

# 冷間加工炭素鋼の高温水中応力腐食割れに及ぼすキャビティ生成の役割 —その2：き裂発生試験からの検討—

Role of cavity formation in SCC of cold worked carbon steel in high-temperature water  
—Part 2: Study of crack initiation behavior—

山田 卓陽 (Takuyo Yamada)\*      青木 政徳 (Masanori Aoki)\*  
宮本 友樹 (Tomoki Miyamoto)\*      有岡 孝司 (Koji Arioka)\*

**要約** 冷間加工炭素鋼の高温水中応力腐食割れに及ぼすキャビティ生成の役割を検討するため、その1では、脱気高温水中および大気中でき裂進展挙動を調べた。その2では、冷間加工炭素鋼のき裂発生試験（先端部プラントノッチ型0.5TCT試験片）を360℃の低電位高温水中、360℃～450℃の高温大気中で実施し、SCC発生およびクリープき裂発生挙動を調べた。

その結果、360℃の水素添加純水中で、30% CW炭素鋼で定荷重条件のSCC発生が観察された。390～450℃の範囲の大気中で、20/30% CW炭素鋼の定荷重条件のクリープき裂発生が観察された。その発生時間の温度依存性は、単調なアレニウス型を示し、加圧水型重水炉の310℃近傍の実機データはその延長線上に位置した。見かけの活性化エネルギーは約130kJ/molであった。き裂発生の潜伏期間中に、空孔は応力勾配を駆動力として粒界へ拡散・集積し、キャビティが生成する。その後、このキャビティ生成により粒界の結合力が弱化し、き裂発生に至る。このような過程が、冷間加工を加えた炭素鋼の高温水中、および高温大気中のき裂発生メカニズムとして重要な役割を果たしているものと考えられる。

**キーワード** 冷間加工炭素鋼、高温水中応力腐食割れ、クリープ、キャビティ生成、き裂発生

**Abstract** To consider the role of cavity formation in stress corrosion cracking (SCC) of cold worked (CW) carbon steel in high-temperature water, SCC and creep growth (part 1) and initiation (part 2) tests were performed. The part 2 crack initiation tests used blunt notched compact tension (CT) type specimens of CW carbon steel exposed under the static load condition in hydrogenated pure water and in air in the range of temperatures between 360 and 450°C.

Inter-granular (IG) crack initiation was observed both in water and in air even in static load condition when steel specimens had been cold worked.  $1/T$  type temperature dependencies of initiation times were observed for CW carbon steel, and the crack initiation times in an operating pressurized heavy water reactor, PHWR (Pt Lepreau) seemed to lie on the extrapolated line of the experimental results. Cavities were identified at the grain boundaries near the bottom of a notch (highly stressed location) before cracks initiated both in water and air. The cavities were probably formed by the condensation of vacancies and they affected the bond strength of the grain boundaries. To assess the mechanism of IGSCC initiation in high temperature water, the diffusion of vacancies driven by stress gradients was studied using a specially designed CT specimen. As a model for IGSCC in CW carbon steel in high temperature water, it was concluded that the formation of cavities from the collapse of vacancies offers the best interpretation of the present data.

**Keywords** Cold worked carbon steel, stress corrosion cracking in high temperature water, creep, formation of cavities, crack initiation

## 1. はじめに

カナダの加圧水型重水炉 (Pressurized Heavy Water Reactor, PHWR) の炭素鋼製の給水配管の強い冷

間加工を受けた部位 (70度冷間曲げ部) で内面と外面からき裂が確認されている<sup>1-3)</sup>。通常運転温度は約310℃で、水質は脱気環境であり、き裂の原因は応力腐食割れ (SCC) と低温クリープとであるとされてい

\* (株)原子力安全システム研究所 技術システム研究所

る。炭素鋼のクリープは、火力発電所などを想定した400℃以上でのデータが多く、このような低温でのデータはほとんどない。また、炭素鋼および低合金鋼の高温水中でのSCC発生および進展に関しては、BWR環境での電位依存性および不純物(SO<sub>4</sub>, Cl)の影響の報告例<sup>4)</sup>から、55MPa√mのような極めて高いK値以外においては、動的荷重が発生・進展の重要因子であると考えられており、また288℃の150mV<sub>SHE</sub>以下の低電位条件ではSCC感受性が無いものと結論付けられている<sup>5)</sup>。このような背景もあり、脱気環境下での冷間加工炭素鋼材での十分な検討例はない。

そこで、有岡らは冷間加工炭素鋼を用い、高温大気中(270℃~380℃)および高温水中(280℃~360℃)で、き裂進展挙動を調べ、これらのき裂進展がキャビティ生成により引き起こされることを報告した<sup>6,7)</sup>。本報告では、冷間加工炭素鋼のき裂発生挙動に及ぼすキャビティ生成の役割を検討<sup>8)</sup>するために、き裂発生試験(先端部プラントノッチ型0.5TCT試験片)を高温大気中および高温水中で実施し、き裂発生挙動を調べた。その結果から、き裂発生に及ぼすキャビティ生成の役割を考察した。

## 2. 実験方法

### 2.1 供試材

供試材は炭素鋼(STPT42)で、実機相当の熱間鍛造、熱間圧延加工後、900℃で0.5hの熱処理後、大気放冷とした。供試材の化学組成を表1に示す。この素材に20および30%の冷間圧延加工を施したものを基本材料とした。冷間加工前および加工後の機械的性質を表2に示す。

表1 STPT42 炭素鋼の化学組成 (wt%)

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu	Fe
0.19	0.19	0.62	0.011	0.005	0.02	0.04	0.01	0.01	Bal.

表2 各材料の機械的性質一覧

試験温度 (℃)	CW (%)	耐力 (MPa)	引張強さ (MPa)	伸び (%)	ビッカース硬さ, HV(1kg)
RT	0	295	453	36	141
	20	514	561	17	196
	30	545	594	14	220
320	20	458	520	16	-
	30	463	532	18	-

### 2.2 き裂発生試験

き裂発生試験は、図1に示したようにcompact tension, CT試験片のノッチ先端形状をR = 0.5mmとした試験片を用いて実施した。また、試験片ノッチ先端の詳細応力分布については、同素材の真応力-真ひずみを用いて、有限要素法(MSC. Marc 2005r2)により計算した。図2に詳細応力分布の代表例を示す。図のように、プラントノッチ型CT試験片のノッチ先端近傍に比較的高応力が負荷され、ノッチ先端から離れるにつれて次第に応力が低下する。図中赤矢印の方向で応力勾配が最も急峻であった。

SCC発生試験時間は360℃の水素添加(30ccDH<sub>2</sub>)純水中、クリープき裂発生試験は360℃~450℃の大気中で実施した。荷重条件は、SCC発生試験では8.06kN(K = 35MPa√m相当)、クリープき裂発生試験では9.12kN(K = 40MPa√m相当)の定荷重条件とした。括弧内には、ノッチ先端でのき裂発生を仮定した場合の各々条件の応力拡大係数を示した。以降試験条件にはこの数値を示す。

SCC発生試験は、最長約12,000時間とした。クリープき裂発生試験においては、試験中荷重負荷機構の変位をモニタリングし、クリープ変形の目安とした。クリープ変形が十分であると判定した場合には試験を停止し、直接観察によりき裂の有無を判定した。クリープ変形が明確でない場合の試験時間は最長約8,000時間とした。

き裂発生状況やキャビティ生成状況は、試験片の断面をSEMにより拡大観察することにより評価した。さらにき裂発生におけるキャビティ生成の役割を定量化する目的でキャビティの分布密度を測定した。以下その手順を示す。

まずキャビティの生成を試験片のき裂断面のSEM観察により確認した。さらに様々な観察位置におけるキャビティ密度を定量化するため、ある観察視野面積 ( $S_0$ ) 中のキャビティ領域面積 ( $S_c$ ) を、画像処理によって計測した。すなわち、試験片の様々な場所で、式(1)のようにキャビティ密度を面積率として算出し、キャビティ密度の分布を検討した。

$$\text{キャビティ密度} = S_c / S_0 \quad (1)$$

$S_c$  : キャビティ領域面積

$S_0$  : 観察視野面積 ( $40\mu\text{m} \times 57\mu\text{m}$ )

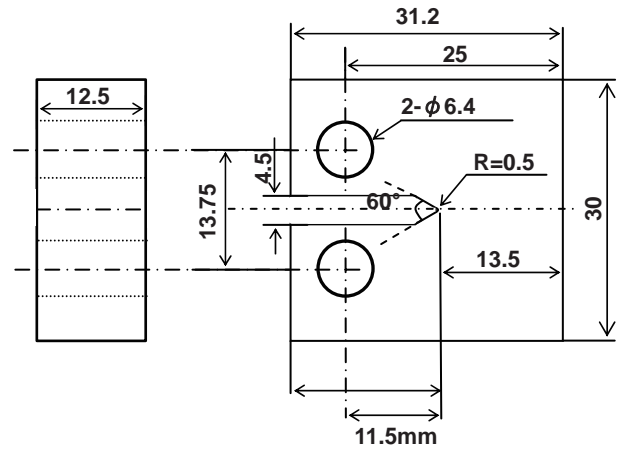
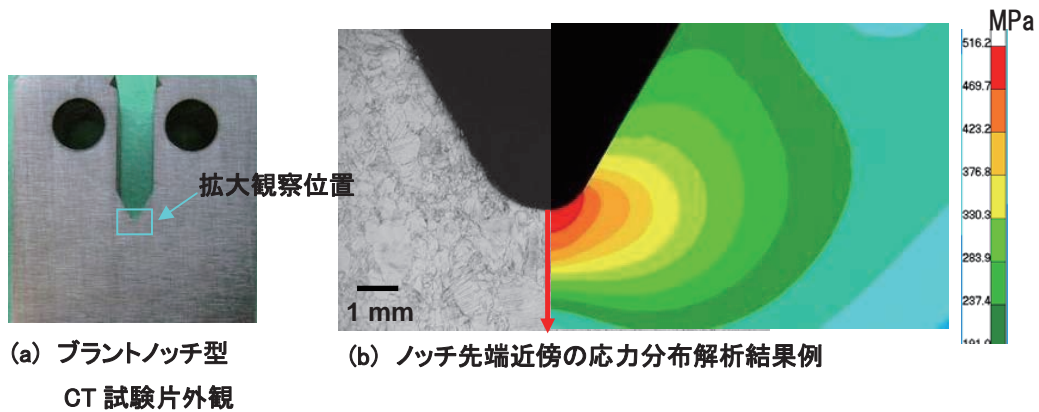


図1 プラントノッチ型CT試験片形状



(a) プラントノッチ型CT試験片外観

(b) ノッチ先端近傍の応力分布解析結果例

図2 プラントノッチ型CT試験片の応力分布解析例

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 き裂発生温度依存性

図3に420℃および410℃のクリープき裂発生試験後の断面観察結果を示す。写真はノッチ先端近傍を拡大観察したものである。写真のようにクリープき裂が発生していた。き裂発生箇所は、ノッチ先端直下ではなく、0.5mm程度内部に入った位置であった。

図4に360℃のクリープき裂発生試験後の断面観察結果を示す。この試験片においては、約8,000時間試験後もクリープき裂の発生は確認されなかったが、粒界にキャビティの生成が確認された。このことは、クリープき裂発生の前駆段階としてキャビティの生成が起こっていることを示唆する。

図5に360℃のSCC発生試験後の断面観察結果代表例を示す。写真のように、約8,000時間後の試験片

において、微小ながらSCCの発生が確認された。

クリープき裂およびSCC発生の温度依存性を検討するために、両発生時間を温度(T)の逆数に対してプロットし、図6に示す。また、比較のためPt Lepreau<sup>3)</sup>のPHWRにおける実機のSCCおよびクリープ発生時間を同時にプロットした。なお、実機での発見時にはき裂は数mmのものもあるが、単純に発見した時間を発生時間とした。図から、クリープき裂発生時間は、390℃~450℃の範囲でアレニウス型の温度依存性を示し、その見かけの活性化エネルギーはおよそ130kJ/molであった。また、Pt LepreaのSCCおよびクリープ発生時間は、概ねこの外挿線上に位置した。このことは、実機のクリープおよびSCC発生においても、本発生試験と共通の機構が働いていることを示唆する。

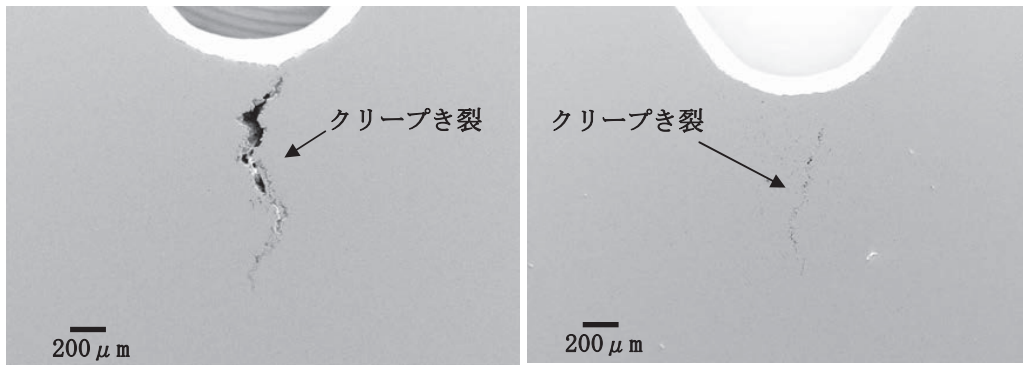


図3 クリープき裂発生試験後の断面観察結果（その1）  
 (20%CW 炭素鋼, 40MPa  $m^{1/2}$ , 大気中, (左): 420°C × 1,000h, (右): 410°C × 1,433h)

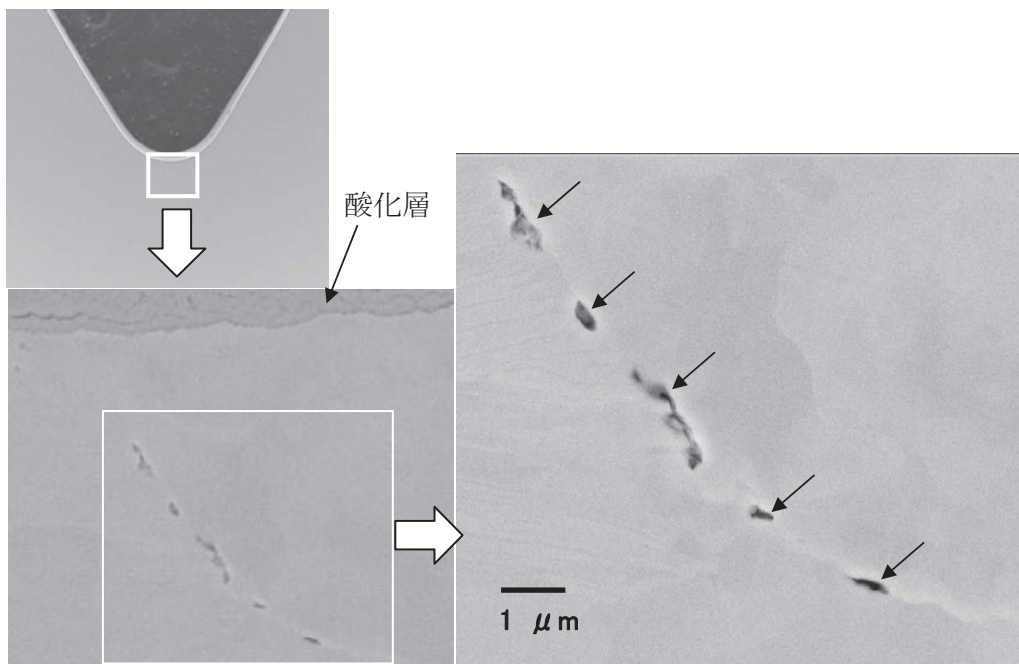


図4 クリープき裂発生試験後の断面観察結果（その2）  
 (20%CW 炭素鋼, 40MPa  $m^{1/2}$ , 大気中, 360°C × 8,033h)

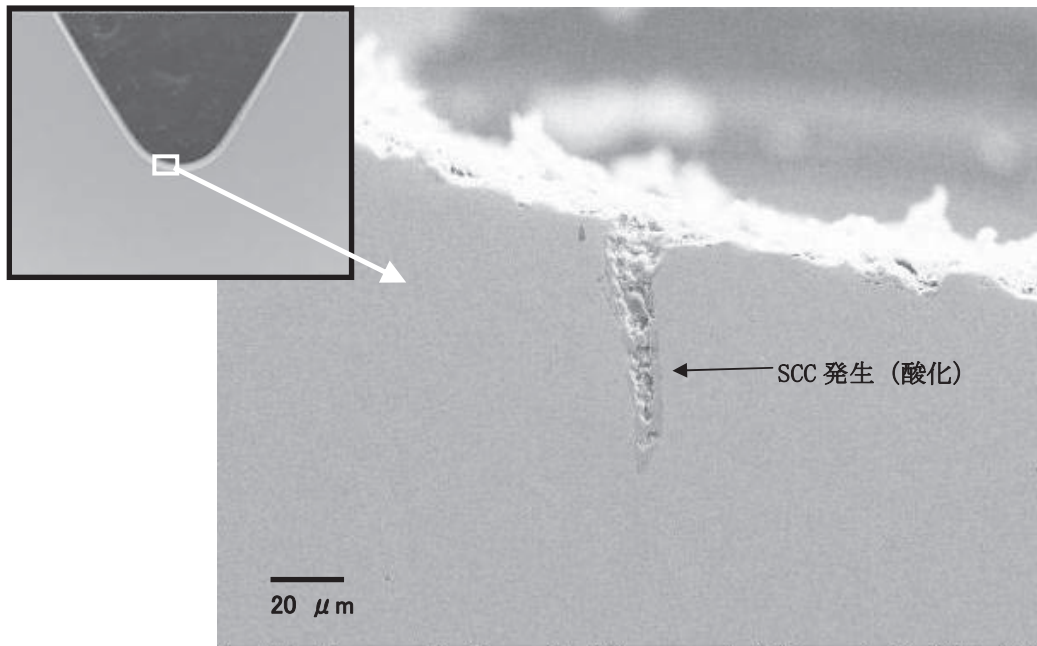


図5 SCC 発生試験後の断面観察結果代表例  
(30%CW 炭素鋼, 35MPa.m<sup>1/2</sup>, 水中, 360℃ × 8,082h)

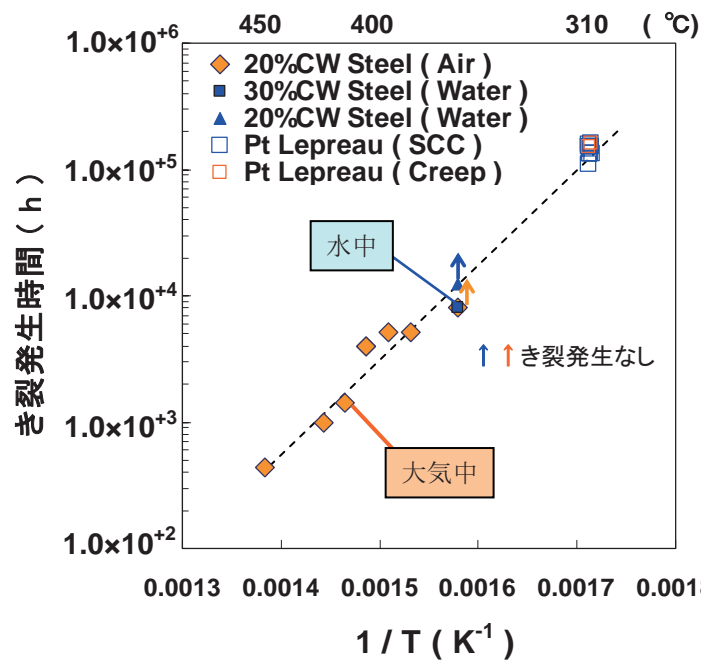


図6 クリープおよび SCC き裂発生時間の温度依存性

### 3.2 き裂発生に及ぼすキャビティ生成の役割

前述のようにクリープき裂発生位置は、最大応力のノッチ先端部直下ではなく、0.5mm 程度内部に入っ

た位置であった。き裂発生が、キャビティ生成による粒界弱化によるものだとすれば、キャビティ密度もこの位置で高くなると期待される。そこで、360℃のクリープおよび SCC 発生試験片のキャビティ密度をノッチ先端からの距離に応じてプロットして図7に示し

た. 図から, キャビティ密度はノッチ先端から 0.5mm の位置で最も高密度で, その傾向は大気中, 水中で共通であった.

次にキャビティ密度の時間依存性を検討するために, 同様のプロットを 360°C × 5,912 時間および 360°C × 8082 時間の条件で比較したものを図 8 に示す. 360°C × 5,912 時間では明確でないが, 360°C ×

8,082 時間では, ノッチ先端から 0.5mm の位置で最も密度が上昇している. また, 実線で示した応力計算値は, ノッチ先端から 0.5mm の位置で応力勾配が最も急峻であった. 以上の結果から, 冷間加工を加えた炭素鋼中の空孔は, 応力勾配を駆動力として拡散・集積し, 粒界においてキャビティを生成するものと考えられる.

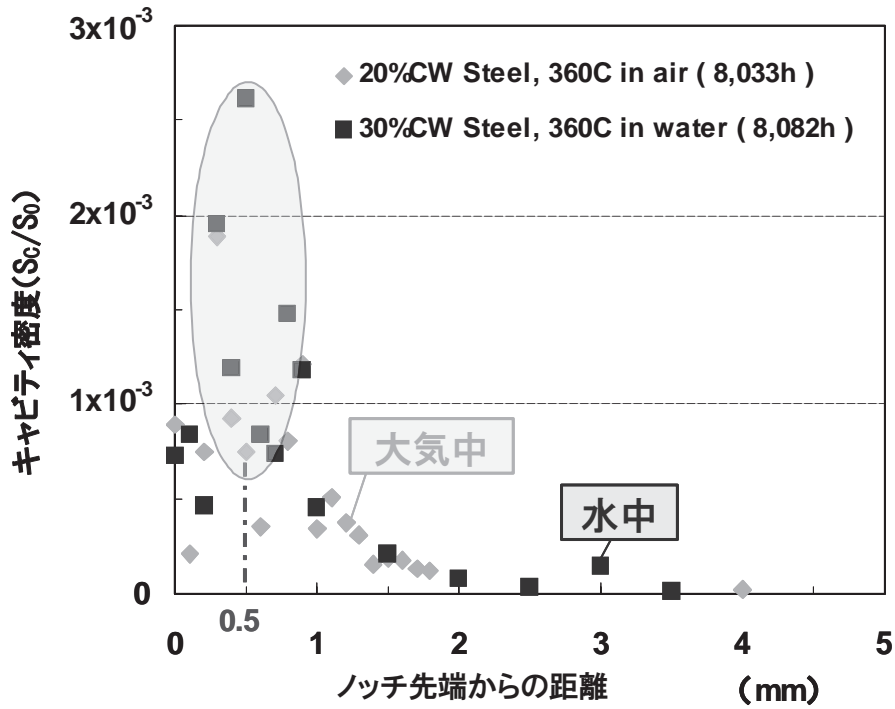


図 7 キャビティ密度のノッチ先端からの距離に対する依存性

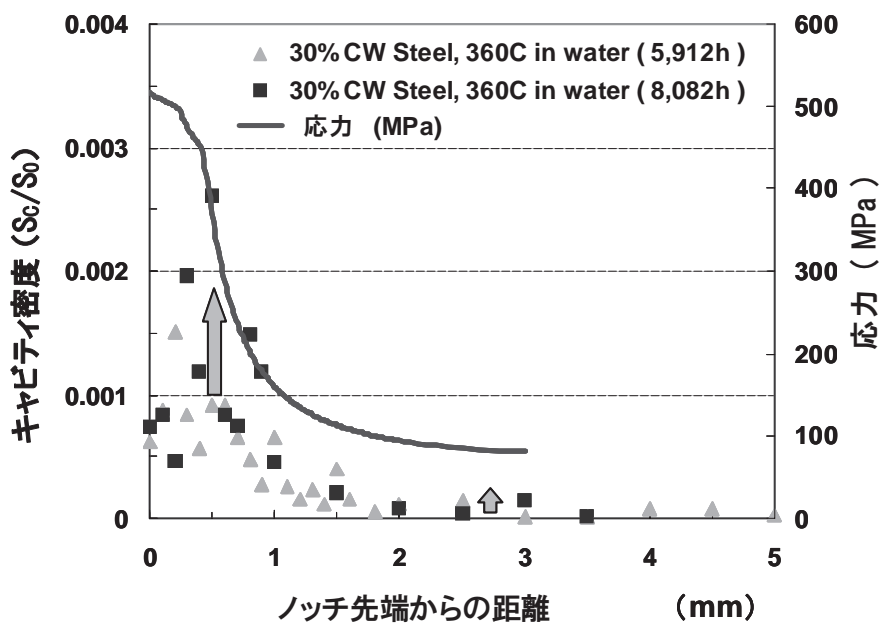


図 8 SCC 発生試験片のキャビティ密度の時間変化

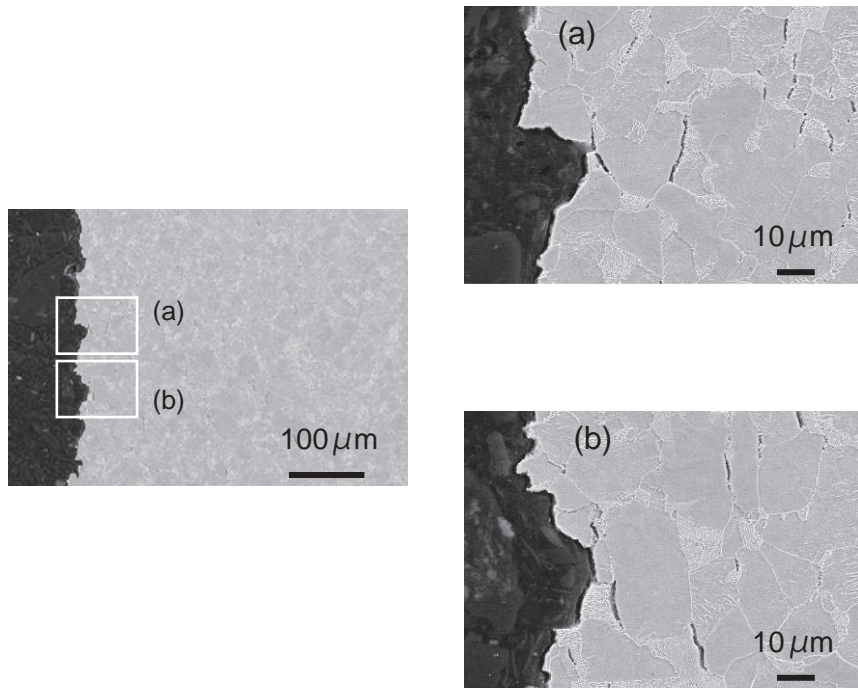


図9 SCC 発生試験後の大気中疲労開放破面 (SCC 発生なし)  
 (20%CW 炭素鋼,  $35\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ , 水中,  $360^\circ\text{C} \times 12,293\text{h}$ )

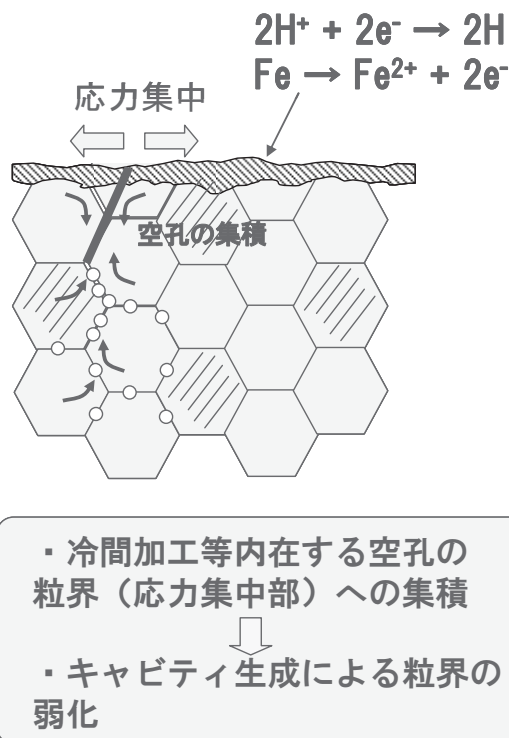


図10 粒界き裂発生に及ぼすキャビティ生成機構のモデル図

図9に360°Cで12,293時間のSCC発生試験後の大気中疲労開放破面の断面観察結果を示す。この試験片はSCC発生が無い状態で、大気中疲労により破面開放したものである。図のように、その破面は疲労破面で見られるような平滑な脆性破面ではなく、粒界破面のような凹凸を示した。また、破面近傍では粒界にキャビティの集積が観察された。以上の結果を総合し、図10に示したように、粒界割れの発生は粒界のキャビティが生成することにより粒界結合力が弱化する機構が主因と考えられる。

#### 4. まとめ

- (1) 360°Cの水素添加純水中で、30% CW 炭素鋼の定荷重条件のSCC発生が観察された。
- (2) 390~450°Cの範囲の大気中で、20/30% CW 炭素鋼の定荷重条件のクリープき裂発生が観察された。その発生時間の温度依存性は、単調なアレニウス型を示し、Pt Lepreauの実機データはその延長線上に位置した。見かけの活性化エネルギーは約130kJ/molであった。
- (3) 大気中、水中共にキャビティはき裂発生の前に高応力の負荷された領域の粒界で観察された。これらのキャビティは複数の空孔が拡散・集積することにより生成したものと考えられる。即ち、き裂発生の潜伏期間に、空孔は応力勾配を駆動力として拡散・集積し、粒界にキャビティが生成する。その後、粒界の結合力を弱くさせるに十分な量のキャビティ生成により、き裂発生に至る。このような過程が、冷間加工を加えた炭素鋼の高温水中、および高温大気中のき裂発生メカニズムとして重要な役割を果たしているものと考えられる。

#### 5. 謝辞

本研究を遂行するにあたり、各種実験準備や腐食試験等の実施にあたっては、(株)原子力安全システム研究所 材料グループ 村上公治氏、平尾充司氏、高瀬亮人氏の多大な協力があった。この場を借りて謝意を表します。

#### 6. 参考文献

- (1) M. Wright, P. Poruks, and S. Liu, "Role of Cold Work in CANDU Feeder Cracking,"

Proceedings-2007 AECL/COG/EPRI Workshop on Cold Work in Iron- and Nickel-Based Alloys Exposed to High Temperature Water Environments, Toronto, Canada, (2007).

- (2) M. Wright, "Crack Initiation and Early Stages of Crack Growth in CANDU Feeder Pipes," The SCC Initiation Workshop, Beaune, France, (2008).
- (3) J.P. Slade and T.S. Gendron, "Flow Accelerated Corrosion and Cracking of Carbon Steel Piping in Primary Water-Operating Experience at the Point Lepreau Generating Station," Proceedings of 12th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors, L. Nelson, P. King and T. Allen editors, TMS, Salt Lake, UT, (2005).
- (4) J. Kuniya, I. Masaoka, R. Sasaki, H. Itoh, and T. Okazaki, "Stress Corrosion Cracking Susceptibility of Low Alloy Steels Used for Reactor Pressure Vessel in High Temperature Oxygenated Water," Transactions of the ASME, 107(1985):p.430.
- (5) S. Ritter and H.P. Seifert, "Stress Corrosion Cracking Behavior of Low Alloy Reactor Pressure Vessel Steels and of a Weld Material under Simulated BWR Environment," Corrosion 2003, Paper No.03664, NACE (2003).
- (6) K. Arioka, T. Moyamoto, T. Yamada, T. Terachi, "Formation of cavities prior to crack initiation and growth on cold worked carbon steel in high temperature water," Corrosion, 66, no.1, (2010). p.015008.
- (7) 青木政徳, 山田卓陽, 宮本友樹, 有岡孝司, INSS Journal 2013, 20(2013). 投稿中
- (8) K. Arioka, T. Moyamoto, T. Yamada, M. Aoki, "Role of Cavity Formation in Crack Initiation of Cold-Worked Carbon Steel in High-Temperature Water", Corrosion, 69, no.5, pp.487-496(2013).