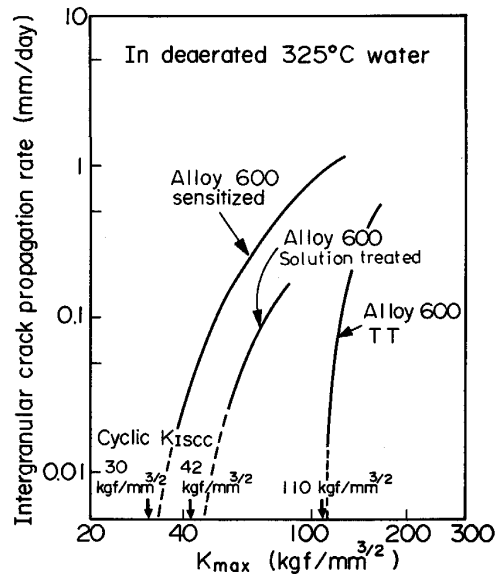


Fig. 10. Evaluation of cyclic K_{ISCC} .

溶体化処理材、鋭敏化材および TT 処理材の粒界割れの生ずる条件でのき裂進展速度の比較とそれぞれのサイクリック K_{ISCC} の推定結果を示す。ここで、サイクリック K_{ISCC} は種々の応力比で試験して得られる粒界割れ発生限界応力拡大係数値の最低値とし、溶体化処理材および鋭敏化材では $R=0.5$ の試験結果より、それぞれ 42 $\text{kgf/mm}^{3/2}$ および 30 $\text{kgf/mm}^{3/2}$ 、TT 処理材では $R=0.85$ の試験結果より 110 $\text{kgf/mm}^{3/2}$ と外挿により求められる。

5. 結 言

軽水炉蒸気発生管用材料 Alloy 600 溶体化処理材、鋭敏化処理材および TT 処理材の脱気高温高压水中における耐 SCC 性評価のために疲労き裂進展試験を実施し、以下の結論を得た。

(1) 鋭敏化処理材の高温水中疲労き裂進展速度は $R=0.5$ の場合、脱気条件下と非脱気条件下のいずれの場合も室温大気中に比較して大幅な環境加速効果が認められる。

(2) 溶体化処理材も脱気条件下で $R=0.5$ の高応力比疲労き裂進展試験により鋭敏化材ほど大きくないが環境加速効果がみられる。しかしながら、TT 処理材は脱気条件下でも非脱気条件下でも $R=0.5$ の条件では環境加速効果は認められない。

(3) 環境加速効果の認められる場合は、それに対応して粒界型破面が観察され、非脱気条件下の粒界破面率は $R=0.5$ の場合鋭敏化処理材で約 70%、溶体化処理材で約 20% に対し、TT 処理材ではほぼ全面がストライエー

ション破面であり、これらの粒界破面率は SCC 感受性の差を反映しているものと思われる。

(4) TT 処理材でも、さらに高い応力比 ($R=0.85$) の疲労試験によると、脱気条件下では粒界破面を生じるようになる。

(5) 高応力比疲労き裂進展試験で粒界破面が生じ、環境加速効果の現れる限界の K_{max} 値の最低値をサイクルリック K_{ISCC} とすると溶体化処理材が約 $42 \text{ kgf/mm}^{3/2}$ 、鋭敏化処理材が約 $30 \text{ kgf/mm}^{3/2}$ 、TT 処理材が約 $110 \text{ kgf/mm}^{3/2}$ と推定される。

(6) 以上のように、従来、脱気高温水中では 10^4 h 以上の浸漬試験によつても SCC の発生が見られなかった Alloy 600 の耐 SCC 性を高応力比疲労き裂進展試験により 700 h 程度の短期間で定量的に評価し得る。

文 献

- 1) T. S. BULISHECK and D. Van ROOYEN: Nucl. Tech., **55** (1981), p. 383
- 2) N. H. BAMFORD: Trans. ASME J. Press. Vessel Tech., **101** (1979), p. 73
- 3) 小若正倫, 長野博夫, 工藤越夫, 山中和夫, 岡田康孝, 南 孝男: 防食技術, **30** (1981), p. 692
- 4) F. R. FORD: Proc. IAEA Specialists' Meeting on Subcritical Crack Growth (1981), p. 535
- 5) P. M. SCOTT and A. E. TRUSWELL: Proc. IAEA Specialists' Meeting on Subcritical Crack Growth (1981), p. 376
- 6) P. BERGE and J. R. DONATI: Nucl. Tech., **55** (1981), p. 88
- 7) R. C. SCARBERRY, S. C. PEARMAN and J. R. CRUM: Corrosion, **32** (1976), p. 401
- 8) M. KOWAKA, H. NAGANO, T. KUDO, Y. OKADA, M. YAGI, O. TAKABA, T. YONEZAWA and K. ARIOKA: Nucl. Tech., **55** (1981), p. 394