

Title	高温高圧純水中における機械構造用炭素鋼S45Cおよびその溶接部のFan-Shaped型応力腐食割れ感受性に関する研究
Author(s)	阪口, 勝
Citation	大阪大学, 1996, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://doi.org/10.11501/3110057">https://doi.org/10.11501/3110057</a>
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

高温高圧純水中における機械構造用炭素鋼  
S45Cおよびその溶接部のFan-Shaped型  
応力腐食割れ感受性に関する研究

平成7年11月

阪口 勝

# 目次

第1章 緒論	1
第2章 サート試験結果におよぼす試験諸因子の影響	5
2.1 緒言	5
2.2 実験方法	5
2.2.1 供試材料および実験方法	5
2.2.2 実験条件の選定	7
2.2.3 TGSCC 破面率の決定法	8
2.3 実験結果および考察	9
2.3.1 表面あらさと破断までの時間との関係	9
2.3.2 ひずみ速度とFSP 破面率との関係	11
2.3.3 荷重伸び線図におよぼす試験温度と溶存酸素の影響	12
2.3.4 引張強さにおよぼす試験温度と溶存酸素の影響	20
2.3.5 環境因子によるピットとクラックの発生状況	21
2.4 結言	22
第3章 Fan-Shaped型SCC感受性の評価法の検討	24
3.1 緒言	24
3.2 FSP破面率と試験温度との関係の検討	24
3.3 サート試験によるSCC感受性の評価法の検討	25
3.3.1 伸び比とSCC感受性との関係	25
3.3.2 絞り比とSCC感受性との関係	26
3.3.3 ひずみエネルギー比とFSP感受性との関係	27
3.3.4 サート試験によるFSP感受性の検討	27
3.4 結言	29
第4章 溶接継手部のSCC感受性の検討	31
4.1 緒言	31
4.2 供試材料および実験方法	31
4.3 SCC感受性におよぼす熱処理の効果	32

4.4	SCC感受性におよぼすC量の影響	36
4.5	溶接継手部のSCC感受性	39
4.5.1	溶接継手のSCC感受性	39
4.5.2	R付試験片による各位置でのSCC感受性	40
4.6	結言	42
第5章	SCCの発生とその進展過程の観察と検討	44
5.1	緒言	44
5.2	供試材料および実験方法	44
5.3	SCCの発生	45
5.3.1	ピットの発生からクラックへの進展過程	45
5.3.2	クラックの伝播と破断	49
5.4	SCCにおよぼす生成酸化皮膜の影響	52
5.4.1	生成酸化皮膜の同定	54
5.5	結言	58
第6章	総括	60
	謝辞	64
	参考文献	65
	本論文に関連した発表論文	67

## 第1章 緒論

わが国の発電量は1960年代までは、主に水力および火力発電に依存してきたが1970年代のオイルショック以来、原子力による発電量が次第に増加してきている<sup>1)</sup>。1990年6月に公表された通産省、資源エネルギー庁の長期エネルギー需要見通しによると、地球温暖化の一因とされる二酸化炭素の発生を抑えるため非化石エネルギーの供給割合を1988年度の15%から2010年度には26%にまで増やすなどでCO<sub>2</sub>排出量を抑え、地球環境の保護と経済成長の両立を図ることが計画されている。この中で原子力エネルギーの依存度については現状の9.0%から2010年度には16.7%にまで引き上げるとしている。

なお総発電電力量の推移をみると原子力による発電量の依存度は、現在すでに全体の約26.6%とされていて、今後この比率は、更に上昇するものと考えられる。このように原子力発電への依存度は今後ますます高まる趨勢にあるが、この原子力発電においては21世紀前半までは軽水炉型原子力発電が主力になるものと予想されている<sup>2)</sup>。

1995年現在、わが国ではすでに約47基の加圧水型原子炉(以下PWRと呼ぶ)および沸騰水型原子炉(以下BWRと呼ぶ)のプラントが稼働しており、世界的にみてもわが国の発電所の稼働率は極めて高いといわれている。

しかし一方、軽水炉型発電プラントの初期のものではすでに20年以上経過しており、この種のプラント内機器においてトラブルが断続的に発生<sup>3)-5)</sup>している。このようなことはプラントの稼働率および安全性を著しく低下させるものである。

このようなトラブルの内でも高温高圧純水(以下高温水と呼ぶ)中における金属材料の腐食、特に応力腐食割れ(Stress Corrosion Cracking, 以下SCCと呼ぶ)によるトラブルは、主要なトラブル要因の一つである<sup>6)-9)</sup>。このような高温水環境下で使用されている材料としては304型のオーステナイト系ステンレス鋼が多く、それらを対象にしたSCCの研究結果は数多く報告されている。

一方、炭素鋼は安価で品質も安定しており各種産業分野で広く利用されている構造材料の一つであり、高温水環境にある汽力発電プラントにおいても多用されている。特にこの材料は硝酸塩、カ性ソーダ、アミン系の水溶液などの特殊な環境条件以外では、SCC感受性が低いとされている<sup>10)</sup>。このためBWR発電プラ

ントでは、一次冷却系配管などに炭素鋼が使用されている。これらの使用目的のため1980年代前後に炭素鋼の高温水中における耐食性を確認し、その信頼性を裏付けるため、各種の試験が行われそれらの結果が文献<sup>10)</sup> にまとめられている。

これらの結果によるとSCCの実験室的評価試験法の一つである、低歪速度引張試験法(Slow Strain Rate Test Technique, SSRT, 以下サート試験と呼ぶ)を用いた高温水中での試験では、炭素鋼には粒内型応力腐食割れ(Transgranular SCC, 以下TGSCC と呼ぶ)の発生の可能性があることが報告<sup>11) - 15)</sup> されている。

また米国では鋭敏化ステンレス鋼の安全性評価のためにパイプ試験が長期間実施されたが、その時に炭素鋼管についても試験が行われた。その結果、繰返し応力下では炭素鋼にも割れが生じたことが報告<sup>16)</sup> されている。またP. Fordは50から288 °Cの温度範囲でサート試験を行った結果、溶存酸素(Dissolved Oxygen, 以下DOと呼ぶ)量が2ppm, 温度50°CでTGSCC が発生したことを報告<sup>17)</sup> している。

また国内のBWR においても中炭素鍛鋼と炭素鋼管との溶接部と、その熱影響部においてTGSCC らしき割れが発生したとの報告<sup>18)</sup> もある。

しかしこれらの結果については反論もあり、炭素鋼には高温水中でのSCCは発生しないという報告<sup>10)</sup> もある。

このようにまだ不明な点が多いが、今までに報告されている炭素鋼の高温水中でのTGSCC に関する報告の概略は、以下のようである。

- (1) SCC はステンレス鋼とは異なりTGSCC を示す。
- (2) TGSCC の破面はファンシェーブトパターンと呼ばれる扇状擬劈開型(Fan-Shaped Pattern Quasi-Cleavage, 以下FSP と呼ぶ)を示す<sup>19) - 25)</sup> 。

なお本論文ではFSP 破面はTGSCCによると考え、TGSCC 感受性はFSP-SCC 感受性として取扱っている。

- (3) FSP 破面率と試験温度との関係は、温度が上昇するにつれて増加する傾向にある。ただしその温度依存性は不明確である。
- (4) DO量の影響では、DO量が0.01 ppmではFSP-SCC は認められないが、それ以上ではFSP-SCC の感受性が増大する。

またこれら炭素鋼などでは、各種プラントにおいて、溶接継手としても実用される場合が多く、この場合は溶接金属および熱影響部を含んだ各種組織を含む構

成部材となる。したがって素材の評価と共に溶接継手部における耐食性を評価し、信頼性を確認することが重要となる。しかしながら溶接継手部のデータは、ほとんど無いのが現状である。

本研究は以上の観点より、炭素鋼の高温水中での FSP-SCC の感受性を明確にし、また溶接継手を想定し溶接熱影響部(HAZ)を模擬した各種熱処理材および実用溶接継手を用いて、同様の感受性を明らかにすることを目的としている。

本論文の構成および主な内容はつぎのとおりである。

第1章は緒論であり、従来の研究内容、経過ならびに本研究の必要性および目的について述べた。

第2章では、高温水中でのFSP-SCC 挙動について基礎的知見を得るため、S45C炭素鋼の高温水中におけるサート試験の試験法について検討した。そして試験の予備検討として表面状況が破断までの時間におよぼす影響およびひずみ速度とFSP-SCC 感受性との関係を検討した。また環境因子である試験温度とDO量を変化させたものを組合せ、試験中の荷重伸び線図や引張強さなどにおよぼす影響を検討した。

第3章では、第2章の実験結果を基にして、炭素鋼の高温水中のFSP-SCC 感受性の評価法を検討した。その結果FSP-SCC 感受性の評価をその破面率だけでなく、サート試験で得られた各種機械的特性値を、同じ環境条件下でSCCの発生しない場合の機械的特性値を基にした伸び比、絞り比およびひずみエネルギー比などで行う評価法を提案した。

第4章では、溶接継手を想定し各種熱処理により金属組織を変化させて、その組織を有する材料のFSP-SCC 感受性を検討した。またC量を変化させた場合のFSP-SCC 感受性の影響についても検討した。さらにこれらの結果から得られた知見を基に、溶接継手試験片およびR付(ノッチ付)サート試験片を作製し、溶接継手の各部位におけるFSP-SCC 感受性を検討した。

第5章では、S45C炭素鋼素材を使用してサート試験によるFSP-SCC の発生の基となるピットおよび初期のマイクロクラックの発生およびその進展機構を、インターラプト試験(所定の試験時間後に試験を停止する試験)により検討した。そしてピットの発生からクラックへの進展および破断までの過程を詳細に観察しFSP-

SCC 破面の形成メカニズムを検討した。そしてさらに試験片表面に形成する酸化皮膜とFSP-SCC 感受性の関係を明確にするため、試験片に形成する酸化皮膜を斜角入射X線回折法によって検討した。

第6章は結論であり、本研究で得られた結果を総括した。

Fig. 1-1 は本研究のフローチャートを示す。

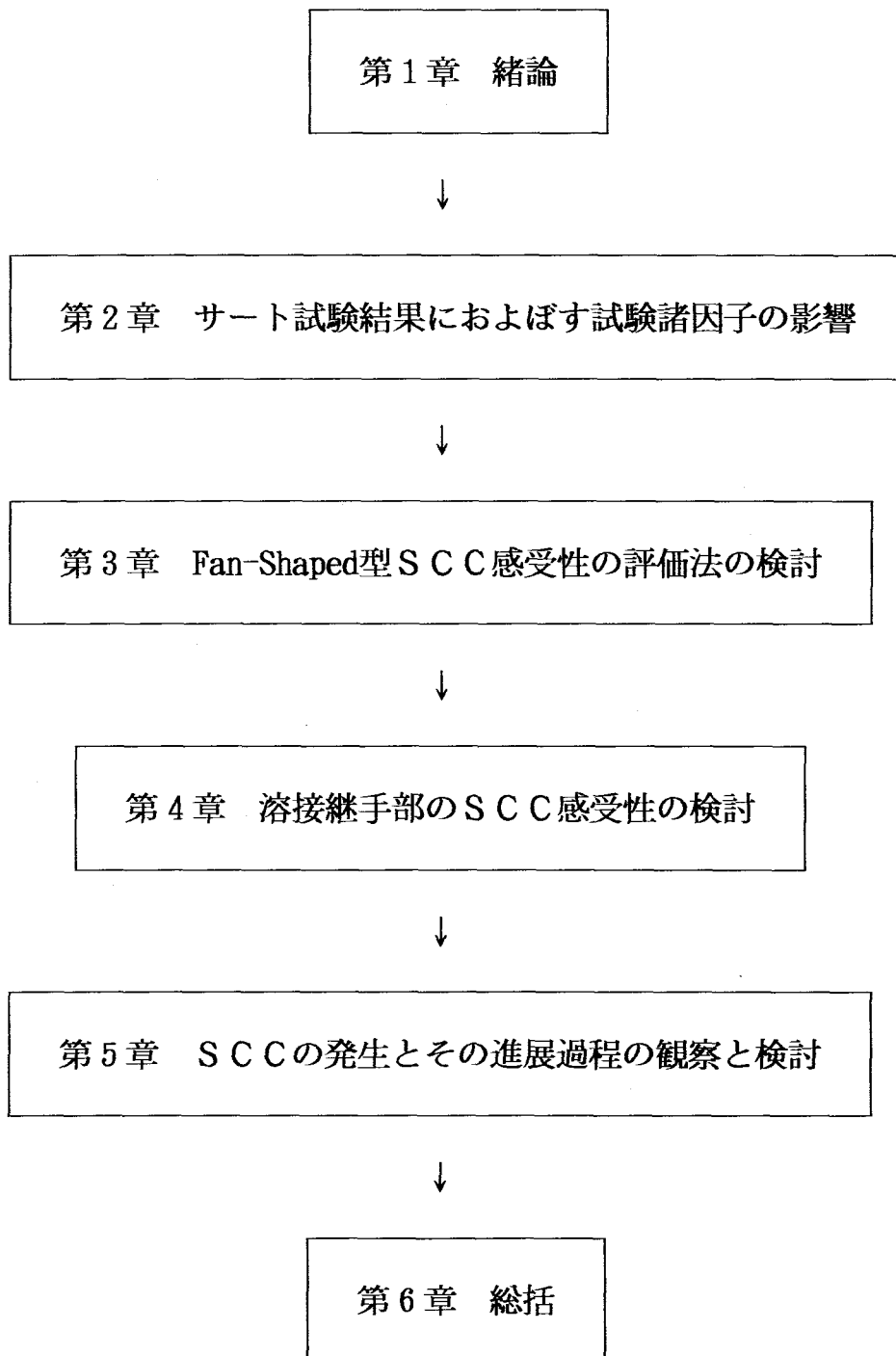


Fig. 1-1 Flowchart of this investigation



## 第2章 サート試験結果におよぼす試験諸因子の影響

### 2.1 緒言

第1章で述べたように、炭素鋼について実験室的評価試験法の一つであるサート試験法を用いた高温水環境下での試験を行った結果では、炭素鋼にTGSCC感受性がみられたとする報告がなされている<sup>12) - 17)</sup>。

本章ではこのため、サート試験法を用いて炭素鋼の高温水中におけるTGSCC感受性におよぼすDO量や試験温度など、環境の加速因子および力学因子の影響について詳細に検討しSCCの発生を特定し、諸因子を明らかにしようとした。

SCCを分類すると、活性経路腐食(Active Path Corrosion, APC)に基づく割れと、水素脆化(Hydrogen Embrittlement, HE)に基づく割れとに大別できる。前者はアノード溶解を伴う割れであり、アノード電流が増すと破断時間が短くなる。これに反して後者はカソード反応によって生じる水素の吸着、侵入に基づく割れであり、カソード電流が増すと破断時間が短くなる<sup>26), 27)</sup>。

本研究でのSCCを区別するため予備実験を試験温度288℃、DO量0.2ppmの環境条件でアノード電位を自然電位から+200mVに負荷した試験を行った。

この結果、自然電位のままで破断までの時間が85から89時間であったのに対しアノード電位を負荷すると破断までの時間が60から67時間と約22から25時間短くなった。また負荷した試験片の破面外周部には後述(2.2.3項)するFSP破面が約8%発生していることを確認した。また鋼の水素脆性は高温では生じないと報告<sup>28) - 30)</sup>がある。これらのことから本研究では高温水(約100~300℃)の環境でもあり、本研究でのSCCはAPCと判断することができた。

### 2.2 実験方法

#### 2.2.1 供試材料および実験方法

本実験で使用した材料は、市販の機械構造用炭素鋼 S45C(φ16 mm)で、熱間

Table 2-1 Chemical composition and mechanical properties of steel tested

Material	Chemical composition (mass%)					Mechanical properties *			
	C	Si	Mn	P	S	Y.P (MPa)	T.S (MPa)	El. (%)	R.A (%)
S45C	0.45	0.17	0.78	0.027	0.017	335	705	26.6	49.6

\* JIS Z 2201, T.P No. 4

ロール材である。Table 2-1 にその化学組成と機械的性質を示す。受入れのままを受入材として試験に供した。

本実験で用いた循環水型のサート試験装置の外観図をFig. 2- 1(a)に、その循環水系統図を図(b)に示す。内容積2.7dm<sup>3</sup>オートクレーブ内に試験片を設置し、純水を約5dm<sup>3</sup>/hの流量で循環させる高温高压の純水環境とした。DO量の制御と設定は、循環水装置の給水側タンク内に高純度の窒素ガス(N<sub>2</sub>)と酸素ガス(O<sub>2</sub>)

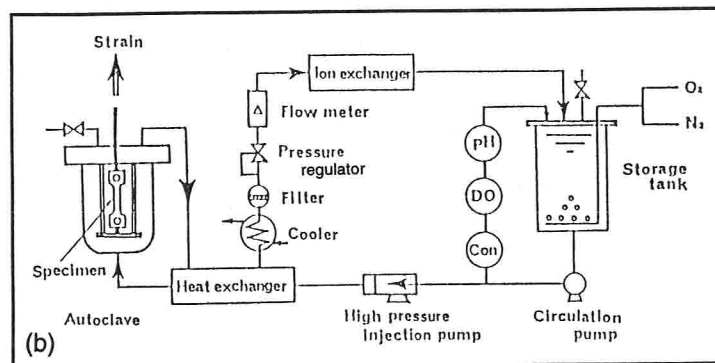
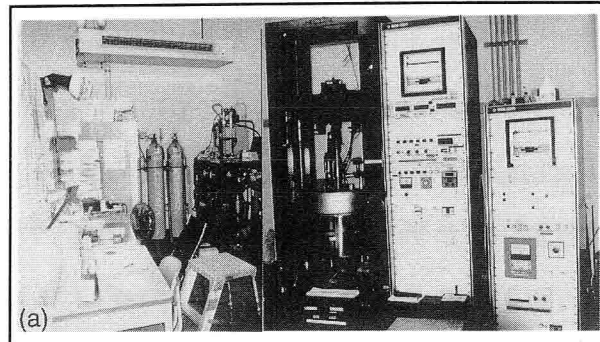


Fig. 2-1 SSRT apparatus  
(a) General view of SSRT apparatus,  
(b) Schematic diagram of refreshed water loop SSRT

を自動的にバブリングさせる事により設定値を連続的に維持した。またDO量の測定は、図(b)に示すようにオートクレーブ入口側の純水を分岐させ、低濃度溶存酸素測定装置の隔膜形溶存酸素電極を用いて室温で計測し記録した。純水の製造は、イオン交換樹脂膜法で行い、電導度はフォックスボロー社製の導電率計で自動計測し記録を行った。試験中の電導度は0.3 から 1.8 μs/cmであった。またpH値は試験中にタンク水から採取して室温で測定したが、6.5 ±0.5 であった。

試験片形状をFig. 2-2 に示すが、平行部は直径φ4 mm×20mmでその仕上げは一部を除き旋盤加工による上仕上げ(▽▽▽)とした。その後アセトンで超音波洗浄し、試験に供した。

試験は循環水が所定のDO値や電導度に達してから、オートクレーブを加圧し外部ヒータを介して

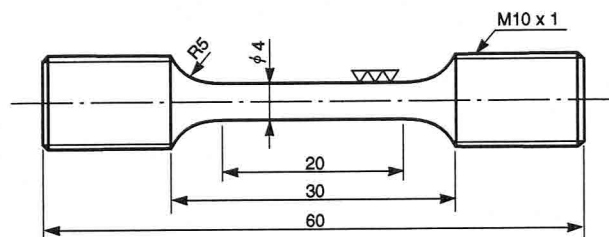


Fig. 2-2 Dimensions of the specimen used

加熱した。加熱されたオートクレーブ中の温度が、所定の試験温度になってから引張試験を開始した。サート試験では一般的な引張試験と同じように、荷重 (kg f) はロードセルで、伸び (mm) はクロスヘッドの変位を差動トランス型伸び計で計測し記録している。応力 (MPa) とひずみ (%) への換算は、荷重を断面積で割った公称応力で、ひずみは伸びを標点距離 (20 mm) で割って求めた。引張速度は 0.06 mm/h の低ひずみ速度試験法とした (試験片のひずみ速度は、 $8.3 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ ) が、この値の選定については 2.3.2 項で述べる。

試験は引張りを開始してから試験片が破断するまで行い (インターラプト試験の場合を除き)、破断までの時間 (Time to failure, h, 以下 Tf と呼ぶ) を求めた。試験片の破断後の伸びおよび絞りを求めた。また試験片表面に形成されたピット、クラックおよび酸化皮膜、さらに破断面について、取出したままと鑄取後の状態を走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope, 以下 SEM と呼ぶ) を用いて観察した。また SCC 破面の有無の判断は全破面、特に外周部を詳細に SEM 観察し、FSP 破面の有無で判断した。その後破断試験片を破断面と直角方向、すなわち長手方向に切断して割れ発生点や伝播経路などを、金属組織と共に検討した。

SCC 感受性には酸化皮膜の役割が重要であるといわれている<sup>13), 31) - 33)</sup>。本研究では試験片と同じ環境条件下でオートクレーブ内に鋼板 (寸法,  $\phi 15 \times 3 \text{ mm t}$ ) をステンレスワイヤでつるし、その試料の平面に生成した酸化皮膜を検討した。これは本研究で用いた丸棒試験片のような曲面では X 線による分析が困難なためである。酸化皮膜の同定は、X 線回折法を用いて検討した。従来からの  $2\theta$  法の他に、特に薄膜試料を分析対象とした薄膜 X 線回折法を用いた。これは薄膜へ低角度で X 線を入射させ、見かけ上の膜厚を厚くして回折 X 線量を増加させる方法で、特性 X 線 Cu K $\alpha$  を用い、管電圧は 30 kv, 管電流は 100 mA として測定した。

## 2.2.2 実験条件の選定

試験温度は、100(373), 150(423), 200(473), 245(518) および 288(561) で一部 300 °C (573 K) の 6 条件とした。DO 量は 8, 2, 0.2, およびほぼ完全脱気状態の 0.007 ppm の 4 条件とした。これらの条件をそれぞれ組合わせた環境条件下で実験を行った。DO 量の最大を 8 ppm に選定した理由は、25°C (298 K) の大気圧下

での水中には飽和酸素量として 8から10 ppm溶存していることによる。また0.2 ppm の値については、BWR では放射線による水の分解により酸素が発生するため、炉水中には約 0.2 ppm程度の酸素が溶存していること<sup>2)</sup>、および実炉における冷却水中のDO量が 0.1から 0.3 ppmといわれている<sup>3,4)</sup> ためこの条件を採用した。

0.007 ppm は水中に酸素の無い状態を想定し、環境条件で酸素の因子を除いた効果を期待した。圧力は8.3 MPa(85 kgf/cm<sup>2</sup>) で操業時を仮定した。またひずみ速度は、すでに述べたように $8.3 \times 10^{-7} \text{s}^{-1}$ を中心として行ったが、一部ひずみ速度の影響を検討するためには $4.16 \times 10^{-7} \text{s}^{-1} \sim 8.3 \times 10^{-6} \text{s}^{-1}$ に変化した実験も行った。

### 2.2.3 TGSCC 破面率の決定法

試験片の破断面のSEM 観察では、試験条件によってFSP と呼ばれるSCC特有なTGSCC 破面が試験片の外周部に点在してみられる。その例をFig. 2-3 (a) (正面)、(b) (傾斜面) および(c) (A の拡大) に示す。

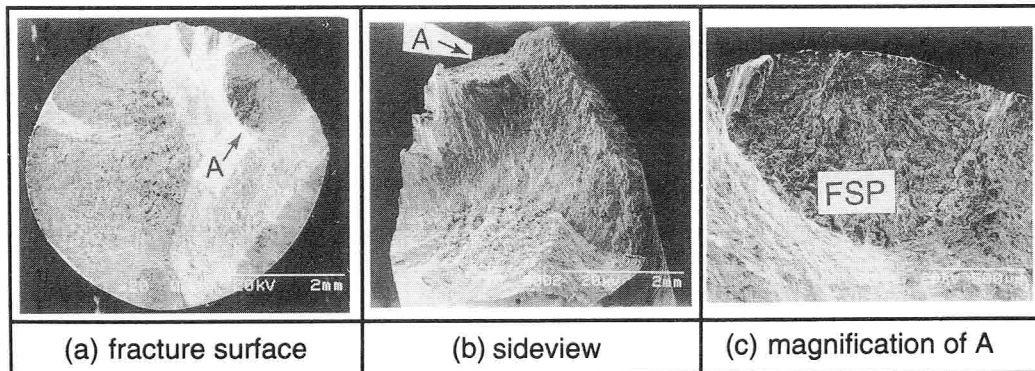


Fig. 2-3 Typical example of Fan-Shaped Pattern on the SEM photographs of S45C specimen tested in 8 ppm O<sub>2</sub> water at 245 °C

この破面の面積率（全断面に対する）を求め、FSP 破面率(%)とし、TGSCC 感受性またはFSP-SCC 感受性とした。FSP の破面は試験片表面の特定点（後記するが主に表面上のピット）から放射状に広がっており、それぞれの平行な結晶面が腐食溶解し試験片内部の方向に割れが伝播したものであると思われる<sup>24), 25)</sup>。また大きいFSP 破面では複数の特定点から成長した各FSP 破面が結合して大きくなった場合もあった。

## 2.3 実験結果および考察

### 2.3.1 表面あらさと破断までの時間との関係

SCC感受性におよぼす試験片の表面仕上げ、あるいはあらさの影響を検討するため試験片表面加工を、従来からの旋盤加工仕上げしたままのもの、その後800番のエメリーペーパー仕上げしたものおよび荒旋盤加工ののち、荒ペーパー仕上げしたものの3種類の試験片を用意して実験を行った。これらの表面あらさをJISでの中心線平均あらさ(Ra)で表示すると、従来からの旋盤仕上げは0.4aで三角記号表示では▽▽▽、これに対しエメリーペーパー仕上げは0.2aで▽▽▽▽、荒ペーパー仕上げは6.3aの▽▽に相当している。

環境条件はSCC感受性の高いDO量8および低い0.2 ppmの2条件を選び、試験温度は245および288 °Cの2条件と組合せて実験を行った。すでに予備実験で得られた知見から、この組合せの内、288 °Cで0.2 ppmはSCCの起こらない条件(No SCC、後記)であり、245 °Cで8 ppmの組合せではSCCが発生する。このようなSCCおよびNo SCCの2条件で実験を行った。

Fig. 2-4 に試験結果を示す。縦軸は破断までの時間、横軸は試験温度を示す。

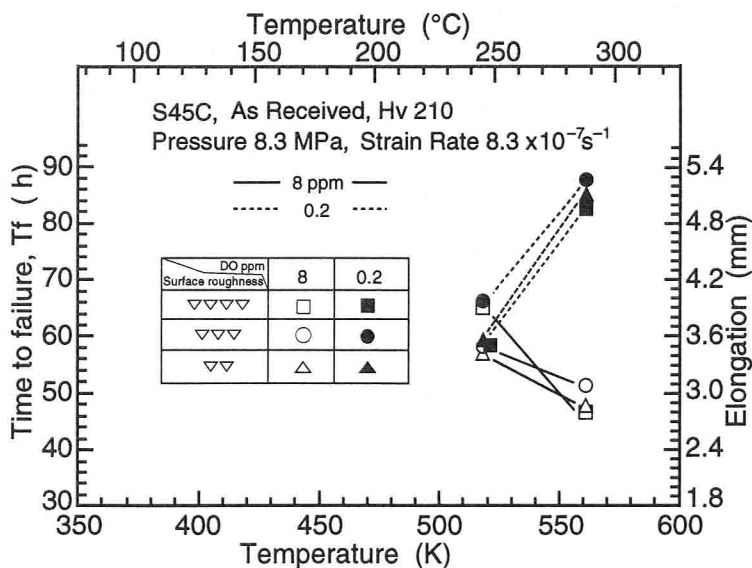


Fig. 2-4 Effect of surface roughness of specimen tested on time to failure

245 °Cでは8 および 0.2 ppmのいずれも55~68時間で破断しているが、288 °Cでは8 ppmでは45~52時間で破断しているのに対して0.2 ppmでは80~90時間と長くなっている。しかし表面仕上げ法の変化による特に大きな差はみられないといえ

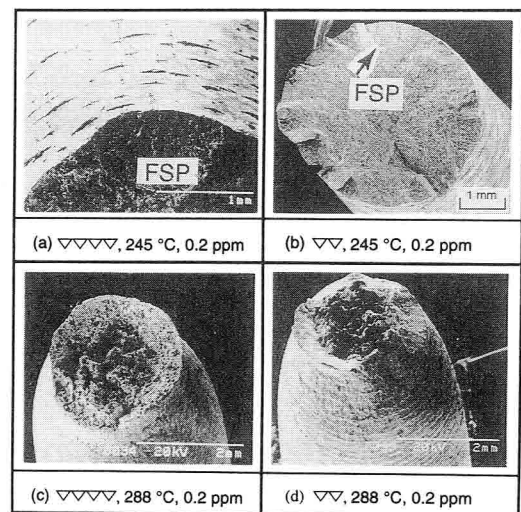


Fig. 2-5 The fracture surface of smooth and rough specimen tested in 0.2 ppm O<sub>2</sub> water at 245 and 288 °C

る。またこれらの実験で得られた絞りやS C C破面率を比較した結果でも、各仕上げによる差異がみられなかった。

0.2 ppm の条件で表面あらしが▽▽▽▽および▽▽のもの、破断後のSEM 写真をFig. 2-5 の(a), (b), (c)および(d)に示す。図(a)の▽▽▽▽の破面には25.1 %のFSP がみられ、図(b)の▽▽でも21.0 %のFSP がみられた。一方、288 °CのNo SCC条件で行ったものは図(c)(▽▽▽▽) および(d)(▽▽) である。それぞれの絞りは61および62 %でありFSP 破面はみられない。

Fig. 2-6 の(a), (b), (c)および(d)にこれら試験片の破断位置近傍の表面状況をFig. 2-5 の(a)から(d)に対応させて示した。すなわち(a)および(b)では破面近傍にクラックが多くみられた。この破断位置を中心に両側6 mmで幅2 mmの面積でのクラックの数は30~40個で表面仕上げに関係なくほぼ同一であった。

図(c)および(d)はNo SCCの条件のもので、両図ともくびれが大きくクラックはみられず、ピットがわずかに2 ~6 個観察されたのみであった。

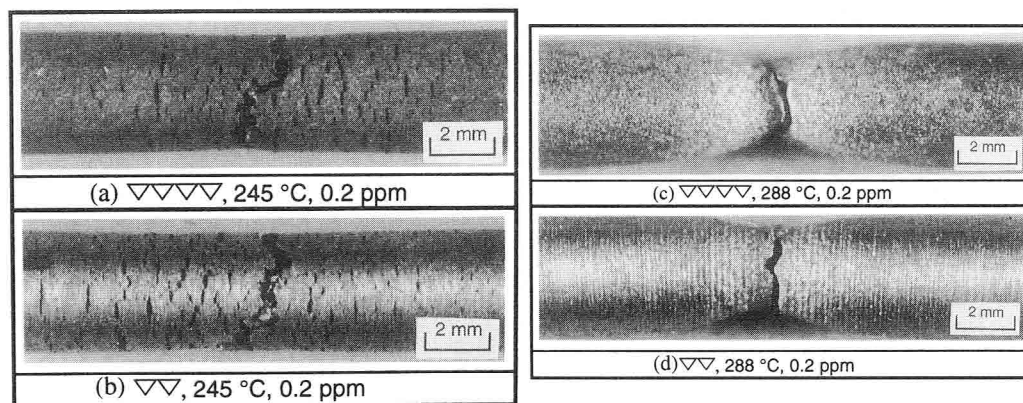


Fig. 2-6 The fractured side surface of smooth and rough specimen tested in 0.2 ppm O<sub>2</sub> water at 245 and 288 °C

これらの結果から炭素鋼でのS C C感受性は、表面仕上げやそのあらしに大きく影響されないと考えられる。これに対して高温水中における鋭敏化SUS304鋼の粒界型S C C感受性はグライнда加工により著しく高くなるという報告<sup>35)</sup> および電解研磨、化学研磨など<sup>36)</sup> の滑らかな面は感受性が低いといわれている<sup>37)</sup>、<sup>38)</sup>。またこれらの鋼種でも温度が高くなるとその効果は消えてしまうともいわれている<sup>39)</sup>。

これに対して炭素鋼では加工による大きな加工硬化がSUS304鋼に比べ小さいこ

とや、後記するようにFSP-SCC のスタートは表面に形成するピットによるため、本研究の範囲内の表面加工の程度の変化によっては、影響があらわれなかったものと考えられる。

### 2.3.2 ひずみ速度とFSP 破面率との関係

SCC感受性に対するひずみ速度依存性を検討した。ひずみ速度はSCC挙動に重要な条件で生成酸化皮膜の破壊、修復と素地金属の溶解速度と密接に関係していると考えられ<sup>40)</sup>、SCCが進行するためにはひずみ速度が遅くても早くても割れが伝播しないともいわれている。このことはOrman<sup>41)</sup>やParkinsら<sup>42)</sup>が報告し、Takano<sup>43)</sup>もステンレス鋼でのSCCで検討している。

大橋ら<sup>44)</sup>はSTPT42鋼で検討し、ひずみ速度よりひずみの大きさに依存して、皮膜破壊の起こり易さと関係するとしている。また国谷ら<sup>12)</sup>はひずみ速度の速い条件では、環境による腐食作用が機械的破断に追いつかず、SCC感受性はみられないが一方、ひずみ速度が $1.4 \times 10^{-7} \text{s}^{-1}$ といった極めて遅い条件では生成酸化皮膜の破壊後に起こる修復作用に要する時間的余裕が十分あるため、SCC感受性は若干小さくなる傾向を示すものと推察している。

本実験ではひずみ速度の影響を明確にする目的で、試験条件はSCCの起こる試験温度245℃、D0量8ppmの腐食環境条件を選び実験を行った。

Fig. 2-7 にひずみ速度を4種類変化させた時のSCC破面率および絞りの関係を示した。図中の○印はFSP

破面率(SCC)を、△印は絞り(RA)をそれぞれ示す。ひずみ速度が速くなるに従って破面率が小さくなり、絞りが増加していることがわかる。図からひずみ速度 $4.16 \times 10^{-7} \text{s}^{-1}$ および $8.3 \times 10^{-7} \text{s}^{-1}$ ではSCC破面率および絞りに大きな差がなく、また $4.16 \times$

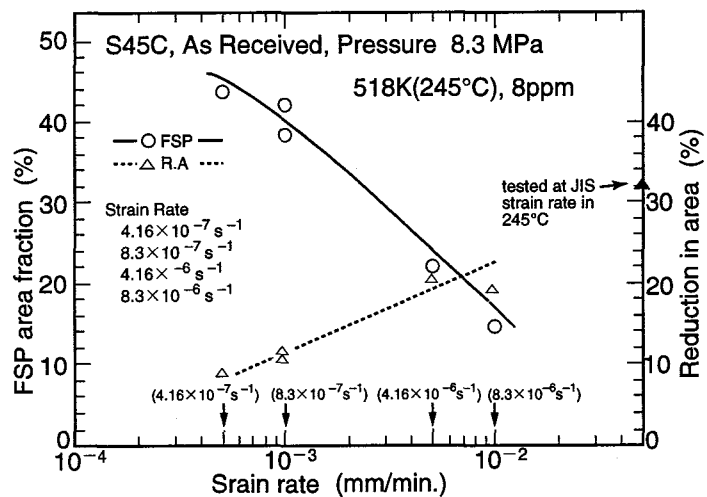


Fig. 2-7 Effect of strain rate on FSP area fraction and reduction in area

$10^{-6}\text{s}^{-1}$ および $8.3 \times 10^{-6}\text{s}^{-1}$ でもほぼ同じようなことがいえる。

本実験のひずみ速度範囲では高腐食環境下でもあり4条件すべてにSCCの発生がみられたが、速度が速くなれば破面率が減少傾向になり、その発生を検出できなくなることが示唆された。これらのことより皮膜の修復作用の時間的余裕が生じないで、破面率が大きくあらわれるひずみ速度の選定が重要となる。4条件のひずみ速度の内、破面率はひずみ速度の最も遅い $4.16 \times 10^{-7}\text{s}^{-1}$ の方がやや大きくあらわれたが、この速度では試験に要する時間が余りにも長くなり過ぎるため、破面率に余り差がないひずみ速度の速い方、 $8.3 \times 10^{-7}\text{s}^{-1}$ を選定した。また他の報告<sup>11)・14)</sup>でもひずみ速度は $8.3 \times 10^{-7}\text{s}^{-1}$ 前後で実験が行われているので、本実験の結果と比較するのもも好都合であった。図中の右端の縦軸には大気中であるが245℃の同一温度で、サート試験に比し極めて速い引張速度すなわちJISで規定されている範囲の、耐力まで0.15 mm/min、さらに破断まで4.5 mm/minで引張試験を行ったときに得られた絞り値を示している。

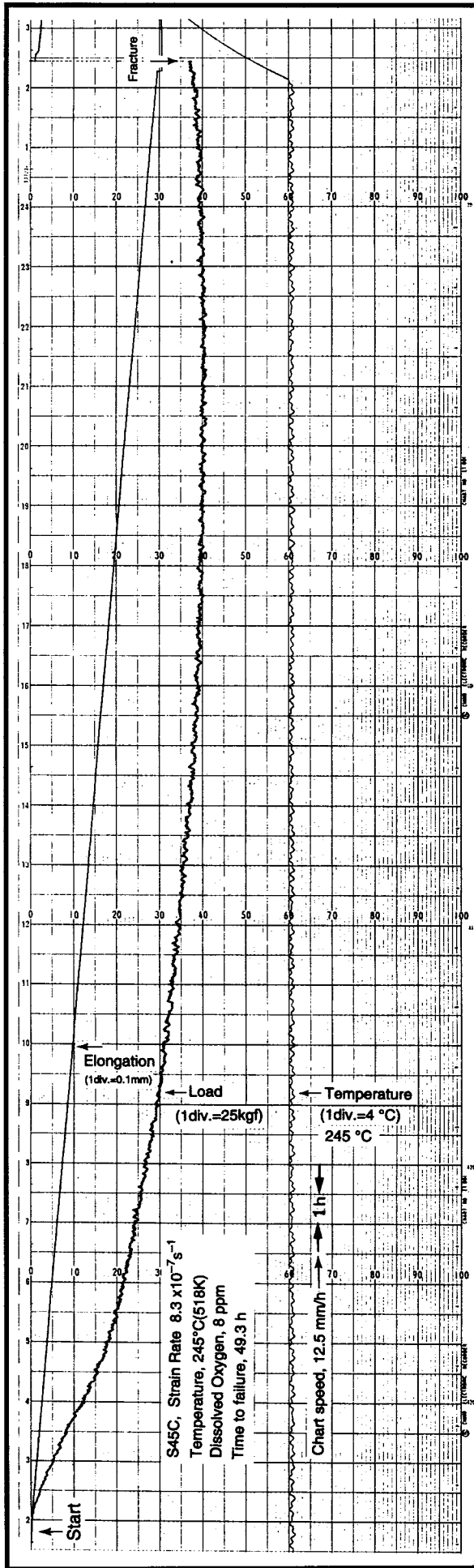
### 2.3.3 荷重伸び線図におよぼす試験温度と溶存酸素の影響

Fig. 2-8 (a), (b), (c)および(d)に試験温度245℃一定としてDO量(8, 2, 0.2および0.007 ppm)により得られた、試験開始から破断に至るまでの実際の線図の例を示す。横軸は試験中の時間で、図中の下から試験温度、荷重および伸び(図の下側へ行くほど値が大きい)を示している。また各図中では、試験温度はほぼ一定で、荷重は、伸びの増加と共に上昇し最高荷重に達したのち、破断に至っているのがみられる。

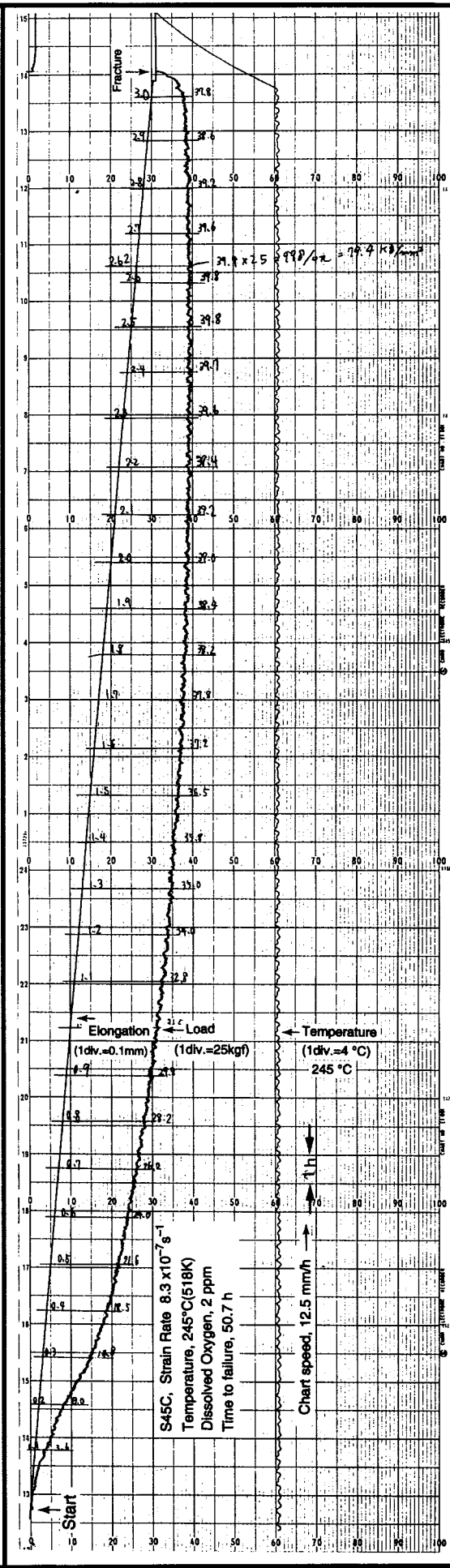
これらを各試験温度毎にスケッチ的にまとめて線図に示したのが、Fig. 2-9 (a)~Fig. 2-14(a)である。Fig. 2-9は100℃、Fig. 2-10は150℃、Fig. 2-11は200℃、Fig. 2-12は245℃、Fig. 2-13は288℃そしてFig. 2-14は300℃に対するもので、各図の上図(a)は荷重伸び線図を各DO量毎に示しており、下図(b)は破断後の破面をDO量別に示している。また図(a)中の各DO量の下に示しているTfは破断までの時間、RAは絞り、FSPはSCC(TGSCC)の破面率を示す。

Fig. 2-9の100℃の結果では、DO量が0.007 ppm~8 ppmまでの試験片は、いずれも伸びは約2.8~3.4 mm、Tfは46.7~55.2 h、RAは25.9~36.2%、FSPは





(a) 8 ppm, Tf=49.3 h



(b) 2 ppm, Tf=50.7 h

Fig. 2-8 Continued on next page

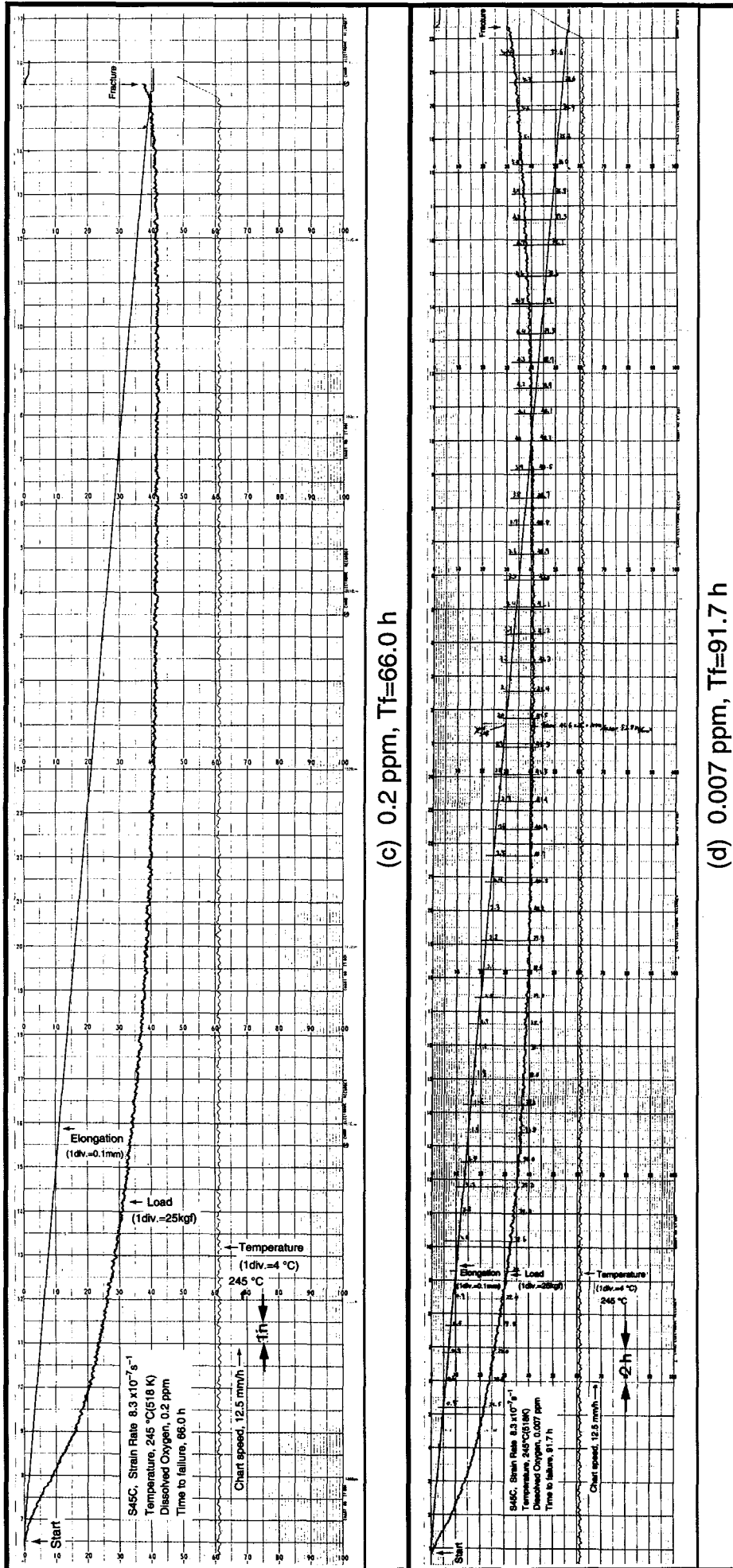


Fig. 2-8 Example of chart diagram in load and elongation at 245 °C. (a) 8, (b) 2, (c) 0.2 and (d) 0.007 ppm O<sub>2</sub>

0 % であった。またいずれもほぼ同一の引張強さののちに絞り破断を示していた。ここでDO量が0.007 ppm において Tf がやや短い値を示していたが、これは主に材料的なバラツキと考えておりその差はないものとする。

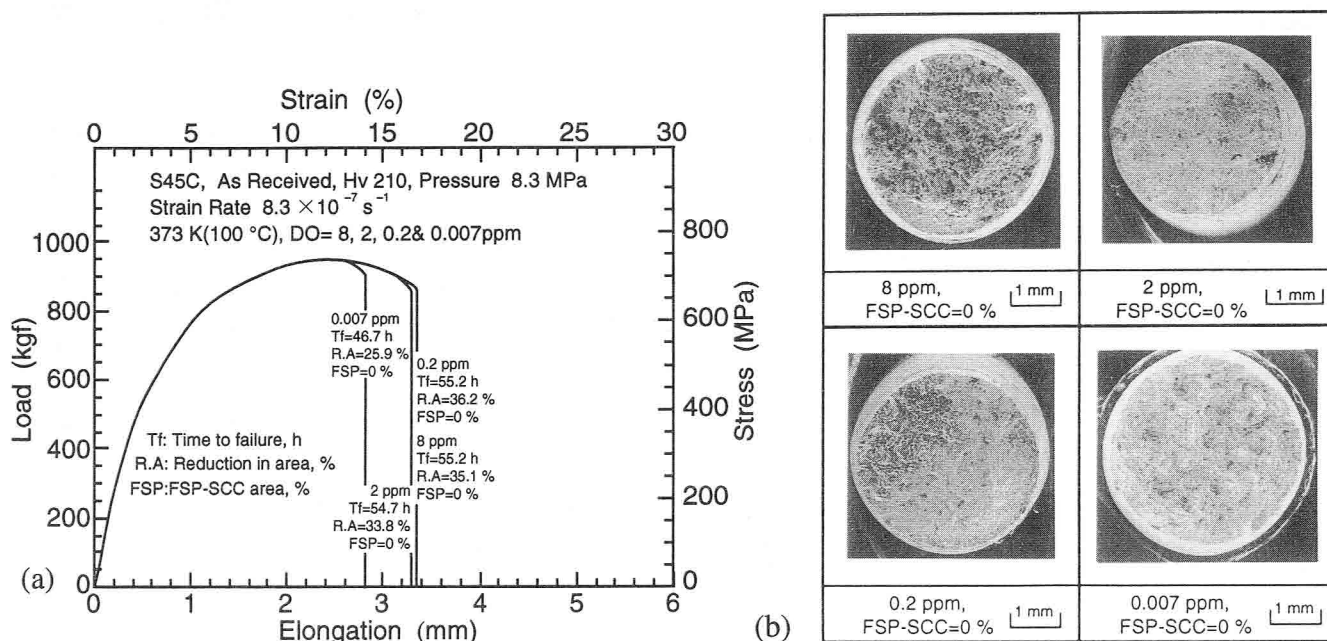


Fig. 2-9 S45C tested in 100 °C water at various DO environments.

(a) Load-Elongation diagrams, (b) Comparison among the fracture surfaces of specimens tested at 8, 2, 0.2 and 0.007 ppm O<sub>2</sub>

Fig. 2-10の150 °Cの結果でも、Fig. 2-9 とほぼ同一結果と考えらる。すなわちいずれの環境条件でも、伸びは約3.0 ~ 3.2 mm、Tfは48.9~56.5 h、RAは17.9~25.9 %、FSP は0 % であった。以上のように温度が150 °C以下では、DO量が8 ppm 以下においてFSP は、各数本の試験においても全く発生しなかった。

つぎに、Fig. 2-12の245 °Cについて述べると、図(a)から8 および2 ppm では伸び約3 mm、Tfは49.3~50.7 h、RAは14.2~17.2 %およびFSP は25.3~27.1 %といずれもほぼ同じ値となり大きなFSP 破面率が発生していた。そして0.2 ppm では伸び約4 mm、Tfは66 hとやや長くなり、FSP 破面率もやや小さくなっていたが、かなりの面積を占めていた。これら破断面のSEM 写真は下図に示すが、8, 2 および0.2 ppm にFSP が明らかにみられている。これらのSEM 写真に、FSP の例を矢印で示した。

一方0.007 ppm では、伸び約5.5 mm、Tfは8 および2 ppm の約2倍の91.1 hと

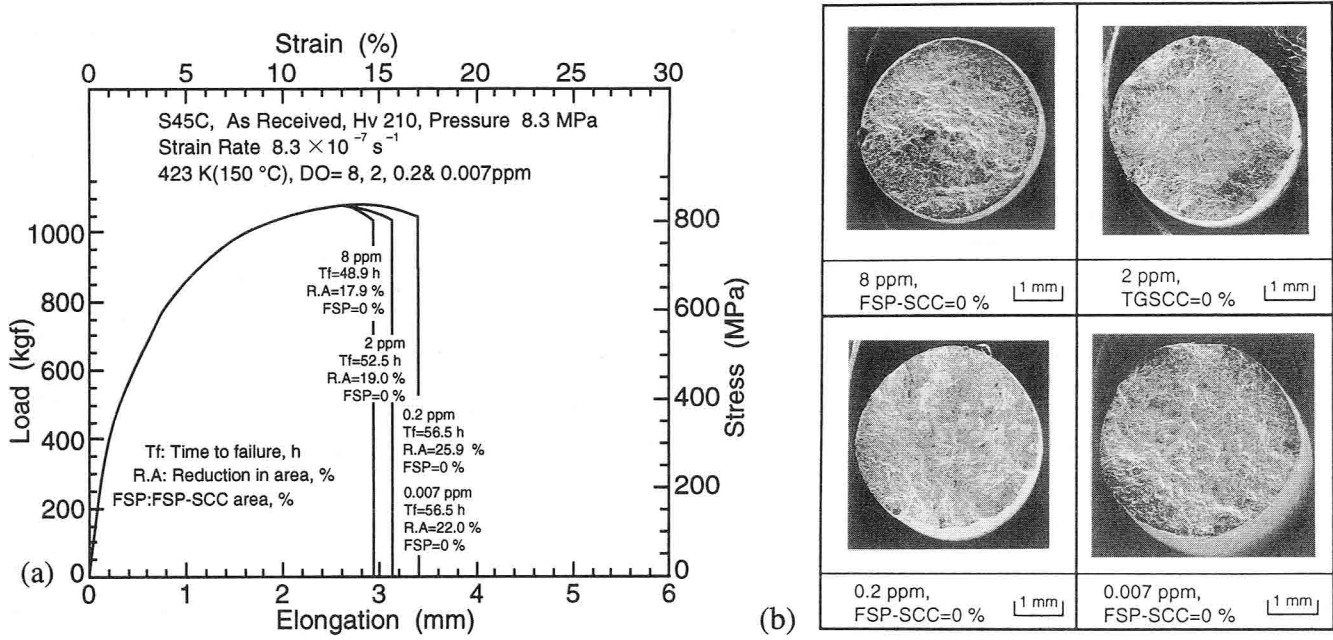


Fig. 2-10 S45C tested in 150 °C water at various DO environments.  
 (a) Load-Elongation diagrams, (b) Comparison among the fracture surfaces of specimens tested at 8, 2, 0.2 and 0.007 ppm O<sub>2</sub>

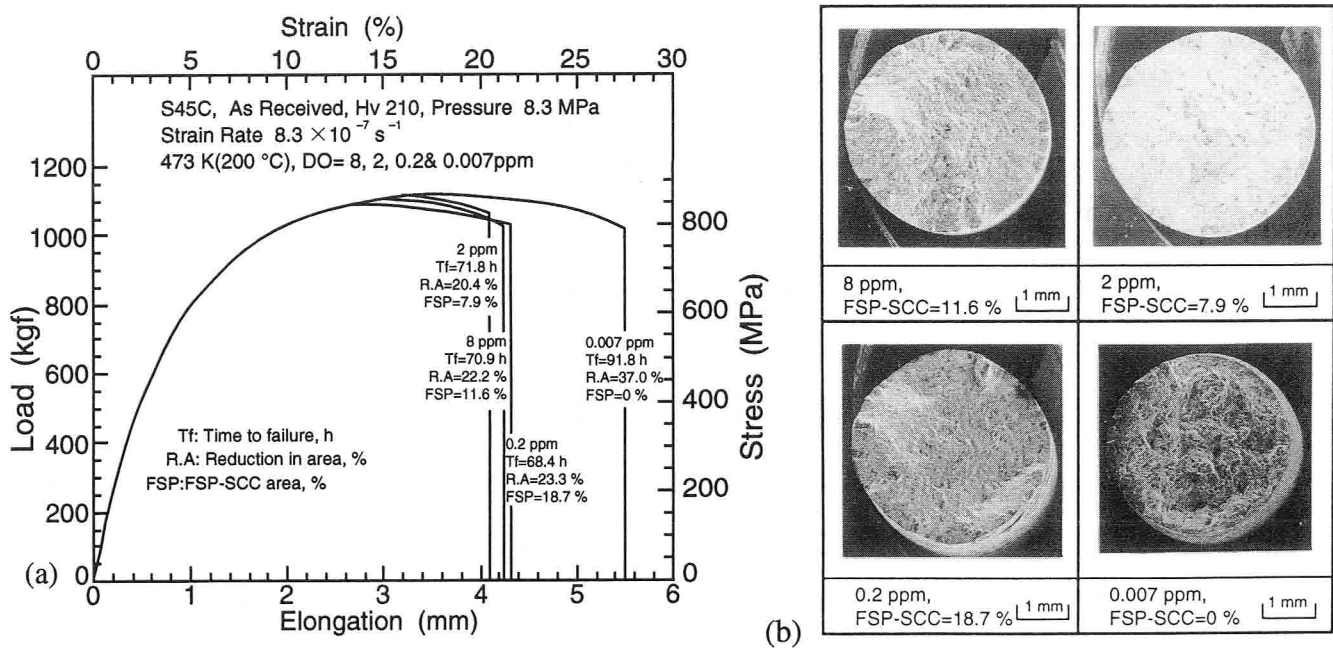


Fig. 2-11 S45C tested in 200 °C water at various DO environments.  
 (a) Load-Elongation diagrams, (b) Comparison among the fracture surfaces of specimens tested at 8, 2, 0.2 and 0.007 ppm O<sub>2</sub>

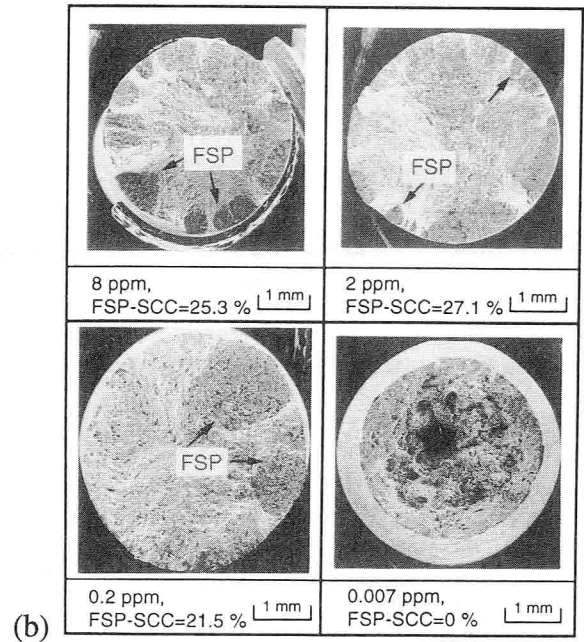
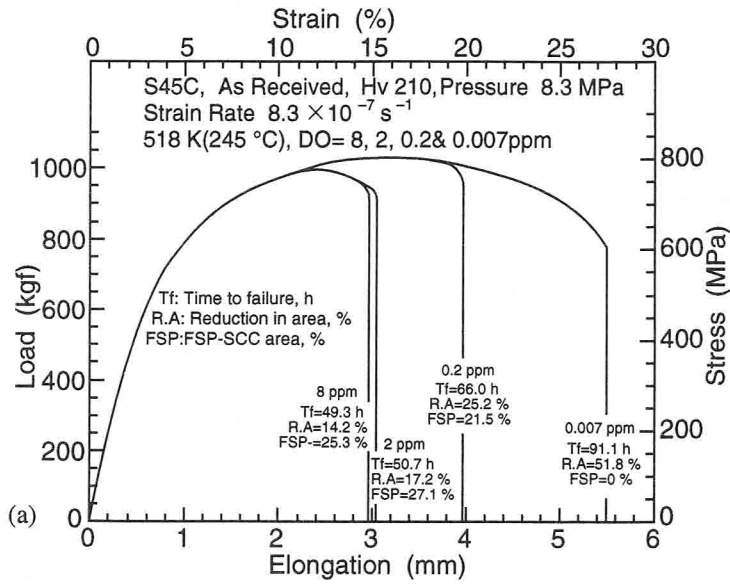


Fig. 2-12 S45C tested in 245 °C water at various DO environments.

(a) Load-Elongation diagrams, (b) Comparison among the fracture surfaces of specimens tested at 8, 2, 0.2 and 0.007 ppm O<sub>2</sub>

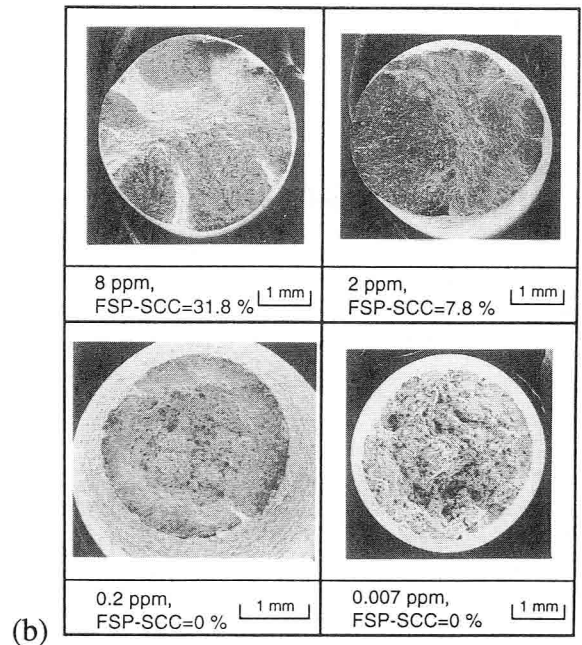
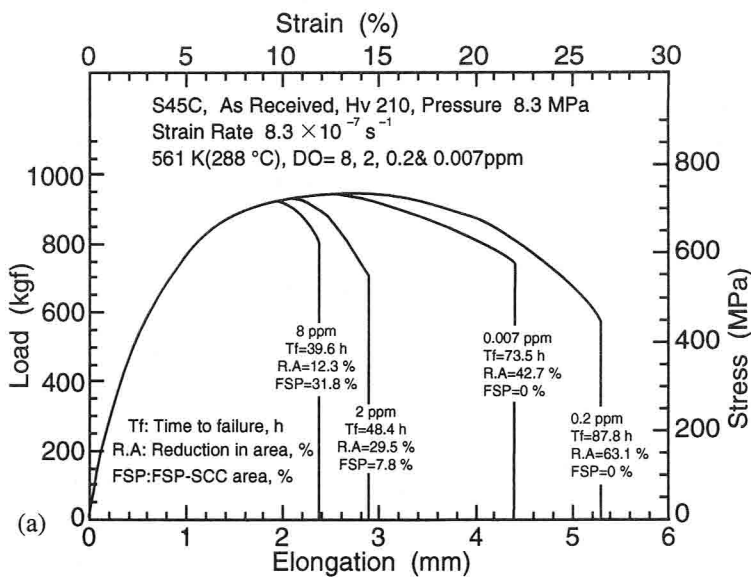


Fig. 2-13 S45C tested in 288 °C water at various DO environments.

(a) Load-Elongation diagrams, (b) Comparison among the fracture surfaces of specimens tested at 8, 2, 0.2 and 0.007 ppm O<sub>2</sub>

長くなりFSP 破面率は、0 % であった。このことから245 °CにおいてDO量の違いにより、SCC感受性が大きく異なることがわかった。すなわちFSP-SCC 感受性はDO量の影響があり、245 °CではDO量が0.007 ppm では感受性はないが、0.2 ppm ではかなり高くなり、さらに2 ppm 以上ではさらに高くなることがわかった。

つぎに、Fig. 2-13の288 °Cの結果によれば、DO量が8 および2 ppm では最大荷重に達するとほぼ同時に荷重が急速に低下するが、0.2 ppmでは大きく伸びが回復している。8 ppm では伸びは約2.4 mm、Tfは39.6 h、RAは12.3 %でFSP は極めて大きく31.8 %に達する。また2 ppm では伸びは約2.9 mm、Tfは48.4 h、RAは29.5 %でFSP は245 °Cより少なくなり7.8 % となっている。また0.2 ppmではFSP は、0 % となり0.007 ppm と同様になっている。下図に示すように8 と2 ppm ではFSP がみられるが、0.2 と0.007 ppm ではFSP が全くみられない。なお、0.2 と0.007 ppm において破断までの時間に約14 hの差がみられるが、これについては材質のバラツキとも考えられるが、現在のところ不明である。

Fig. 2-14に300 °Cの結果を示すが、300 °CではDO量が8 ppm においてのみ回

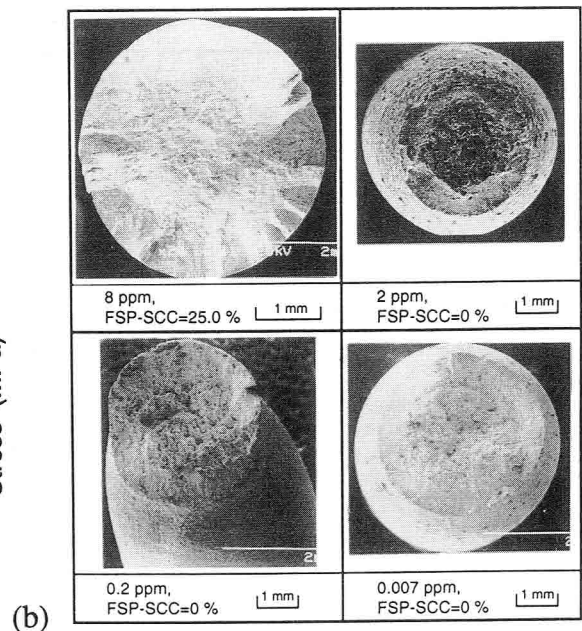
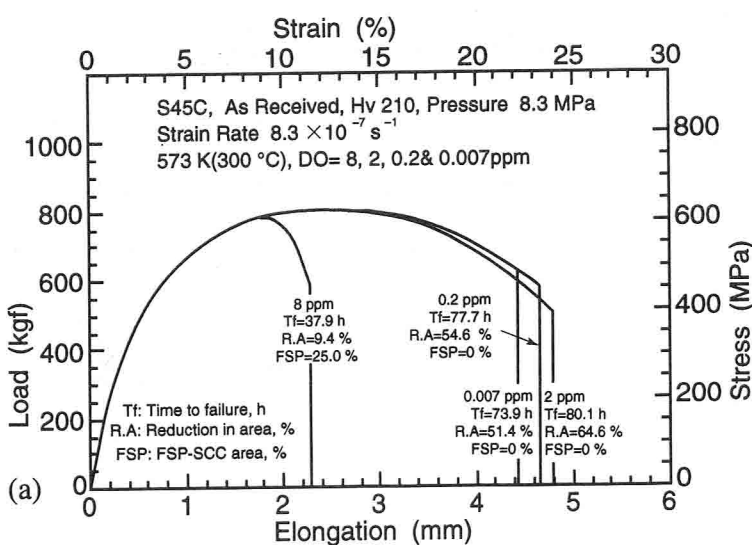


Fig. 2-14 S45C tested in 300 °C water at various DO environments.  
(a) Load-Elongation diagrams, (b) Comparison among the fracture surfaces of specimens tested at 8, 2, 0.2 and 0.007 ppm O<sub>2</sub>

復はみられないで、大きなFSP(25.0%)がみられる。しかしFSPの値は288℃の31.8%に比してやや減少の傾向があると考えらる。これに対して、2 ppmでは他の0.2と0.007 ppmとほぼ同一値にまで回復している。またFSPも0%となっている。下図に各破面の代表例を示す。

Fig. 2-15は試験温度とTfとの関係を各DO量別に示したものである。すでに述べたが図から100および150℃ではDO量の差異によるTfへの影響に有意差はなく、200℃以上から温度上昇にともなってDO量が8および2 ppmではTfが顕著に短くなるのがわかる。すなわちTfが短くなる図中の200℃以上でFSP破面の可能性が考えられ、245℃では0.007 ppmと8, 2および0.2 ppmとではTfに顕著な差が生じている。すでに述べたFig. 2-12(a)は、この温度での差でTfが2倍弱変化していた。

試験温度の上昇と共に0.2および2 ppmでは再びTfが上昇する傾向がみられる。0.2 ppmでは288℃で、また2 ppmでは300℃でほぼ0.007 ppmの値と同等かまたはそれ以上にまで上昇した。しかし8 ppmでは300℃でも上昇はみられずTfはやや減少した。しかしすでに述べたようにFSP破面はやや減少する傾向がみられている。

Fig. 2-16は各試験温度における絞り値をDO量別に示したもので、245℃ではNo SCCの環境にある0.007 ppmと8, 2および0.2 ppmとの差が顕著に大きくなっ

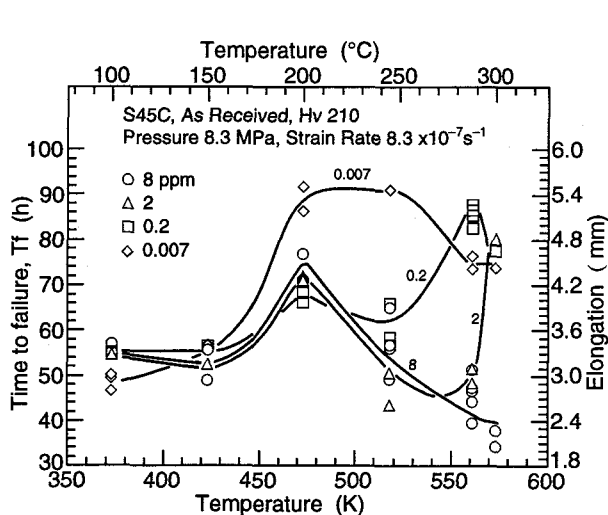


Fig. 2-15 Relation between time to failure and temperature

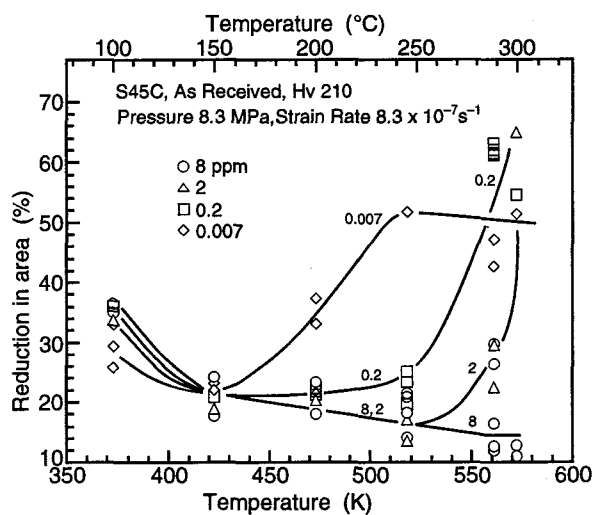


Fig. 2-16 Relation between reduction in area and temperature

ている。また全体的にFSP 破面が生じると絞り値が30 %以下、生じないものは50 %以上にも達しその差が顕著にあらわれている。100 および150 °CではDO量の変化による絞り値に有意差がみられない。0.007 ppm の絞り値は200 °C以上で高くなってくる。これらの結果から絞り値もまた Tf と同様、FSP-SCC 感受性を評価、判定できることを示している。

### 2.3.4 引張強さにおよぼす試験温度と溶存酸素の影響

サート試験のそれぞれの荷重伸び線図より求めた引張強さ(Tensile Strength, 以下 $\sigma_B$  と呼ぶ)と試験温度との関係をFig. 2-17に示す。

$\sigma_B$  は200 °Cを中心にして上昇、下降がみられ、同一試験温度ではDO量が増加しても $\sigma_B$  に顕著な変化はないことがわかる。このことはFSP-SCC 感受性の高くなる200 °C以上の試験温度においても、DO量の変化すなわちFSP の有無にかかわらず $\sigma_B$  には、顕著な変化があらわれないといえる。

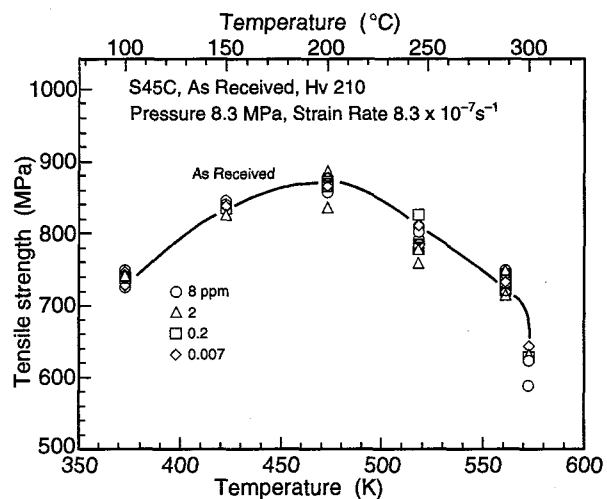


Fig. 2-17 Relation between tensile strength and temperature

すなわちFSP-SCC 感受性が顕著にあらわれる245 °Cに注目すると破断後のFSP 破面率が0(DO, 0.007 ppm)であっても39 %(DO, 8 ppm)であっても、 $\sigma_B$  は数十MPa の変動範囲におさまっている。このことはFSP の発生の有無に対する判定には、 $\sigma_B$  の値は有効でないことを示している。すなわち $\sigma_B$  に達するまでの時間や伸びでは、FSP が発生しないかまたは発生してもその値は小さく $\sigma_B$  に影響をおよぼさない範囲であることを示唆している。

これらのことから $\sigma_B$  に達してからのちにクラックが大きく伝播し破断に至るメカニズムが推察できる。これはまたSCCの発生と伝播のメカニズムの解明には、破断までの応力変化のみでは、解析は困難であることを意味している。



### 2.3.5 環境因子によるピットとクラックの発生状況

破断後の試験片表面に発生するピットとクラックは、生成酸化皮膜とともにS C C挙動に密接に関係しているといわれている<sup>12), 40) - 44)</sup>。すなわちピットの発生は金属の溶解であり表面に皮膜が生成しても、これが保護皮膜として作動していないことによるといえる。

試験片円周表面の破断位置を中心にして幅6 mmの全円周上の大、小のピットとクラックの全数を計測してその傾向をみた。Fig. 2-18は各試験温度におけるピットの全数を示したものであるが、DO量が0.007 ppm(実線)では他のDO量(破線の範囲)に比しピット数は明らかに少なかった。そして150 °Cで最も多くそれ以上の温度では浸漬時間が長いにもかかわらず減少していた。

0.2、2 および8 ppm では、かなりバラツキはあるがほぼ同様であり浸漬時間を考慮しても0.007 ppm と同様、ピット数は温度の上昇と共に減少していく傾向がみられた。すなわちピットは比較的低い温度でできやすいことがわかる。

Fig. 2-19はクラックの数を温度別に示したものである。これもピット数とほぼ同様の傾向を示していた。すなわち0.007、0.2、2 および8 ppm では、100 ~ 150 °Cをピークにして多少バラツキはあるが温度上昇と共に、数は減少していた。しかし本図でのクラックの数は大きさを考慮していないのでこの点特に注意しておかねばならない。

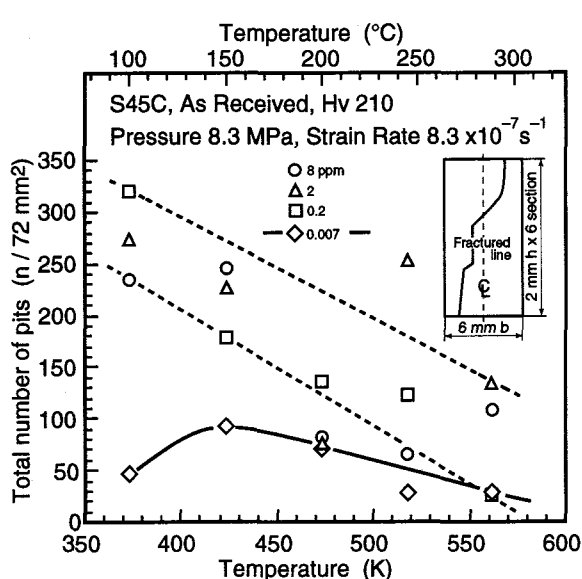


Fig. 2-18 The total number of pits on the fracture side surface as a function of temperature at various dissolved oxygen

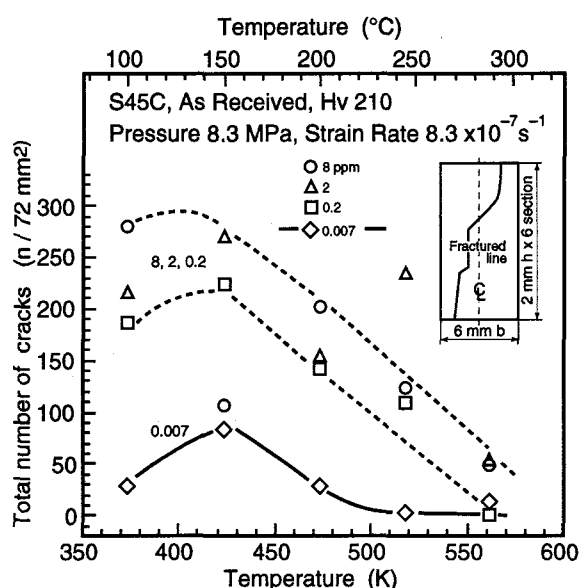


Fig. 2-19 The total number of cracks on the fracture side surface as a function of temperature at various dissolved oxygen

その一例写真をFig. 2-20に示した。両図ともDO量が2 ppm の条件で、試験温度は(a)は245 °C、(b)は288 °C のものであり、両試験片ともにFSP は生じていた。これらの図でも低温では小さなクラックが多数発生し、高温になると数少ないクラックが大きく成長することがわかる。

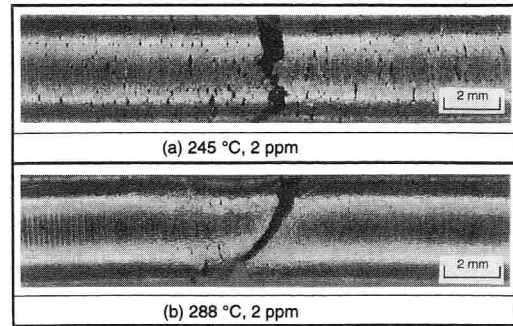


Fig. 2-20 The fracture side surfaces tested in 2 ppm O<sub>2</sub> (a) 245 °C, (b) 288 °C

## 2.4 結言

本章では炭素鋼S45Cを用いて高温水中でサート試験を行い、その引張破断特性、破断面特性および試験片に発生するピット、クラックなどの特性について検討した。環境因子として試験温度(100~300 °C)と溶存酸素量(8~0.007 ppm)も変化させた。

この結果、ある特定の環境条件で破面にFSPを示すSCCが起こることが明らかとなった。このためこの特定の腐食環境条件を用いて、ひずみ速度や表面あらしのFSP-SCC感受性におよぼす影響について検討した。得られた結果を要約すると以下のようなになる。

(1) 予備実験の結果、高温水中で炭素鋼(S45C)に発生するSCCはAPCに基づくものと考えられた。

(2) 破断までの時間と試験片表面あらしの関係を表面仕上げ程度を変化(▽▽▽, ▽▽▽, ▽▽の3種)して行った。この結果、表面あらしは破断までの時間に大きな差をおよぼさないことがわかった。このため以後の実験では、表面仕上げは▽▽▽として行っている。

(3) 破断後のFSP破面率および絞りにおよぼすひずみ速度の影響を、4段階のひずみ速度で検討した。ひずみ速度が速くなると共にFSP破面率は低下し、また絞りは増大した。この結果より最もそれらの効果を有効にあらわす、ひずみ速度として以後 $8.3 \times 10^{-7} \text{s}^{-1}$ で実験を行うことにした。

(4) 各試験温度においてDO量をパラメータとして、破断までの荷重伸び線図

を求めた。この結果、D O量により破断までの時間(Tf)に長短がみられ、Tfの短時間のものにはFSPのTGSCCの発生がみられた。

(5) 溶存酸素をほぼ完全脱気状態(D O量0.007 ppm)にすればFSP-SCCは全くみられなくなること、またD O量が多くなるとFSP-SCCが200℃以上で発生することがわかった。そしてそのFSP-SCCの発生量は、D O量が8 ppmでは288℃で最大であったが、300℃においても比較的多く発生した。2 ppmでは288℃で極めて減少し、300℃では0%となった。0.2ppmでは288℃ですでに0%となることがわかった。このようにD O量が多くなると発生するFSP-SCC破面率の回復現象が温度上昇に対し遅れる傾向がうかがえた。さらにこのFSP-SCCの発生の程度は荷重伸び線図でのTf、伸びおよび絞りによっても推測されることが示唆された。

(6) 引張強さ( $\sigma_B$ )は各試験温度におけるD O量の差によっても大きな差がみられなかった。このことから $\sigma_B$ を用いてFSP-SCC感受性を評価するのは困難だと考えられる。しかしこのことはまたFSP-SCC破面の成長は最大荷重後に急速に進展することが示唆された。

(7) 試験後の試験片表面にみられたピットとクラック数を検討した。この結果、ピットとクラックの発生は試験温度の上昇と共に、本実験の範囲内ではその数は次第に少なくなることがわかった。またFSP-SCCを起こさないD O量、0.007 ppmでは、明らかにピットおよびクラック数は他に比して少ないことがわかった。

## 第3章 Fan-Shaped型 SCC 感受性の評価法の検討

### 3.1 緒言

サート試験は一般的な引張試験に比べて、ひずみ速度が非常に遅いことが異なるだけで、破断後得られる結果は荷重伸び線図での機械的特性値である伸び、絞り、引張強さおよびひずみエネルギーなどである。従来から SCC 感受性の評価法としては、Fig. 2-9 から Fig. 2-14 の各上図で示したような荷重伸び線図の面積（ひずみエネルギー、 $A_{scc}$ ）を、大気中や油中での同一環境条件で求めた線図での面積( $A_0$ )との面積比  $A_{scc} / A_0$  で評価する方法<sup>4,5)</sup>、およびこの両線図での破断までの時間比、破断時のひずみ量比、引張強さ比および絞り比などで SCC 感受性を評価している。

しかしこの大気中や油中の環境中での試験は当然ながら No SCC であるが、高温水の条件を再現していないことになる。またサート試験においては破断時のひずみ量比はすなわち破断までの時間比と同じものである。

このため本章では第2章で得られた結果の値を使用し、本研究における FSP-SCC 感受性を評価するための評価法の検討を行い、最適評価法の提案を行った。本研究での No SCC の基準値としては、従来からの油中や空気中という異なる環境ではなく、同じ高温水環境とし、DO 量を 0.007 ppm のほぼ完全脱気状態での値を採用した。これは第2章で述べたようにこの環境条件では、いずれの試験温度においても No SCC であったからである。

そしてこの基準データを DO 量 8.2 および 0.2 ppm の各試験温度別に得られた機械的特性値と温度別に比較を行った。そしてどの評価法が最も合理的に FSP-SCC 破面率の変化を良好に示すかを検討した。

### 3.2 FSP 破面率と試験温度との関係の検討

まず本節では FSP 破面率を各 DO 量および試験温度を変化した試験片について測定した。この結果を Fig. 3-1 に示す。この結果によれば、いずれの DO 量でも 150 °C までは FSP は発生していない。それ以上の温度で DO 量 8.2 および 0.2 ppm において FSP は発生し、次第に増加していく。8 ppm では 245 ~ 288 °C で最大値を示し、その値はバラツキもあるが約 30% に達する。しかし温度が 300 °C になると

やや減少する傾向がみられる。  
 2ppmでは245 °Cで最大値を示し、その後288 °Cで大きく減少し、300 °Cでは全くみられなくなる。また 0.2ppm では200 °Cで最大値がみられ、最大値は約12% でありその後減少し、288 °Cでは全くFSP はみられなくなる。

このことについてはすでに述べたが、このようにFSP はDO量によりある特定の温度域で最大値を示すことがわかる。

そしてその温度はDO量が増加するほど、高温側にシフトすることがわかる。また最大値からの減少もDO量が多いほど高温側にずれる傾向がわかる。

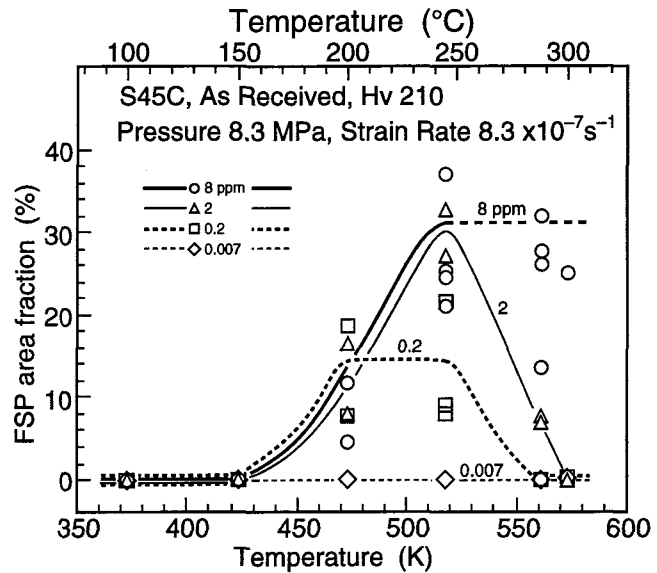


Fig. 3-1 Effect of temperature and dissolved oxygen on FSP area fraction

### 3.3 サート試験によるSCC感受性の評価法の検討

#### 3.3.1 伸び比とSCC感受性との関係

各DO量別に得られた、伸びと試験温度の関係は前章のFig. 2-15に示した。この図の伸びは $T_f$ と相関関係にあり、同じ傾向を示している。

Fig. 3-2 はFig. 2-15のNo SCCである0.007 ppm で求められた伸びを基にして、各試験温度および各DO量別に求めた比率を伸び比( $E_R$ )として示した。

Fig. 3-2 によれば伸び比と試験温度との関係は、試験温度が24

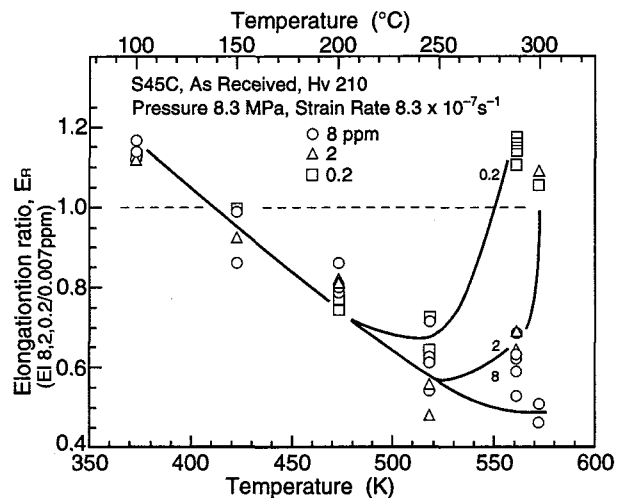


Fig. 3-2 Relation between elongation ratio and temperature ( $E_R$ : the ratio of the elongation in 8, 2 and 0.2 ppm  $O_2$  to that in 0.007 ppm  $O_2$ )

5 °Cまで上昇すると共に伸び比が顕著に低下していくのがわかる。

その傾向は8ppmではさらに温度上昇と共に連続的に300 °Cまで減少し、最低約0.5 となる。2ppmでは245 °Cまで減少し、最低約0.6 となるが、それ以上の温度では逆に回復がみられ300 °Cでは1.0 にまで回復する。また 0.2ppm では約200 °Cまで他と同一に低下し、245 °Cからやや低下傾向がゆるやかになり、最低約0.7 となりその後回復し288 °Cでは完全に1.0 またはそれ以上の値となる。このような結果からみて伸び比もFig. 3-1 のFSP 破面率の傾向をよくあらわしていることがわかる。

### 3.3.2 絞り比とSCC感受性との関係

先に示したFig. 2-16は各試験温度別による絞りの結果を各DO量別に示したものであり、この図から150 °Cまでは、DO量の変化による絞りに顕著な差がみられなかった。200 °C以上から0.007 ppm が他のDO量に対してその差異がみられた。これはすなわちNo SCCおよびSCCの差と考えられる。

Fig. 3-3 はFig. 2-16から得られた0.007 ppm を基準値とし、DO量の8, 2 および0.2ppmの値を割った値を絞り比( $R_R$ )として縦軸に示し評価した。

図中の破線は絞り比が1.0で0.007 ppm のNo SCCと同じ絞りであったことを示している。8, 2, 0.2ppmの絞り比の傾向はFig. 3-2 の伸び比とほぼ同様であるといえる。したがってこの結果をFig. 3-1 のFSP 破面率の結果と比較すると、FSP 破面率の増減により絞り比もよく対応して変化することがわかる。

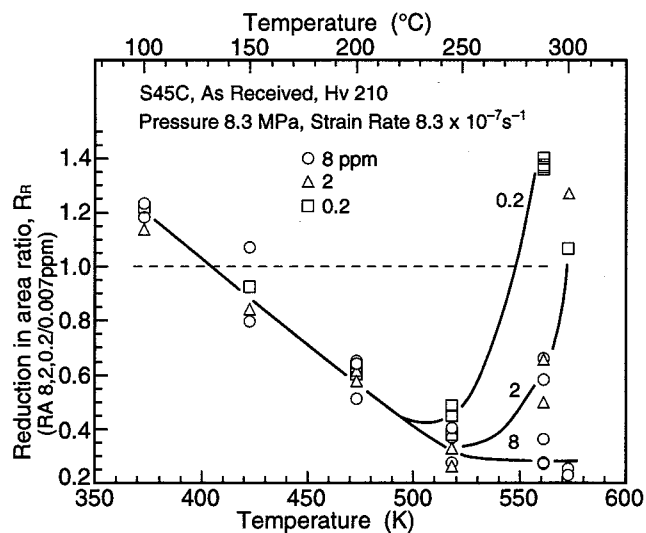


Fig. 3-3 Relation between reduction in area ratio and temperature (RR: the ratio of the reduction in area in 8, 2 and 0.2 ppm O<sub>2</sub> to that in 0.007 ppm O<sub>2</sub>)

### 3.3.3 ひずみエネルギー比とFSP 感受性との関係

Fig. 2-9 ~Fig. 2-14に各温度でD O量を変化させて得られた荷重伸び線図を示したが、この図から各D O量で求められる線図の面積に相当するひずみエネルギーを求め、0.007ppmのひずみエネルギーを基準とし、その比を求め、ひずみエネルギー比 ( $S_E$ ) とした。

Fig. 3-4 はこれらの比を、試験温度で示したもので縦軸の1.0はD O量が0.007 ppm でNo SCCのひずみエネルギーを示している。8, 2 および0.2ppmのエネルギー比もFig. 3-2、Fig. 3-3 とほぼ同様の傾向を示し、FSP 破面率による増減をよくあらわしていると考えられる。

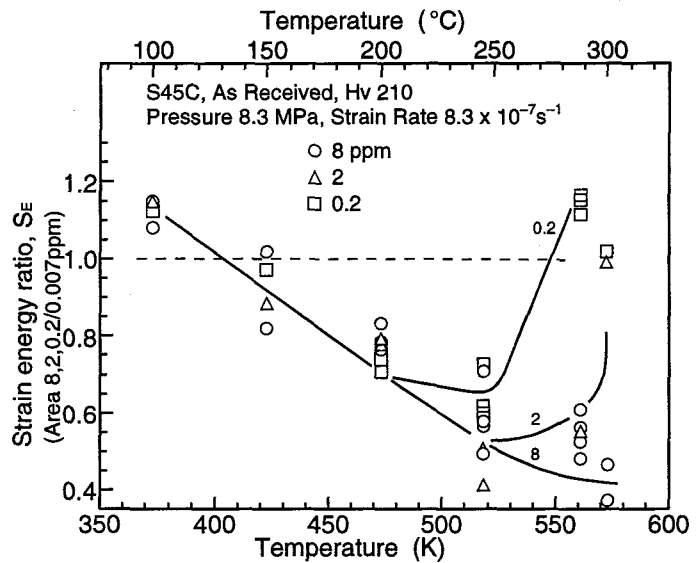


Fig. 3-4 Relation between strain energy ratio and temperature ( $S_E$ : the ratio of the strain energy in 8, 2 and 0.2 ppm O<sub>2</sub> to that in 0.007 ppm O<sub>2</sub>)

### 3.3.4 サート試験によるFSP 感受性の検討

3.3.1 ~3.3.3 の結果からみると伸び比(破断までの時間比)、絞り比およびひずみエネルギー比のいずれも、FSP 破面率すなわちFSP-SCC 感受性を簡便に評価できる指標であるといえる。

しかし、比率としてもっとも大きく変化するのは、絞り比で0.2まで変化し、ついでひずみエネルギー比で0.4、そして伸び比で0.5となる。このことからみると絞り比がもっとも顕著にFSP-SCC を評価することができると考えられる。

Fig. 3-5 は、すべての試験温度で得られたFSP 破面率と絞りの関係を各D O量別に示したもので縦軸にFSP 破面率を横軸に絞りを示している。図から破面率が約25%以上になるD O量は8 および2ppmのみで絞りは約20%以下となる。また絞りが30%以上ではFSP がみられないことがわかる。

Fig. 3-6 はFig. 3-1 での破面率を対数目盛で示し、温度を逆数で表示したもの

である。これはSCC感受性が温度により律速されるか否かを示唆するものである。このような図において、破線で示す直線関係が報告<sup>46)・47)</sup> されている。

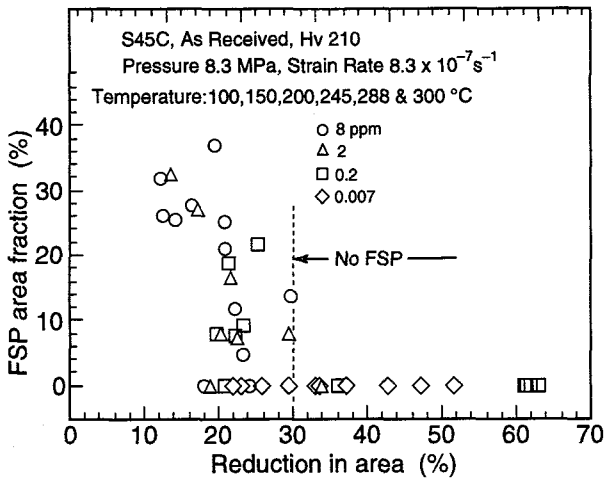


Fig. 3-5 Relation between FSP area fraction and reduction in area

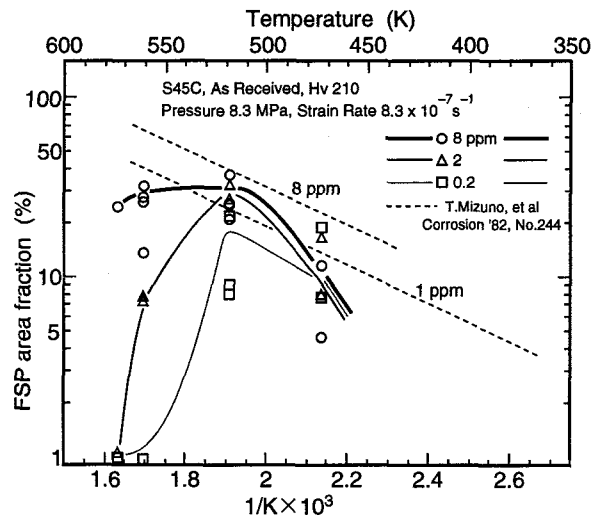


Fig. 3-6 Relation between FSP area fraction and temperature

しかしこの直線関係については類似の傾向<sup>48)</sup> があるとか、あるいは明確な相関性は得られないとの報告<sup>11)・49)</sup> もある。破線によれば、1ppmの373K(100℃)でも約4%の破面率があることを示し、またDO量で8 から1ppmへの移行は、その量により比例的に減少していくことが示されている。

本実験の結果では、423K(150℃)ではDO量にかかわらず破面率は0%であり上記の破線の結果と異なっていた。8 ppmにおいては、本実験では473K(200℃)前後において破線内に入っている。また2ppmにおいても473 ~523Kの範囲において破線内に入っている。しかしそれ以外の温度域では破線内から外れている。

すなわち、本研究の結果からみて、FSP 破面率は破線のように高温においてまで直線関係に増加していくということではないことがわかった。これは試験温度が材料におよぼす影響も考慮しなければならないことを示すものと思われる。

つぎにFig. 3-7 は得られたFSP 破面率の結果をまとめ、FSP-SCC 感受性の等破面率曲線を実線で示した。図中の点線はP. Fordによる結果である<sup>17)</sup>。図中の黒丸は破面上でFSP がみられたもの、白丸はみられなかったものを示す。黒丸での%は試験片数本の平均したFSP 破面率を示している。



本研究の結果ではP. Fordの結果とやや異なり150 °C以下ではFSP の発生がみられなかった。しかし高温側ではP. Fordの結果と同様で、高温(約300 °C)になるとFSP は急速に減少する傾向がみられる。またFSP の発生限界のDO量については、P. Fordの結果とほぼ同一で約 0.1 ppm程度と考えられる。

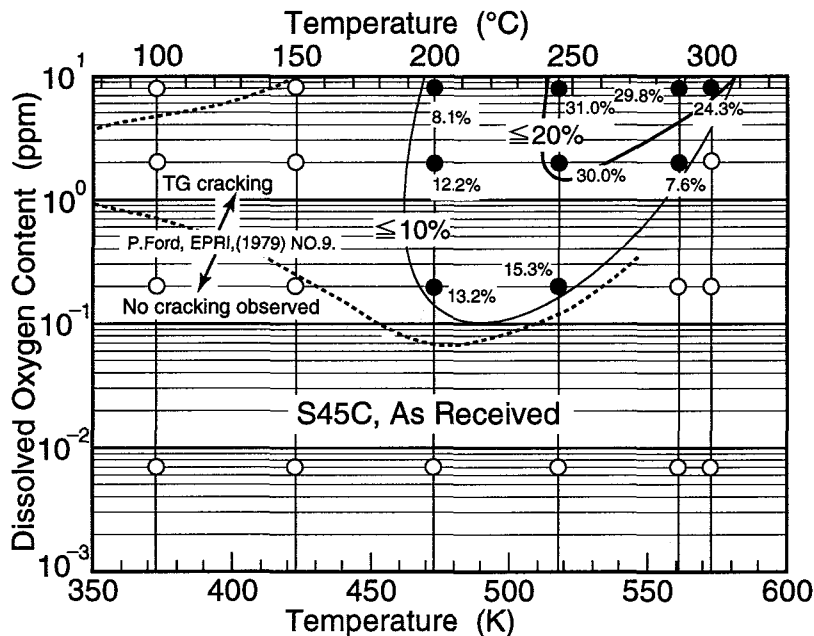


Fig. 3-7 Variation of the SCC ratio with oxygen and temperature.

[ (○) denotes no cracking observed, (●) denotes FSP-SCC observed, Figures by the symbols stand for average FSP area fraction %]

### 3.4 結言

本章では第2章においてサート試験で求められた機械的特性値を用いてFSP 破面率、すなわちTGSCC 感受性の評価法を検討した。得られた結果を要約すると以下のようなになる。

(1) サート試験において試験温度、DO量の環境条件を変化させた場合のS45CにおけるFSP 破面率を測定し、環境条件との関係を明らかにした。この結果ではFSP 破面は150 °C以下においてはいずれのDO量においても発生せず、200 °C以上において8.2 および0.2 ppm のDO量に発生した。そして 0.2 ppmでは200 °Cを最大としてそれ以上の温度上昇に対しFSP 破面率は減少し288 °Cでは発生しなくなることがわかった。2 ppm では245 °CでFSP 破面率は最大となり288 °Cでは

急速に減少し、300 °Cでは発生しなくなった。8 ppm では245 °Cで最大になったのち、288 °Cでやや減少したが、300 °Cでも0 % とはならなかった。

この結果からDO量によってFSP 破面率の最大となる温度が異なり、また最大値後の減少曲線が異なることが明らかとなった。

(2) DO量0.007 ppm における伸び(破断までの時間)、絞りおよびひずみエネルギーを基準とし、それぞれのDO量における上記値の比を求めた伸び比、絞り比およびひずみエネルギー比を用いるとほぼ良好にSCC感受性を評価できることがわかった。

(3) 本研究で得られた結果とすでに報告されているP. Fordの結果を比較した結果、P. Fordが炭素鋼(SA333-Gr6, C量=0.22%) で報告している150 °C以下でもSCCが発生するという事は、本研究ではみられなかった。しかし200 °C以上ではP. Fordの結果とほぼ一致した。

## 第4章 溶接継手部のS C C感受性の検討

### 4.1 緒言

実際の溶接継手においては、S45Cはフランジ材、SS400はパイプ材として使用されていることが多い。そしてこれらの溶接部には溶接熱影響部(HAZ)が生じる。そこで熱処理した素材を用いて、材料の組織変化とS C C感受性との関係を検討した。

またC量による感受性の影響は、C量の少ないSS400材を用いてS45C材と比較することにより検討した。その後、得られた知見をもとに、実溶接継手のサート試験片を作製し、溶接継手としてのS C C挙動について前出のFig. 2-2に示す平行試験片およびR付試験片により検討した。

### 4.2 供試材料および実験方法

本章で使用した材料は、S45Cおよび一般構造用鋼材 SS400鋼 ( $\phi 12\text{mm}$ ) で、Table 2-1(既述) およびTable 4-1 にそれぞれの化学組成と機械的性質を示す。

Table 4-1 Chemical composition and mechanical properties of steel tested

Material	Chemical composition (mass%)					Mechanical properties *			
	C	Si	Mn	P	S	Y.P (MPa)	T.S (MPa)	El. (%)	R.A (%)
SS400	0.11	0.20	0.57	0.011	0.012	341	462	32.1	71.3

\* JIS Z 2201, T.P No. 4

S45C材の熱処理は、オーステナイト化温度(1223 K)まで加熱し 1時間保持したのち、焼なまし(炉冷, Annealed) および焼入れ(水冷, Quenched)し、二つの異なる組織を得た。

これらをFig. 2-2に示した試験片に加工し、それぞれS45Cの焼なまし材(以下A材と呼ぶ) および焼入材(以下Q材と呼ぶ)とした。

これらの代表的な金属組織を受入材

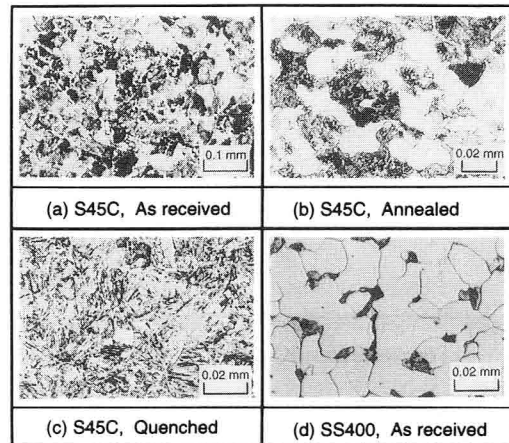


Fig. 4-1 Typical microstructures of steel tested

と比較してFig. 4-1 に示す。(a)は受入材( R材)、(b)はA材、(c)はQ材で(d)はSS400 のR材である。サート試験での実験条件はR材(As Received) の場合と同一とした。

溶接継手の作製は、ティグ(GTA) 溶接を用い母材はS45C材(板厚19mm)、ワイヤはNo65G で $\phi 1.6$  および $\phi 2.4$  mmの2 種類を用いて12パス(溶接電流130 ~ 140 A, アーク電圧14 V, パス間温度約140 °C) で仕上げた。

Table 4-2 にワイヤの化学組成と機械的性質を示す。

Table 4-2 Chemical composition and mechanical properties of steel wire used

Material	Chemical composition (mass%)					Mechanical properties *		
	C	Si	Mn	P	S	0.2% PS(MPa)	T.S (MPa)	El. (%)
NO65G	0.03	0.54	1.19	0.009	0.014	586	648	28.0

\* JIS Z 2201, T.P No. 4

### 4.3 SCC感受性におよぼす熱処理の効果

Fig. 4-2 はS45Cの各試験温度での、A材の引張強さをR材と比較したもので、各試験温度で同じ傾向を示し、A材はR材に比べ約100 MPa 低下しているのがわかる。これはA材(Hv=165)はR材(Hv=210)に比して軟化したことによる。

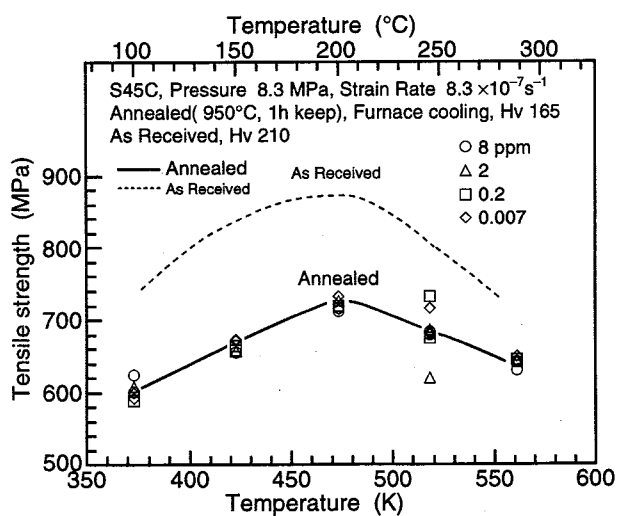


Fig. 4-2 Relation between tensile strength and temperature in annealed S45C

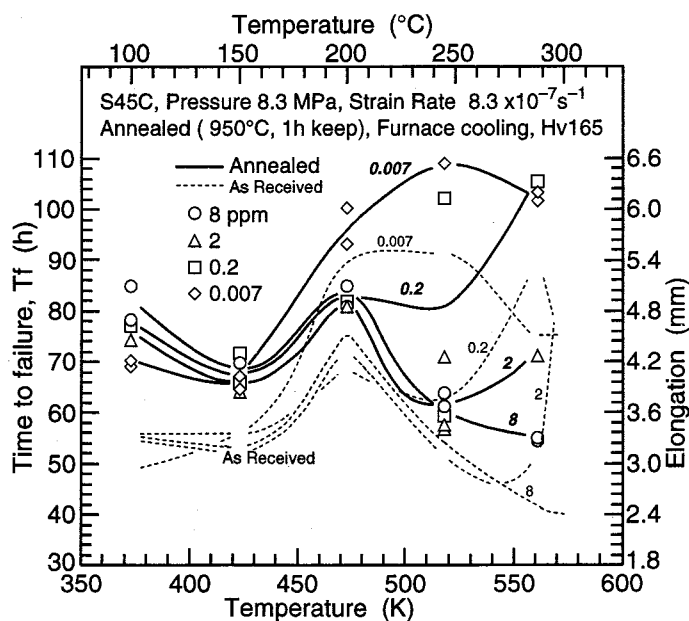


Fig. 4-3 Relation between time to failure and temperature in annealed S45C

Fig. 4-3 はS45CのA材を用いて、各D O量の環境下、試験温度と Tf の関係を示

したものである。A材をR材( Fig. 2-15) と比較するため、重ねて示したもので、A材を実線でR材を破線で示した。プロット点はA材のものである。試験温度 200 °CからDO量によりTfに変化があらわれ、245 °Cでは0.007 ppm と8 および 2 ppm で大きな差がでていいる。そして0.2 ppm の288 °Cのデータは、A材でも 0.007 ppm のデータとほぼ同一の高い値を示した。これはR材とほぼ同一傾向といえる。A材はR材に比べ全体的に、長時間側の破断となっている。これは軟化し延性が増大したためにTfが大きくなったものと考えられる。しかしそれぞれの試験温度と、各DO量での変化は、R材とほぼ同じ傾向を示している。

すでに第3章で、SCC感受性は伸び比、絞り比やひずみエネルギー比を用いて評価できることを述べた。

Fig. 4-4 および4-5 は、この評価法を用いてA材を評価したもので、参考にR材の傾向も破線で示した。両図ともA材はR材で得られた結果とほぼ同じ傾向を示している。これは焼なましにより標準組織に変化をしてもSCCが発生することを示し、245 °Cでは各図とも最低になりSCCがもっとも生じ易いことを示している。

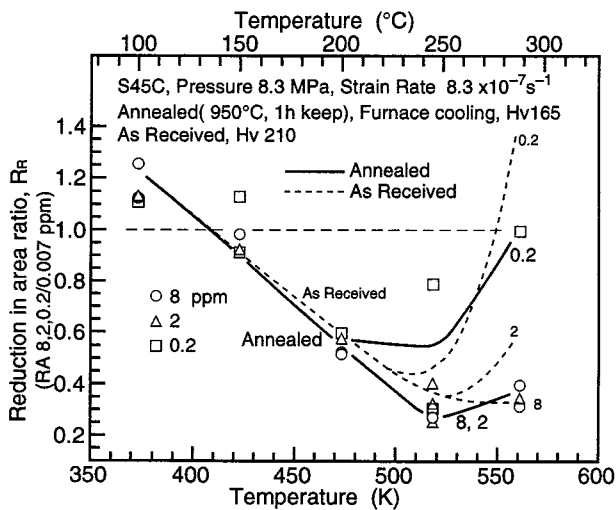


Fig. 4-4 Effect of dissolved oxygen on the reduction in area ratio (RR: the ratio of the reduction in area in 8, 2 and 0.2 ppm O<sub>2</sub> to that in 0.007 ppm O<sub>2</sub>)

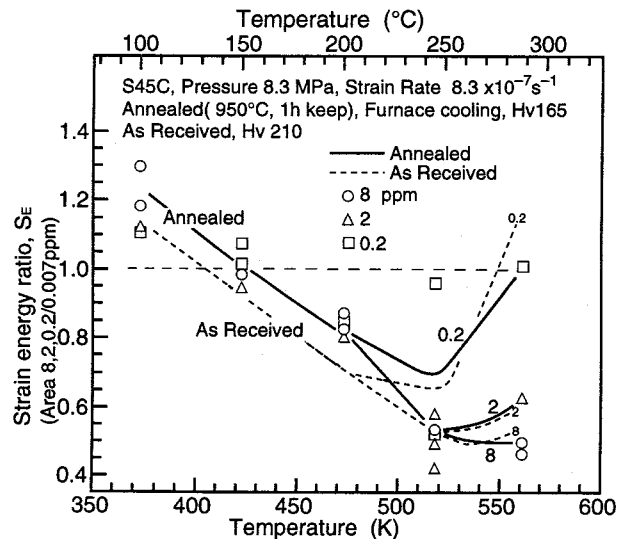


Fig. 4-5 Effect of dissolved oxygen on the strain energy ratio (SE: the ratio of the strain energy in 8, 2 and 0.2 ppm O<sub>2</sub> to that in 0.007 ppm O<sub>2</sub>)

0.2 ppm の288 °Cでは両図において、その比が1.0 付近にあり0.007 ppm とほぼ同じ値であることを示していたがそのSEM 写真をFig. 4-6 (a), (b)に示す。

図(a)から周辺部にFSP は全く認められず、ピットもみられなかった。

破断はカップアンドコーン型を呈し、図(b)に拡大して示す破断面は引張剪断破面を呈していた。

Fig. 4-7 (a)、(b)および(c)は、245 °Cにおける破面のSEM 写真を 2, 0.2 および 0.007 ppm の順に示したもので、2 と 0.2 ppm には明瞭にFSP が認められる。

一方0.007

ppm のものは Tf が109 時間で、絞りが77.5 %にも達しておりFSP は認められなかった。この傾向はR材と同様であった。

Fig. 4-8 はA材のFSP 破面率をDO量と試験温度に対し等破面率曲線として示したものである。

破面率はR材( Fig. 3-7) に比べてやや減少しているが、これは組織変化によるものと考えられる。

しかしその発生する領域と傾向は、R材とほぼ同じ傾向であるといえる。また

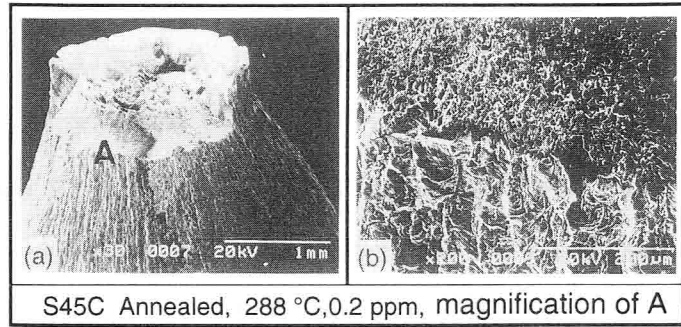


Fig. 4-6 SEM photographs of S45C annealed specimen tested in 0.2 ppm O<sub>2</sub> water at 288 °C

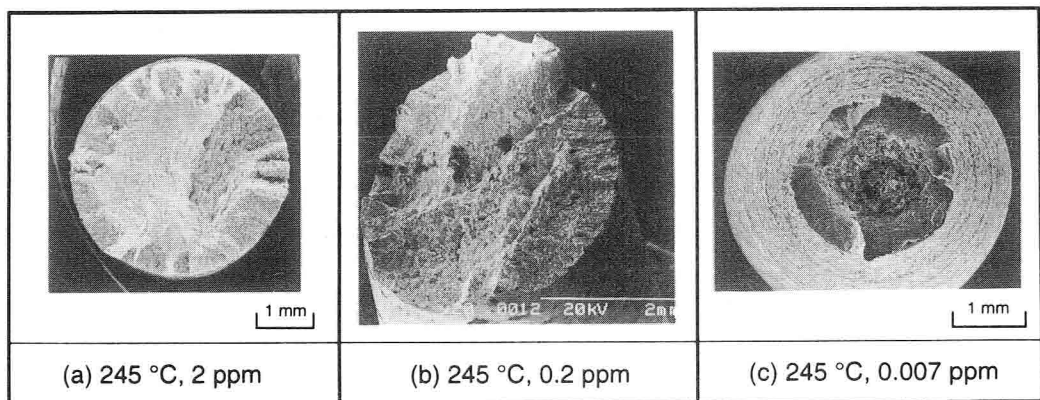


Fig. 4-7 The fracture surface of S45C annealed specimen tested in 2, 0.2 and 0.007 ppm O<sub>2</sub> water at 245 °C

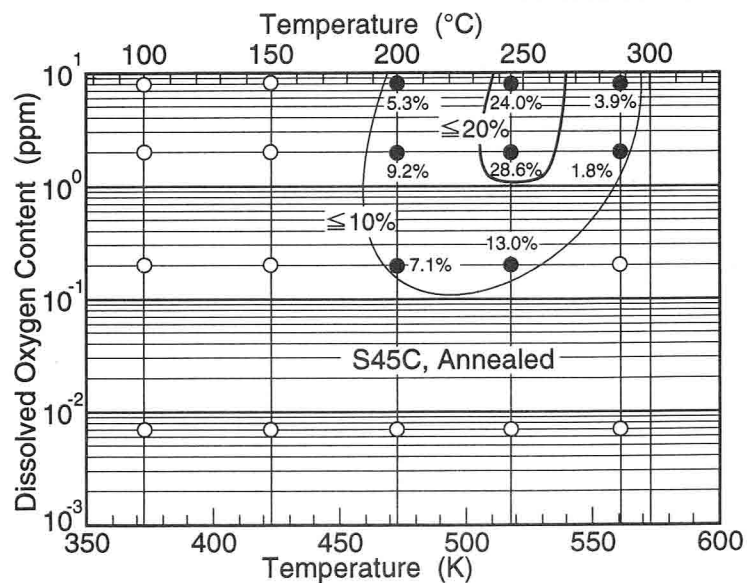


Fig. 4-8 Variation of the SCC ratio with oxygen and temperature [(○) denotes no cracking observed, (●) denotes FSP observed, Figures by the symbols stand for average FSP area fraction %]

この場合も150 °C以下ではどのDO量においてもFSP は発生していなかった。

つぎにQ材の結果について述べる。

Fig. 4-9 (a)および(b)はS45CのQ材をSCCの生じ易い245 °Cで、(a)はDO量8 ppm、(b)は0.007 ppmでのSEM写真を示す。Q材の硬さは、Hv=576~591であり図(a)左図に示すように8 ppmでは大きなFSPが広範囲にみられる。

またFSP破面の拡大図を右図に示す。図(b)は硬さがR材(Hv=210)に比して高いにもかかわらず、大きく絞られているのがわかる。そしてこの破面にはFSPはみられなかった。

一方、Fig. 4-9 (c)は288 °C、0.2 ppmのQ材での結果であるが、A材やR材と同じNo SCCを示した。図では、大きく絞られたカップアンドコーン型の破断であることがわかる。

Fig. 4-10はこれらの熱処理が、Tfにおよぼす影響について8 ppmでの結果を示した。各試験温度別にQ、RおよびA材の順にTfが長くなっている。しかし試験温度が245 から288 °Cと高くなるとその差がなくなってくる。Q材が200 °C付近からTfが長時間側へ回復してくるのは、Q材の焼戻しによる効果と考えられる。

試験温度が200 °CでのR材のFSP破面率は約8%であり、Q材のそれは0%でありFSPはみられなかった。しかし破断までの時間が短いのは、焼入れによる硬化の影響が強くあらわれたものと判断される。

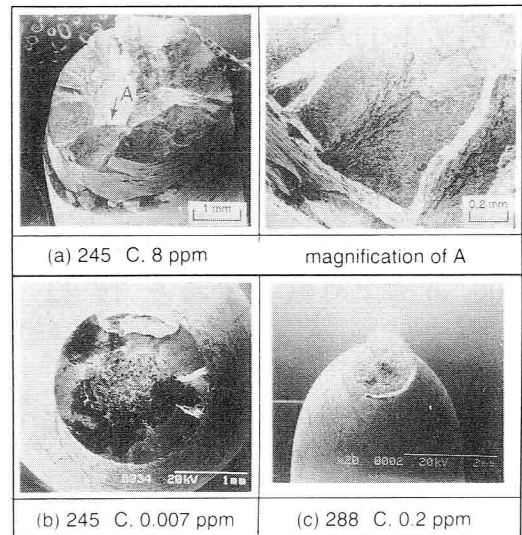


Fig. 4-9 The fracture surface of S45C quenched specimen tested in 8, 0.2 and 0.007 ppm O<sub>2</sub> water at 245 and 288 °C

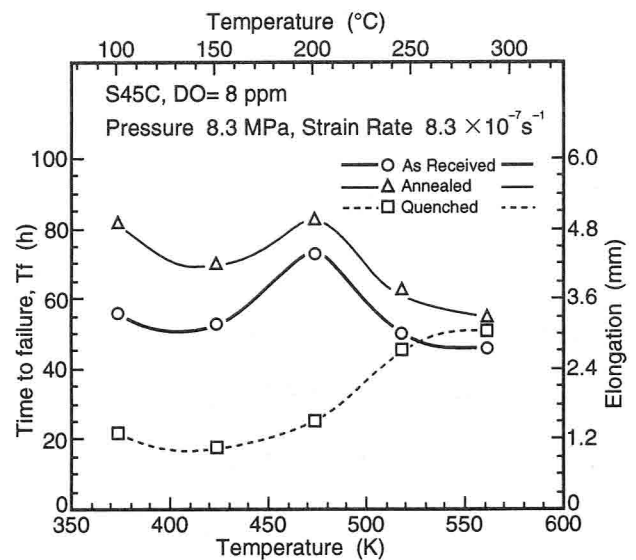


Fig. 4-10 Effect of S45C as received and heat treated specimen on the time to failure

このため試験片の硬さを試験前後で測定した結果、200 °CではHvが600 から530 に、245 °Cでは570 から480 、288 °Cでは580 から350 へと軟化していた。

Fig. 4-11は試験温度245 °C一定で、Tfにおよぼす硬さ(試験前)の影響についてDO量別に示した。この結果によれば、一般に硬さがHv200 近辺より軟化すると Tf は一様に大きく増加する。また同一硬さでもDO量の影響があり、本研究では二つのグループに分かれる。すなわち8 および2 ppm ではTfは短く、0.2 および0.007 ppm では長くなる。

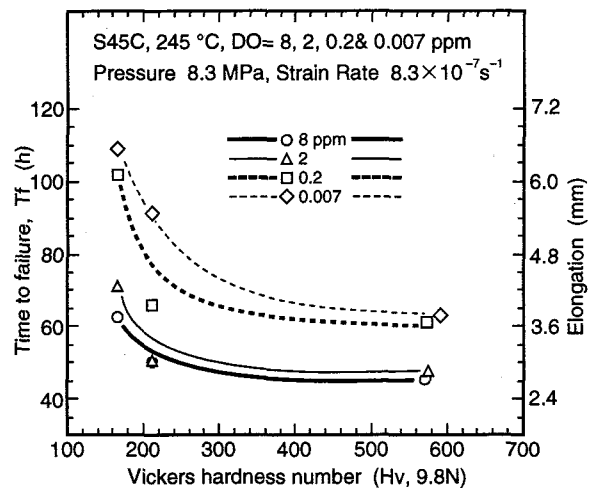


Fig. 4-11 Effect of dissolved oxygen and Hv on the time to failure

以上の結果より、Tfは硬さの高いQ材が一般にもっとも低く、試験過程で焼戻しを受けて軟化すると次第に Tf が長くなることがわかった。このことから溶接継手部は、溶接境界部からHAZにかけて硬化部が生じるとTfの短い部分が存在することになるものと推察される。

#### 4.4 SCC感受性におよぼすC量の影響

つぎにC量の低いSS400 材のR材について検討した。試験温度は150, 200, 245 および288 °Cとした。なお、一部300 °Cの実験も行った。

Fig. 4-12は Tf と試験温度との関係を各DO量別に整理したものである。245 °Cでは Tf にもっとも大きな差が生じている。8 と2 ppm では逆転の現象がみられるが、これは実験上のバラツキで、2 ppm

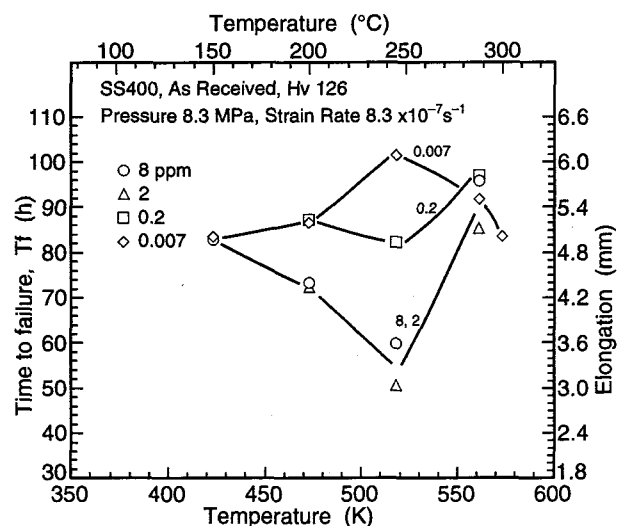


Fig. 4-12 Relation between time to failure and temperature



以上ではあまり差がないものと考えられる。そしていずれのDO量でも288 °Cでほぼ同一の  $T_f$  となる。このことはS45CのA材やR材ではみられなかった現象で、S45Cに比してこの材料は288 °CでのSCC感受性は低いものと考えられる。

Fig. 4-13およびFig. 4-14は、ひずみエネルギー比および絞り比で整理したもので、いずれも245 °Cにおいて低くなっているが、288 °CではDO量が8 ppmでも大きく改善している。

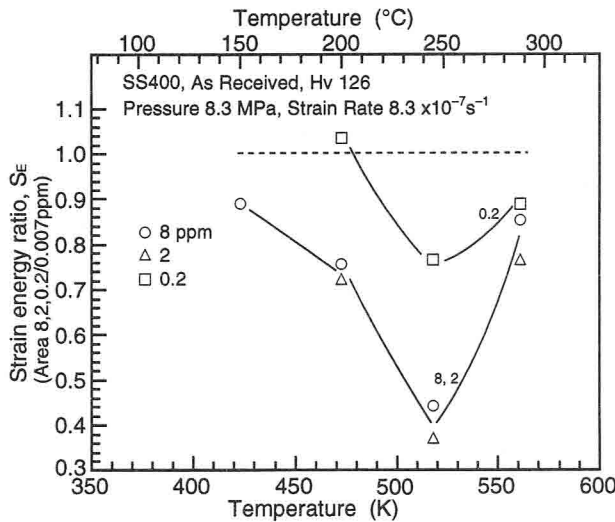


Fig. 4-13 Effect of dissolved oxygen on the strain energy ratio (SE: the ratio of the strain energy in 8, 2 and 0.2 ppm O<sub>2</sub> to that in 0.007 ppm O<sub>2</sub>)

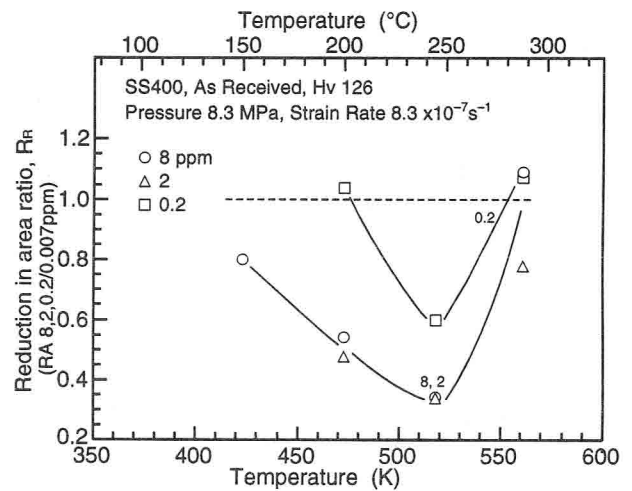


Fig. 4-14 Effect of dissolved oxygen on the reduction in area ratio (RR: the ratio of the reduction in area in 8, 2 and 0.2 ppm O<sub>2</sub> to that in 0.007 ppm O<sub>2</sub>)

Fig. 4-15(a), (b)および(c)は245 °Cでの破断面のSEM 写真で 8, 2および0.007 ppm の順に示したものである。図(a)および(b)ではFSP が明瞭にみられる。図(c)ではFSP がみられず、カップアンドコーン型の延性破壊を示し、絞りは60.5 %であった。

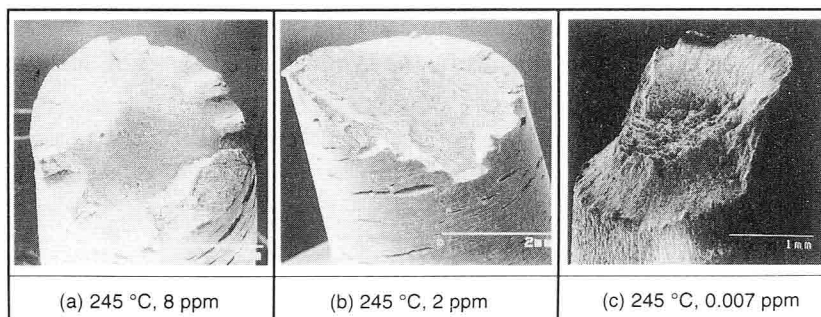


Fig. 4-15 The fracture surface of SS400 specimen tested in 8, 2 and 0.007 ppm O<sub>2</sub> water at 245 °C

Fig. 4-16は試験温度245 °C一定で、SS400 およびS45CのR材でのC量とTfの関係をもとにDO量別に示した。図から2 ppm 以外はC量の減少により、Tf が約10から16時間長くなっているのがわかる。この図のみからC量の影響を断定するのは早計であるが、後記するようにピットの発生がパーライト量に依存することから考えるとパーライト量の多い高C鋼では Tf が短くなることが予想される。

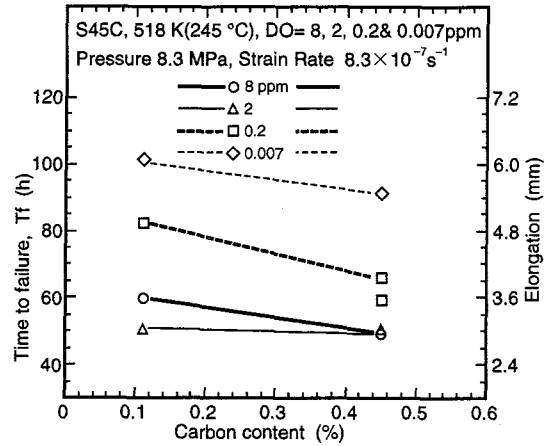


Fig. 4-16 Effect of carbon content on the time to failure

Fig. 4-17は SS400材でのFSP 破面率と環境因子の関係を示したものである。

Fig. 3-7, Fig. 4-8 と比較してみると明らかに発生領域は縮小される傾向がみられる。図からC量が0.45から0.1 % 程度までの減少により破面率が25 %を越えるものは、みられなくなるがC量が0.1 % 程度の低い材料でもFSP は発生することが明らかになった。

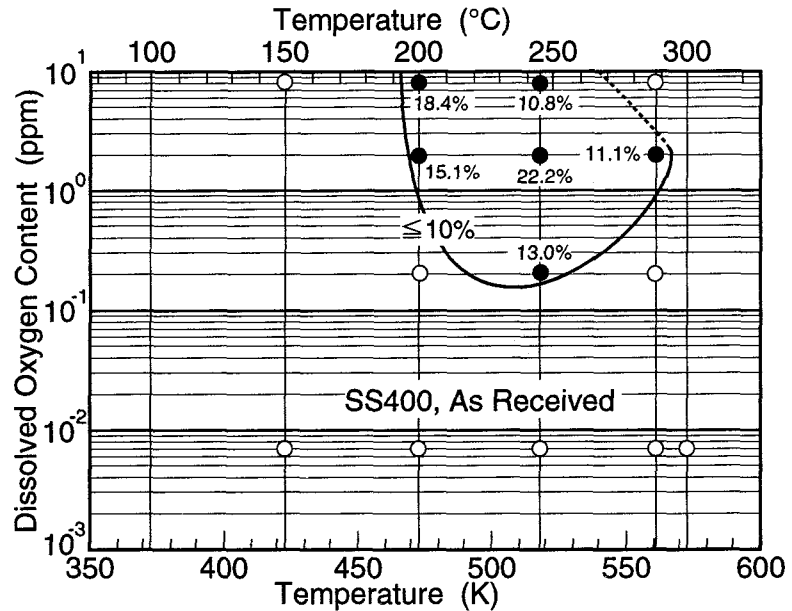


Fig. 4-17 Variation of the SCC ratio with oxygen and temperature [(○) denotes no cracking observed, (●) denotes FSP-SCC observed, Figures by the symbols stand for FSP area fraction %]

## 4.5 溶接継手部のSCC感受性

### 4.5.1 溶接継手のSCC感受性

溶接継手部を含んだ試験片を Fig. 2-2 に示した寸法で製作した。溶接はティグ溶接法を用いアルゴンガスシールドで流量約 15 l/min の下向姿勢で行った。

溶接条件は、溶接電流130 ~ 140 A, アーク電圧14 V, パス間温度約140 °Cとし12パスで仕上げた。溶接継手部の断面マクロ組織を Fig. 4-18(a) に、試料採取位置を(b)に、そして継手の硬さ分布を(c)に示す。

この継手試験片を用いてSCC感受性の高い245 °C, 8 ppmの環境条件で実験を行った結果、試験片の母材部分で2本とも破断した。破断までの時間はS45CのR材に比べて約半分の 22.3 および24.6時間と短くなった。

これは溶接継手の硬さの不均一により一様伸びを示さないで、FSPの生じた部分にのみ局所的な伸びが比較的短時間内に集中したためであると考えられる。

また溶接金属部はC量が低い(C=0.13%) こともあり、4.4節で述べたようにSCC感受性が低いためにFSPが発生しなかったものと考えられ

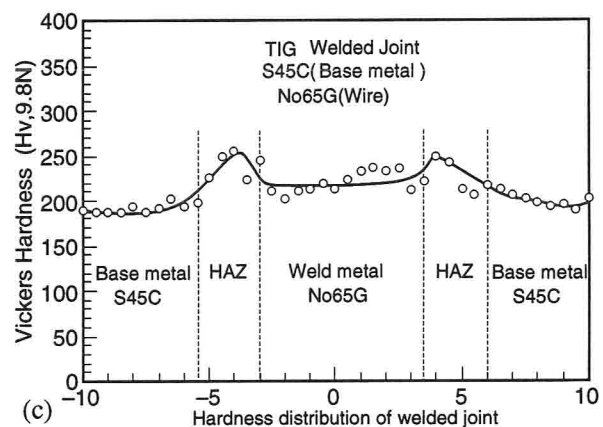
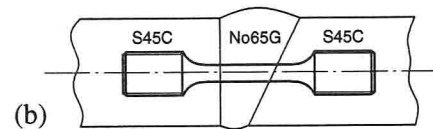
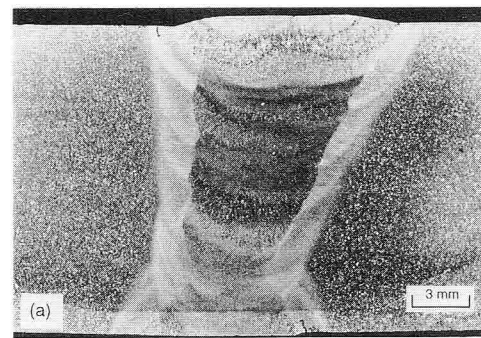


Fig. 4-18 Welded specimen. (a) Macrostructure, (b) Welded joint for the SSRT specimen, (c) Hardness distribution of welded joint

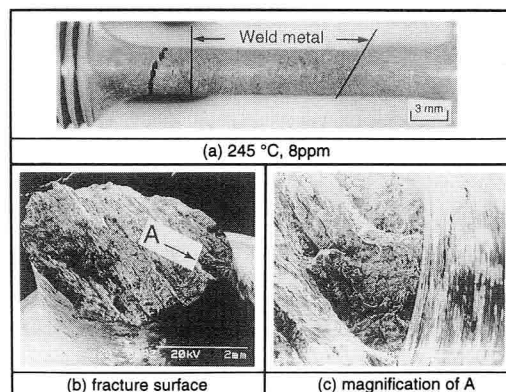


Fig. 4-19 The fracture surface of welded specimen tested in 8 ppm O<sub>2</sub> water at 245 °C

る。その試験片の破断状況および破断面をFig. 4-19(a), (b)および(c)に示す。

図(a)は破断の位置が母材部であること、図(b)は破面のマクロ組織を示す。この母材はS45Cの丸棒70mmを厚さ19mmの平板に削り出して、作製したため層状組織がでている。また図(c)は破面に認められたFSP を示す。

このように溶接部を含む試験片を直接試験したのでは、溶接部以外の母材で破断する結果となり溶接部のSCC感受性を検討するには、この形状では困難であることがわかった。

そこで溶接継手部の所定の位置での、SCC感受性を検討するために、その位置の直径をFig. 4-20に示すように細くして検討した(以下R付試験片と呼ぶ)。R部の直径は3 mmとし、その曲面はR3とした。このRを入れることによりHAZなどの所定の位置で破断させることが可能となった。

R付試験片の最小直径の位置はFig. 4-21に示すように、(a) 溶接金属、(b) 溶融境界(以下ボンドと呼ぶ)、(c) HAZで溶融境界から1 mmの位置(以下HAZと呼ぶ)の3種類とした。このようなR付試験片の作製は溶接継手の始末端部でマクロエッチングを行いボンドを確認後、板厚中央部から採取した。

#### 4.5.2 R付試験片による各位置でのSCC感受性

本試験片を用いた試験では、受入素材などの実験でFSP-SCCが発生することが

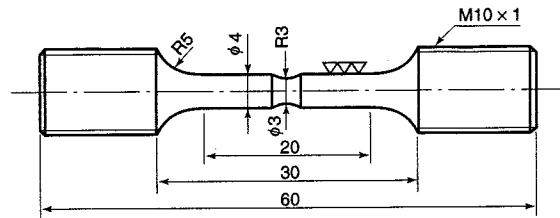


Fig. 4-20 Welded joint of the SSRT specimen

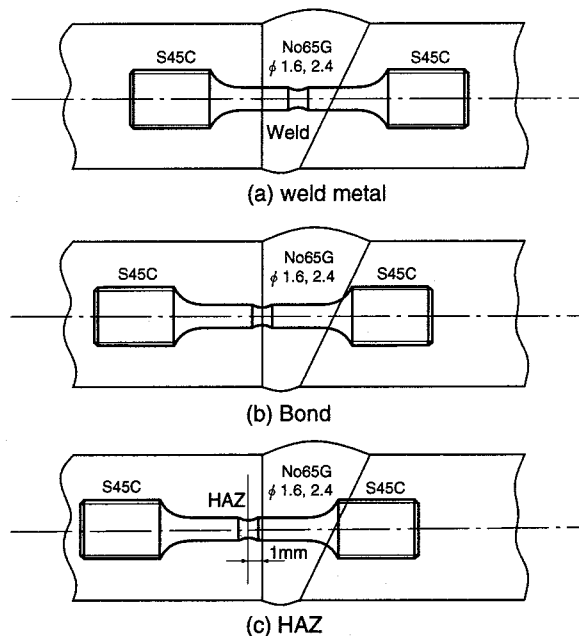


Fig. 4-21 SSRT specimen for different location of welded joint

確認された245 および288 °CでDO量が 8 ppmの環境条件を選び、SCC発生の可能性と Tf などの相対比較を行った。

Fig. 4-22は各位置での Tf を示す。実験結果からみて各温度において顕著な差はみられないが、溶接金属はやや長時間で、つぎにHAZ、そしてボンドとなっている。Fig. 4-18(c)よりみて溶接金属はほぼ均一な硬さを一定範囲内で示しており、また低炭素であることによりやや長時間となったものと考えられる。これに対してボンドやHAZは主に硬さの増加によりやや短時間となったものと考えられる。

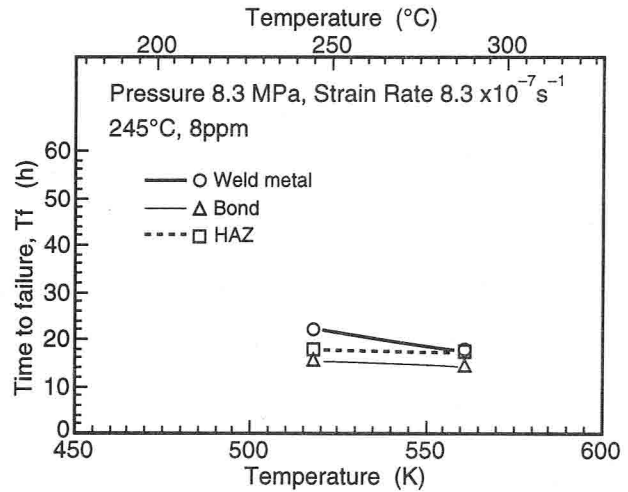


Fig. 4-22 Effect of different location of welded joint specimens on the time to failure

Fig. 4-23は最小直径の各位置におけるDO量8ppmで試験温度245 および288 °Cでの破断面のSEM 写真を示す。245 °Cの溶接金属では、R付近に開口したクラックがみられるが、破断は最小直径位置を横断していた。

またその破面外周部にはFSPが約6.2 % とわずかにみられた。ボンドおよびHAZの破面においても、その周辺部にはそれぞれ約8.8 および11.2 %のFSP が認められた。

一方、288 °Cの溶接金属でもFSP がみられ、ボンド破面においても約8.5 % のFSP が明瞭に

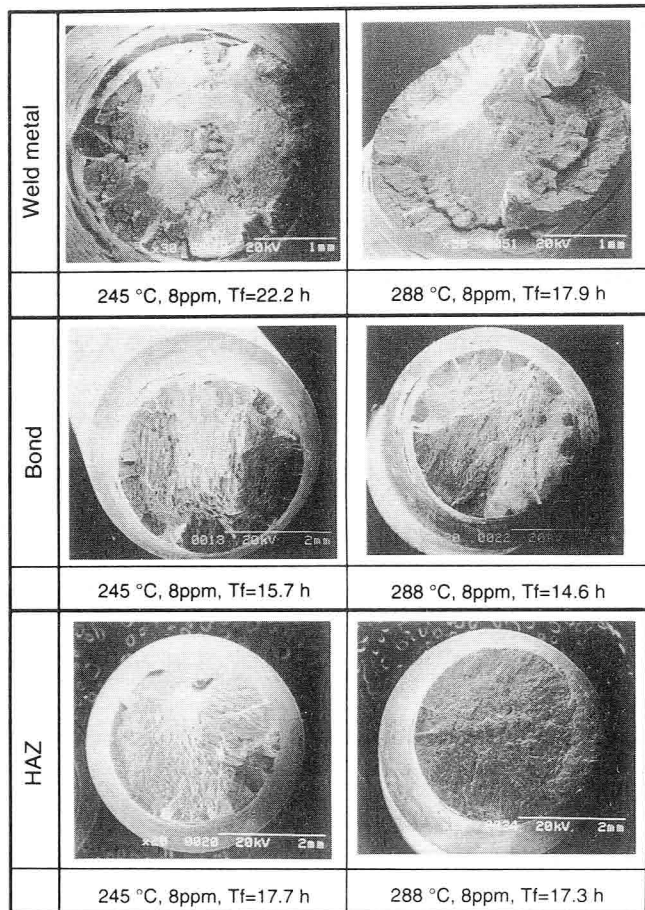


Fig. 4-23 Comparison among the fracture surfaces of different location of welded joint specimens tested in 8 ppm O<sub>2</sub> water at 245 and 288 °C

認められた。以上の結果よりS45Cの溶接継手部では多層溶接のためHAZの硬化があまり大きくなかったこともあり、HAZのSCC感受性は溶接金属とほぼ同一であることがわかった。

#### 4.6 結言

溶接継手を想定してS45C母材を熱処理して硬さを変化させた場合と、C量を低下させたSS400を使用した場合についてFSP-SCC感受性におよぼす影響を検討した。さらにS45Cの溶接継手（多層）の溶接金属、ボンドおよびHAZのそれぞれのFSP-SCC感受性について比較した。

以上得られた結果を要約すると以下のようなになる。

(1) 焼なまし材の $\sigma_B$ は受入材に比べて、各試験温度とも低下した。しかし受入材と変化傾向はほぼ同じであった。

(2) S45Cの焼なまし材と受入材のFSP-SCC感受性は、焼なましによる軟化で破断までの時間に差異はあるものの、絞り比やひずみエネルギー比で評価するとほぼ同じ傾向を示した。焼なまし材においてもFSP-SCCの発生がみられた。このことから焼なましによる組織変化によってもSCCの傾向に余り差異はみられないものといえる。

(3) S45Cの焼入材においてもFSP-SCCの発生がみられた。焼入材での破断までの時間は、200℃までで短いのは焼入れによる硬化の影響と考えられる。しかし245～288℃と高くなると受入材および焼なまし材と比べてその差がなくなっていた。これは焼入材の焼戻しによる効果を受けて軟化し、次第に $T_f$ が長くなったものと考えられる。

(4) C量の低いSS400材でもFSPの発生が200～288℃程度において確認された。しかし288℃になると感受性が極めて低くなった。これらのことより炭素量の減少は炭素鋼のFSP-SCC感受性を一般に低下させるものと推察された。

(5) S45Cを母材とした溶接継手部を含むサート試験片で試験を行った結果、均一直径の試験片では、溶接継手部以外の母材で破断した。その破断までの時間は不均質硬さ分布のため極めて短くなった。

(6) 溶接継手部各位置でのFSP-SCC感受性をR付試験片で検討した。母材、H

A Z、ボンドおよびC量の少ない溶接金属部にも245 ℃、8 ppm においてわずかながらもFSP が確認された。しかし多層溶接部でありH A Zの大きな硬化がみられなかったため、これらの各位置での感受性に大きな差は認められなかった。

## 第5章 SCCの発生とその進展過程の観察と検討

### 5.1 緒言

応力腐食割れ試験法には、サート試験法の他に定ひずみ法や定荷重法があるが、サート試験法は短時間で評価できる利点がある。しかし通常、多数の試験片を同時に試験できないことや、き裂発生過程を直接観察できないなどの欠点がある。

前述した破断までの時間、伸びや絞りなどは、サート試験後のいわゆる破断後の試験片から得られた情報である。

SCCの発生がたとえば、応力ひずみ線図で示されたカーブのどこで起こっているのか、ピットがいつ発生するのか、試料表面の酸化皮膜はいつ生成し、その種類は何か、あるいはクラックの発生および進展が、どの時点から変化するのかなどは破断後の試験片からでは不明であり考察できない。

しかしこれらのことを明らかにすることが、SCCのメカニズムの解明ひいてはその防止のために重要なことであると考えられる。このき裂発生過程は、試験を途中で停止する、いわゆるインターラプト(Interrupted)試験を行うことにより、観察が可能であると考えられる。

そこで前章までに得られた知見からSCCが発生する条件と、発生しない条件でインターラプト試験を行った。そしてき裂発生過程を検討するため、それぞれの条件で破断させて得られた応力ひずみ線図を基にして、インターラプト試験の所定のひずみ量(試験開始後の時間)を選んだ。

本章ではこのようにしてインターラプト試験を行い、試験片にあらわれたピット、クラックおよび表面酸化皮膜の形成を時間の経過と共に、観察した。またこれらに対比させることによりSCCの発生とその進展のメカニズムの解明を試みた。

### 5.2 供試材料および実験方法

使用材料は同種であるが新たな機械構造用炭素鋼 S45C( $\phi$  16mm)を用いた。Table 5-1 にその化学組成と機械的性質を示す。本論文中での記号はS45C-Aとし、第4章までのS45Cと区別した。

インターラプト試験は前述のようにSCCが発生しない、No SCCの試験条件と



して245 °C, 0.007 ppm を、S C Cの生じる試験条件に同一温度で8 ppm を選定した。インターラプトしたひずみ量は9 種類に変化させた。

Table 5-1 Chemical composition and mechanical properties of steel for interrupted test

Material	Chemical composition (mass%)					Mechanical properties *			
	C	Si	Mn	P	S	Y.P (MPa)	T.S (MPa)	El. (%)	R.A (%)
S45C-A	0.45	0.17	0.67	0.013	0.007	423	708	21.0	50.9

\* JIS Z 2201, T.P No. 4

所定のひずみに達するまで試験を行ったのち、途中で試験を停止し、オートクレーブ内の温度が100 °C以下に低下したのち、試験片を取出しその表面に生成したピットやクラックを詳細にSEM 観察した。またこの時、試験片と同じオートクレーブ中に同時に他の鋼板 (寸法,  $\phi 15 \times 3$  mm) を入れ、その表面に生成した酸化皮膜の特性を検討した。また酸化皮膜の除去には除錆液の他に電解研磨法も用いた。酸化皮膜の特性についてはX線回折法、特に薄膜X線回折法を使用して同定した。試験片形状および寸法は前述のFig. 2-2 と同一であり、圧力は8.3 MPa ( $85 \text{ kgf/cm}^2$ )、ひずみ速度は $8.3 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ である。

### 5.3 S C Cの発生

#### 5.3.1 ピットの発生からクラックへの進展過程

すでに述べたようにS C C 発生の可能性は、絞り比やひずみエネルギー比を用いて評価すると、245 °Cで各DO量によって大きく差が出ることが明らかになっている。

Fig. 5-1 はS45C-AのR材を用いて、245 °CでDO量を変化させた時に実際に得られた各応力ひずみ線図を模式的に示したものである。

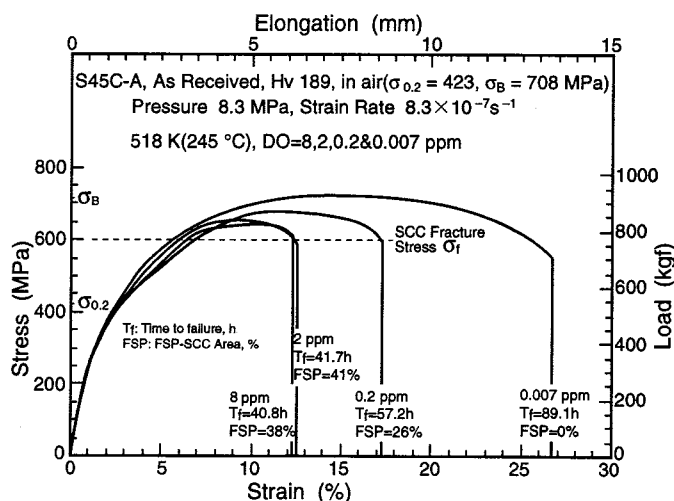


Fig. 5-1 Stress-Strain curves as a function of dissolved oxygen content

図には各DO量毎のTfとその破断面から得られたFSP 破面率をFSP 値(%)として示している。図から8 および2 ppm は、Tf とFSP 破面率がほぼ同じであり0.2 ppm ではTf が少し長くなり、FSP 値も小さくなっている。0.007 ppm ではTf は長く8 および2 ppm の2倍以上であり、FSP 値は0 である。これはFig.2-12(a)の試験温度245 °Cのものとはほぼ同じ傾向を示し、SCCの発生とNo SCCが顕著にあらわれている。

Fig. 5-2 (a)および(b)にS45C-AのR材で、245 °C、0.2 ppm の破面のSEM 写真を示す。このDO量ではFSP 破面が周辺部に明瞭に認められる。

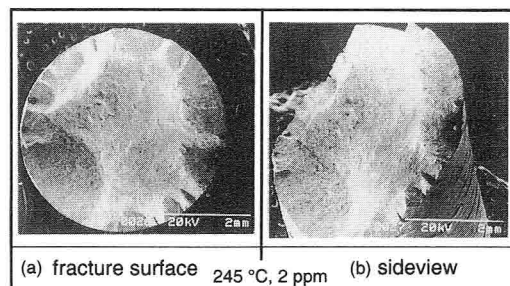


Fig. 5-2 The fracture surface of S45C-A specimen tested in 0.2 ppm O<sub>2</sub> water at 245 °C

このようにSCCが生じる条件でのインターラプト試験は、Fig. 5-1 に示す8 ppm の40.8時間で破断した応力ひずみ線図を基本とし、同じ条件で破断までの時間のひずみ量を9 段階にわけて各ひずみ毎に試験をインターラプトして行った。そのインターラプトした時のひずみと時間を

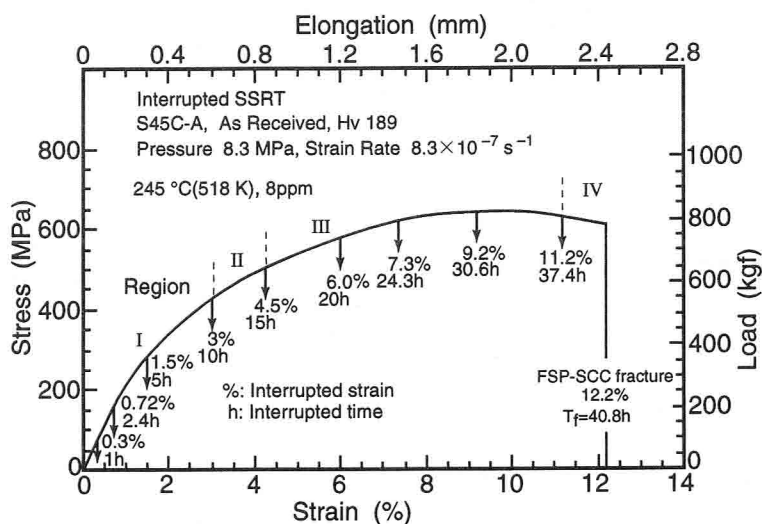


Fig. 5-3 Interrupted SSRT results

Fig. 5-3 に下向きの矢印で示した。またインターラプトしたひずみの範囲を

Region I からRegionIVまで

区分した (5.3.2で詳述)。すなわち、ひずみを試験開始の0%から約3%までをRegion I、約4.5%までをII、約11.2%までをIIIおよびその後の破断までをRegionIVとした。

このインターラプト試験においては、245 °C一定条件でサート試験を行ったのであるが、オートクレーブを室温から245 °Cまで温度上昇させる約2時間と、24

5 °Cで中止して100 °C以下に下げる時間約3時間はいずれのインターラプト試験においても共通しており、この時間内に発生した現象も含まれている。

以下得られた結果について述べる。

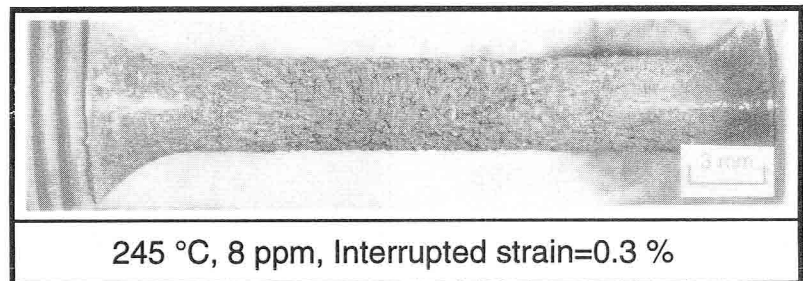
Fig. 5-3 図中に示したひずみ約0.3 % , 1 h後のインターラプト試験( 応力約78 MPa)で、すでに試験片表面にピットが生じていた。その試験後の試験片の外観マクロ写真をFig. 5-4 に、さらにSEM 写真をFig. 5-5 (a)および(b)に示す。

Fig. 5-5 の図(a)は試験片中央部で、皮膜がついたままのもので、表面に突出したさびこぶが表面全体に分散してみられる。

図(b)はさびこぶを拡大したもので、突出したさびこぶが開口しているのがみられる。

またこのさびこぶは、ほぼ円形状で引張方向や圧延方向にはあまり関係がみられない。

Fig. 5-6 (a)および(b)は、そのさびこぶを除錆液で取除いたあとのSEM 写真で、図(a)で試験片内部にまで溶解したピットが試験片全体に点在していることが認めらる。また図(b)はピットを拡大したもの



245 °C, 8 ppm, Interrupted strain=0.3 %

Fig. 5-4 Macrostructure of interrupted specimen

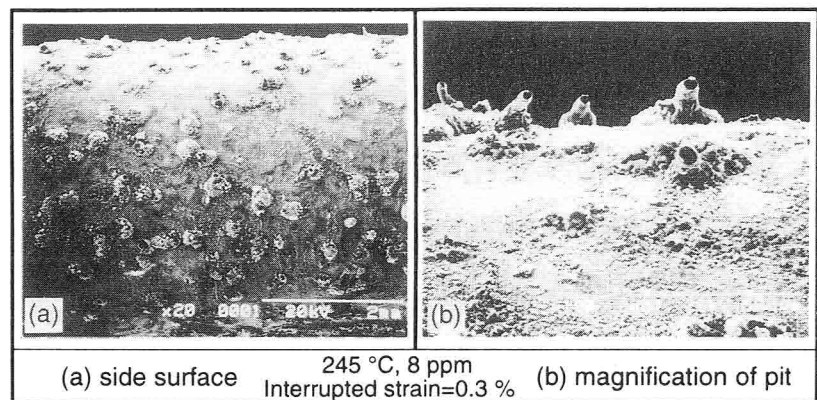


Fig. 5-5 SEM views of interrupted specimen

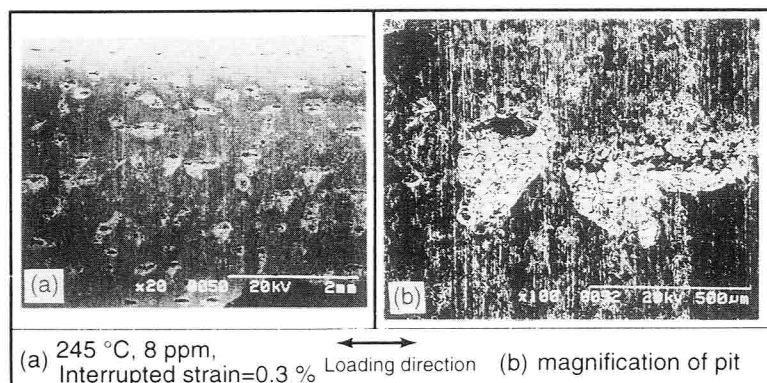


Fig. 5-6 SEM views of interrupted specimen after descaling

で、明らかにくぼんでいることがわかる。またこのピットは負荷応力に平行に、やや圧延方向に偏平な形となって形成している。このピットの発生は、ひずみ約0.72%、2.4 h後およびひずみ約1.5%、5 h後のインターラプト試験でもほぼ同様にみられた。そしてひずみ約1.5%までのピット底には明瞭なクラックはみられなかった。その後試験時間の経過と共に引張応力が増加し、ピットの底部にピットを起点にした小さなクラックが、引張方向に直角に発生しているものがみられるようになった。

Fig. 5-7 (a)および(b)にひずみ約3%、10h後の試験片中央部の除錆後のSEM写真を示す。図(a)は個々のピットから小さなクラックが発生し、やや成長しているのがみられる。

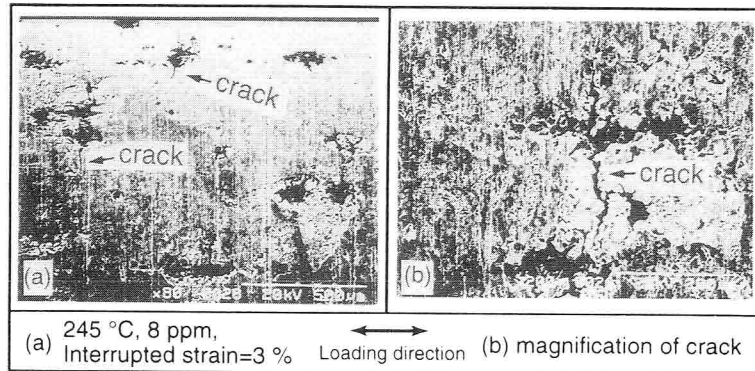


Fig. 5-7 SEM views of interrupted specimen after descaling

図(b)はその拡大図を示す。クラックは引張方向にほぼ直角に、ピットの外へ進んでいるのがわかる。また伸びの比較的少ない部分にあたる試験片の平行部のつけ根部分ではピット内に小さなクラックがみられた。

このようなクラックは、引張応力が増加していくことによりピットが切欠きとなり発生、成長したものと考えられる。この時の引張応力は、図から約430MPaであった。

Fig. 5-8 (a)、(b)および(c)は200 °C、8 ppmの条件で得られた、ピットの断面および表面を観察したものである。

図(a)は試験片を切断したマクロ断面で、縞状のパーライト組織がみられる。ピットから発生した

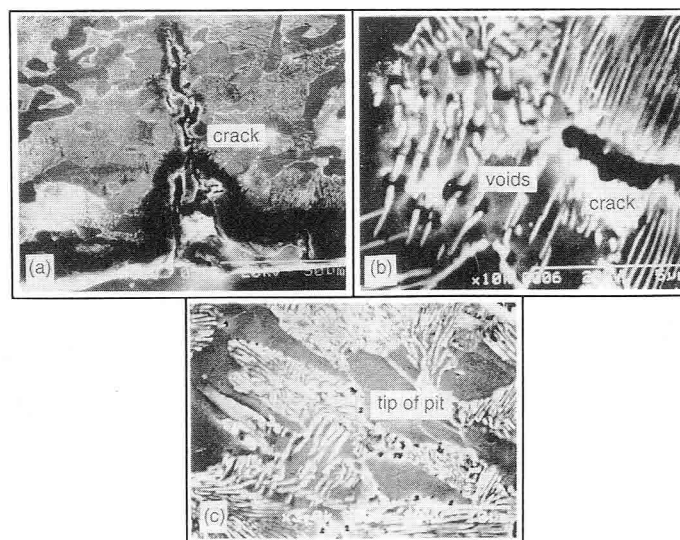


Fig. 5-8 Voids and microcrack in the pit

クラックはフェライトおよびパーライトを区別なく進展しており、粒内割れを示している。図(b)はピット先端の極めて小さいマイクロクラックのさらに先端の組織を示している。この組織（パーライト）の細長い白いものはセメンタイトである。

マイクロクラックの先端に発生している小さいボイド（黒い丸いもの）は明らかにセメンタイトの下に形成している。そしてボイドの形成によりセメンタイトに破断が発生している。また図(c)はピットの先端の状況である。この先端にはマイクロボイドが多数発生している。このボイドもフェライト-パーライト粒界またはパーライト内のフェライト-セメンタイト境界に発生していた。

これらの結果よりみて、ピットの発生の始点はフェライト-パーライト粒界およびパーライト内のフェライト-セメンタイト境界のようであることがいえる。また図(c)よりみてパーライト内にピットが先に選択成長し、その後セメンタイトにクラックが発生するようであることがわかった。

### 5.3.2 クラックの伝播と破断

Fig. 5-9 (a)はインターラプト試験でひずみ約4.5 %、15h 後のもので、これらピットを起点にした個々のクラックが引張応力の増加と共にピットの外にまで大きく伝播している。

図(b)は破断前のひずみ約11.2 %、37.4hのもので、試験片側面上で隣接するクラックがシャープな先端を持ち互いに進展し、連結しながら伝播している。また断面の深さ方向にも進展していた。このようにクラックの連結が、試験片外周上でいくつも作ることになる。

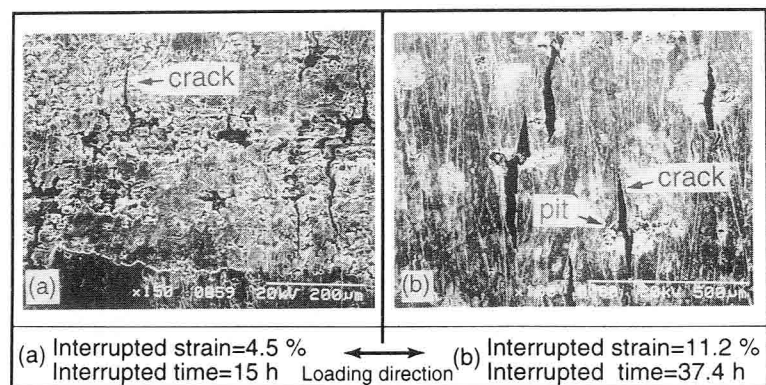


Fig. 5-9 SEM views of interrupted specimen after descaling tested in 8 ppm O<sub>2</sub> water at 245 °C

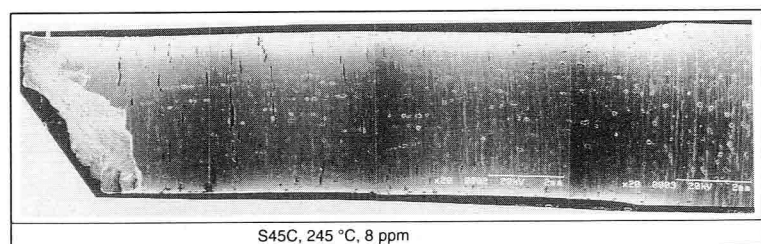


Fig. 5-10 The fractured side surface of S45C specimen tested in 8 ppm O<sub>2</sub> water at 245 °C

この連結したクラックが成長した結果、試験片の残る断面積が次第に小さくなり、遂に破断するものと考えられる。

Fig. 5-10は破断後の試験片表面のSEM 写真であるが、クラックの分布は試験片中央部で大きく伸びたものが多く認められ、引張り伸びにより開口してクラックとなったものと考えられる。図中の小さなクラックは、これらの出発点と考えられる。そして試験片破断面の外周のFSP 破面は、この発生したクラックの断面であり、このクラックが起点となりFSP が形成されてTGSCC を起こしたのと考えられる。

それらの状況をFig. 5-11に示す。図(a)に示す破断面は、連結したクラックの軌跡によって破断した破面である。図(b)は破面を斜め上正面からみたもので左右、上下に水平棚のようなFSP が試験片外周部で見られる。図(c)は図(b)の左側でのクラックを拡大したもので、FSP が試験片の深さ方向に進行しているのがわかる。図(d)は図(b)の下部先端をみたものであるが、ここにも大きなFSP がみられる。またその発生端であるピットの痕跡が矢印のようにC部にみられる。図(e)はC部の拡大で、試験片の表面からみればピットであり、これからクラックが進展したのと考えられる。このようにクラックには、ピットから進展した痕跡が各所でみられた。図(f)は破面中央部の延性破断部のSEM 写真であるが、伸長形ディンプル破面を示していた。これらの図からクラックの先端をつないだ残りの最小断面で最後に急速な引張剪断破壊に至ったことが理解できる。

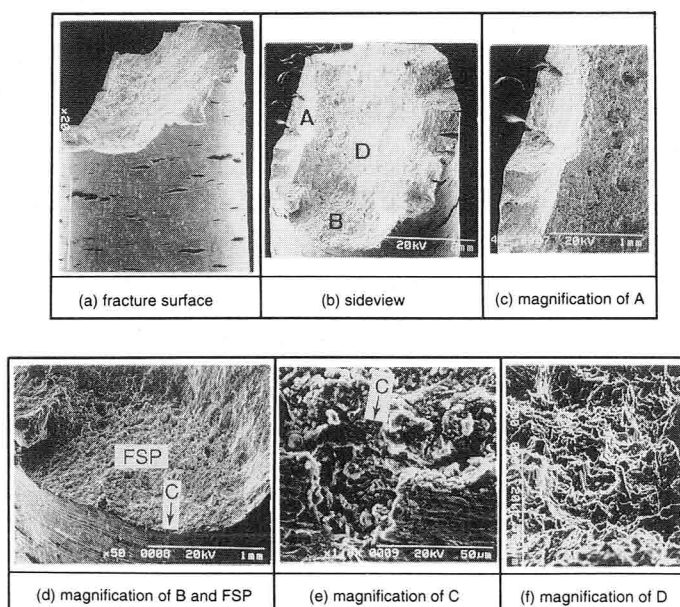


Fig.5-11 The fracture surface of S45C-A specimen tested in 8 ppm O<sub>2</sub> water at 245 °C

Table 5-2 Interrupted test in 8ppm O<sub>2</sub> water at 245 °C

Region	I			II	III	IV
Time after testing (h)	1	2.4	5	10	15~37	40.8
Strain (%)	0.3	0.72	1.5	3	4.5~11.2	12.2
Stress (MPa)	78	160	280	430	500~	600
Surface condition	onset of pits	increase of pits		onset of microcrack inside and outside a pit	propagation of crack	growth and fracture of crack

以上のFSP-SCC について、245 °C, D O 8 ppm の観察結果からピットの発生から破断に至るまでの過程を、要約すると

Table 5-2 が得られる。

すなわち試験開始後1時間（低い応力下）程度の短時間で、皮膜の下にピットが発生し始め(Region Iの開始)、その後5時間程度（応力は降伏点以下）までの間はピットが多数発生してくる(Region I)。

その後応力とひずみが時間とともに増加し、試験開始後10時間程度で引張応力は、降伏点(室温で得られた値=423MPa)近傍の約430MPaに達し、塑性ひずみの増加と共にピットの底からマイクロクラックが発生し始める(Region IIの開始)。そして発生したクラックに応力が分散し伸長するが、次第に特定のマイクロクラックに応力集中が起こりそのマイクロクラックが成長し(Region III)、これらが成長と共に合体を行い大きくなり遂に破断に至るのである(Region IV)。

Fig. 5-12はTable 5-2 で得られたピットやクラックの進展過程を、試験片の断面と表面からみたときの模式図で示したものである。

ここでの Region I の 初期に、すでにピット上の皮膜に突起がみ

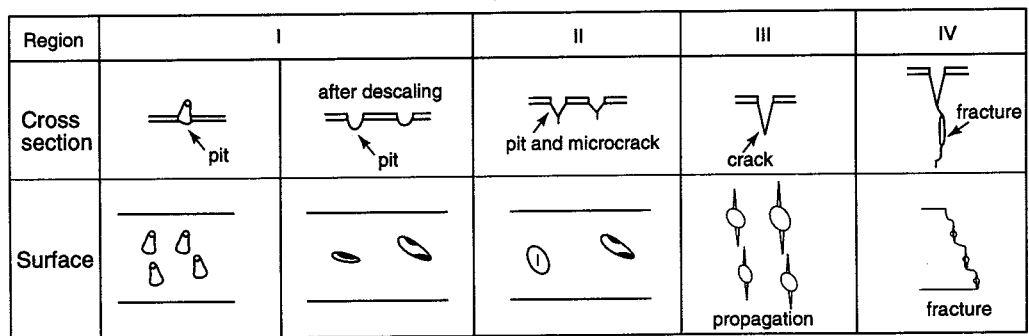


Fig. 5-12 Schematic diagram of TGSCC mechanism

らみて表面皮膜生成と、皮膜破壊開始が起こって新たなピットの発生と成長が進行するものと考えられる。またこの条件での9種のインターラプト試験片の外観は、破断した試験片を含めて赤褐色を呈していた。

これは水中では何らかの酸化皮膜に覆われ、同時にひずみで破壊されていくことを示している。これについては次節で述べる。

## 5.4 SCCにおよぼす生成酸化皮膜の影響

つぎにSCCの発生しない試験温度245 °CでDO量が0.007 ppmでのインターラプト試験を行いピットやクラックの発生の有無およびその酸化皮膜の検討を行った。インターラプト試験のひずみと時間をFig. 5-13に下向き

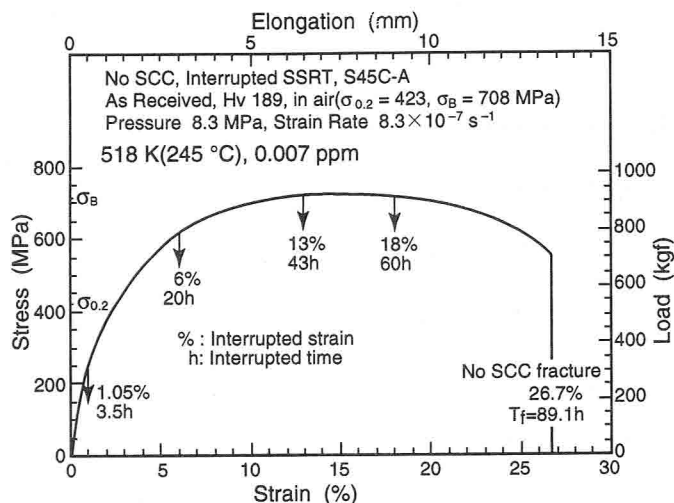


Fig. 5-13 Interrupted SSRT results of S45C-A

の矢印で示した。図はSCCなしで破断した $T_f=89.1$  hを基に、その途中の4種のひずみ(時間)で試験をインターラプトし、試験片を取出し皮膜生成とピットやクラックの発生および表面皮膜生成状態をSEM観察した。

Fig. 5-14(a)および(b)はひずみ約1.05 %, 3.5 h後のSEM写真を示す。図(a)は試験片を取出したままの状態のもので皮膜は試験片を完全に覆ってはいなく、一部素地がみられる。また図(b)は皮膜除去後のもので試験片に発生したピットが試験片全体に点在しているのが認められる。

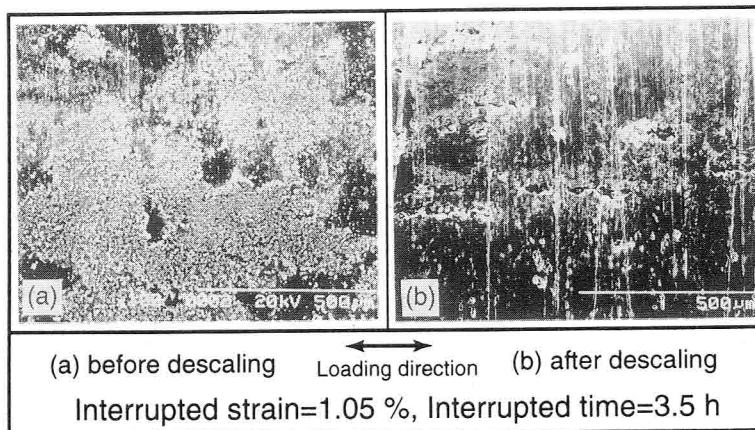


Fig. 5-14 SEM views of S45C-A interrupted specimen tested in 0.007 ppm O<sub>2</sub> water at 245 °C

またこのピットは荷重方向に平行に扁平な形となっている。

Fig. 5-15(a), (b)および(c)はインターラプト試験のひずみ約6 %, 20h 後、ひずみ約13%, 43h 後およびひずみ約18%, 60h 後の試験片を取出したままと、皮膜除去後の状態のSEM写真を示す。

図(a)のひずみ約6 %では、Fig. 5-13から引張応力が約610 MPaと $\sigma_{0.2}$ を越えていて皮膜に細い割れ状のものがみられる。皮膜を除いた試験片ではピットが認



められた。しかしその量は5.3.1 項で述べた8 ppm のものに比して少なく、クラックは全くみられない。

図(b)は図(a)より更に20時間経過し、約13% の大きなひずみを受けたもので、皮膜の割れは開口しているのが明瞭にみられる。しかし皮膜除去した試験片上には浅いピットがみられるものの、引張応力が引張強さ $\sigma_B$  を越えているにもかかわらずピット内外や試験片表面にクラックは全くみられない。

図(c)はひずみ約18 %もので図(b)のそれに比べてさらに皮膜が、筋状に大きく割れているのが認められる。同時に皮膜除去した試験片の表面にはピットとその近傍にわずかにクラックがみられる。しかし、このクラックは前述のDO量8 ppm のようにピット内からのみ発生したものではなく表面の筋状の跡(きず) および一部のピットから発生しているようであった。前述のDO量8ppmのインターラプト試験の結果と比較すると、ピットの発生が全体的に少なく、その発生も長時間側に移行しているのは

DO量が少なく酸化が遅いことと、保護性のある酸化皮膜に覆われているためではないかと考えられた。またこの条件での4 種のインターラプト試験片の外観は、破断した試験片を含めて8 ppm の場合の赤褐色と異なりすべて黒色を呈していた。これは試験片に生成した酸化皮膜が8 ppm と0.007 ppm では異なることを示唆している。

Fig. 5-16(a)にNo SCC

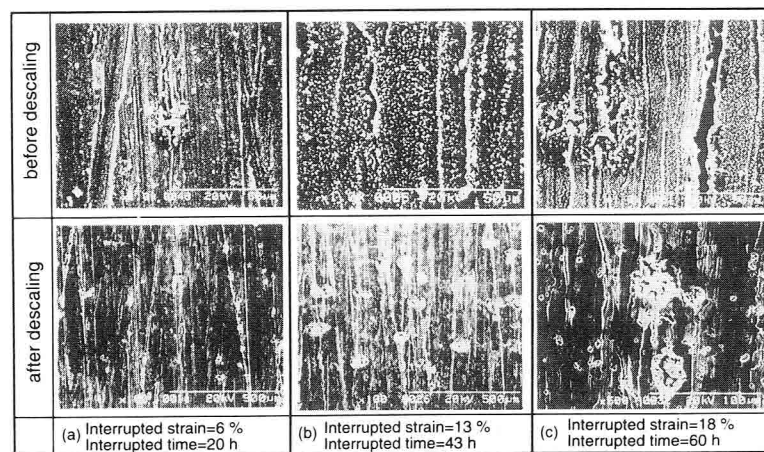


Fig. 5-15 SEM views of S45C-A interrupted specimen tested in 0.007 ppm O<sub>2</sub> water at 245 °C

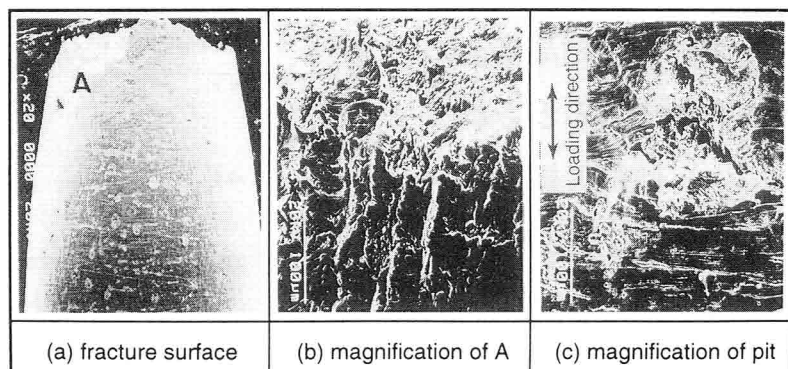


Fig. 5-16 The fracture surface of S45C-A specimen tested in 0.007 ppm O<sub>2</sub> water at 245 °C

で破断した試験片の表面を示す。破断のスタート部を図(b)に、また図(c)には破断面近傍のピットを示す。このピットは大きなひずみで引張応力方向（上下方向）にやや伸ばされて、やや開口しているのみでクラックとして進展したものではないと考えられた。すなわち破断はピットを起点としたものではなく、通常の引張試験における引張剪断破断をしたものと思われた。

#### 5.4.1 生成酸化皮膜の同定

本研究の結果、すでに述べたようにピットの形成、クラックの形成と進展およびFSP 破面の形成にはDO量との関係で試験片表面の皮膜が、極めて重要な役割を果たしていることが考えられた。このため本項では表面皮膜の特性を検討した。

酸化皮膜の同定は、X線回折法を用いて検討した。同定は、試験片と同じオートクレーブ中につるした同一組成の板状試験片を用いて行った。従来の $2\theta$ 法他に、特に薄膜試料を分析対象とした薄膜X線回折法をも用いた。これは薄膜へ低角度でX線を入射させ、みかけ上の膜厚を厚くして回折X線を増加させる方法で、極表面層の結晶構造の解析に有効であるとされている<sup>50)</sup>。特性X線Cu K $\alpha$ を用い、管電圧は30 kv, 管電流は100 mAとした。

Fig. 5-17(a)および(b)はS C Cの発生する245 °C, 8 ppm

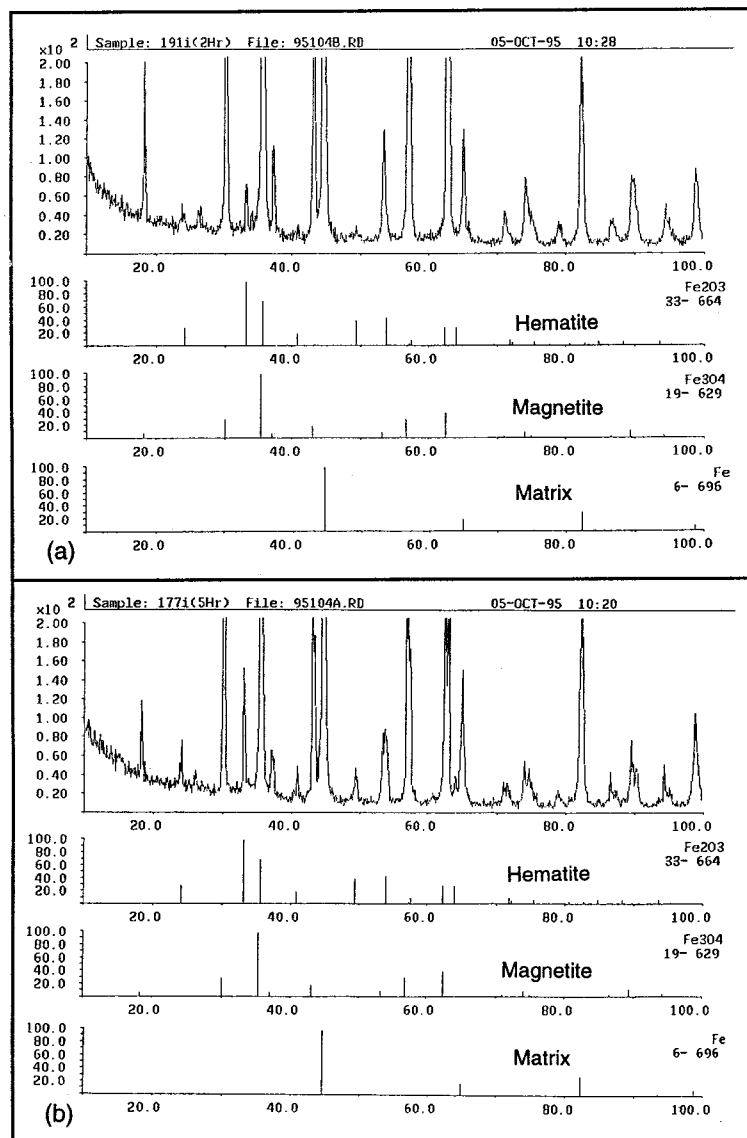


Fig. 5-17 Example of X-ray diffraction analysis tested in 8 ppm O<sub>2</sub> water at 245 °C

の環境条件でインターラプト試験を行った板状試料を $2\theta$ 法でX線回折した結果を示す。図(a)はFig. 5-3 中のひずみ約0.72 %, 2.4 h後で、図(b)はひずみ約1.5 %, 5 h 後の測定結果を示す。両図ともマトリックス(Matrix, Fe, 基地)、マグネタイト(Magnetite,  $Fe_3O_4$ , 以下Mと呼ぶ) およびヘマタイト(Hematite,  $Fe_2O_3$ , 以下Hと呼ぶ) が検出されている。時間が長く、ひずみが大きい図(b)は図(a)に比べてHのカウントのピークが50と高く、反対にMのピークは低くなっている。これは酸化皮膜の成長過程の時間的な差とも考えられる。一方図(a)のMのピークが高くなった理由は試料表面の赤褐色の皮膜が一部剥離し欠落しており、その表面がM皮膜と思われる黒色を呈していたことにもよると思われた。

Fig. 5-18はS C Cの発生しない245 °C, 0.007 ppmの環境条件でインターラプト試験を行った板状試料を $2\theta$ 法でX線回折した結果を示す。Fig. 5-13中のひずみ約1.05 %, 3.5 h後の試料での測定結果を示す。図から皮膜はMのみが検出されている。これはDO量がほぼ完全脱気状態の0.007 ppm

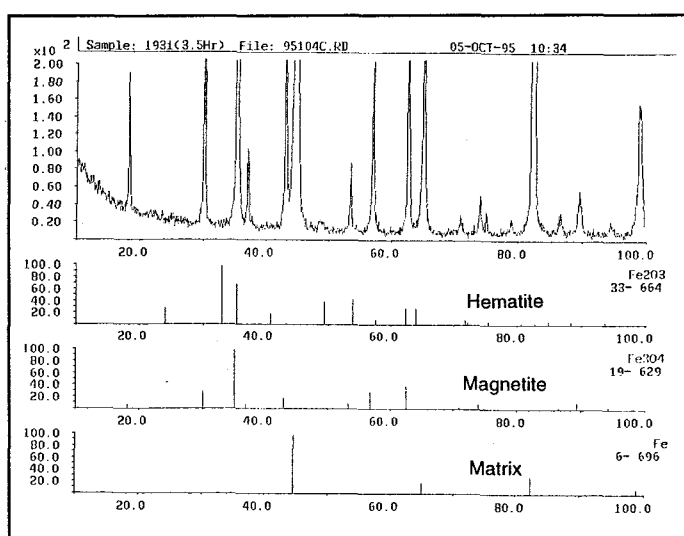


Fig. 5-18 Example of X-ray diffraction analysis tested in 0.007 ppm  $O_2$  water at 245 °C

で酸素の供給が少ないためほぼMのみが生成したものと考えられる。

これらのことより、この環境条件では酸化皮膜はほぼMのみが生成していることがわかった。

Fig. 5-19(a)および(b)はS45C, R材で試験温度245 °C, 2 ppmの環境条件下で板状試料に生成した酸化皮膜を薄膜X線回折法を用いて同定した結果を示す。これらの図はX線の試料への入射角を、それぞれ0.3 度と0.5 度の低角度で入射させたもので、角度に対する強度(Counts)をピークで示したものである。

図(a)はX線を0.3 度で入射させることにより極表面層の強度を高くしたものであり、図(b)は0.5 度のもので0.3 度に比して入射角を高くすることにより、マト

リックスの強度を高くしたものである。各図には酸化物層の強度比(I/I<sub>0</sub>)が示されている。この比を比較することにより表面側の酸化物層を特定することができる。すなわち図(a)では強度比100でHが検出され、図(b)では強度比100でマトリックスが検出されたことにより表面酸化層はHであり、その直下の第2層はMであることがわかる。これはマトリックスを基準にしてみると外層はHで、内層はMとなる。

このようにして得られた結果を、各環境条件によりまとめたものを

Table 5-3 に示す。表中の白丸はNo SCC、

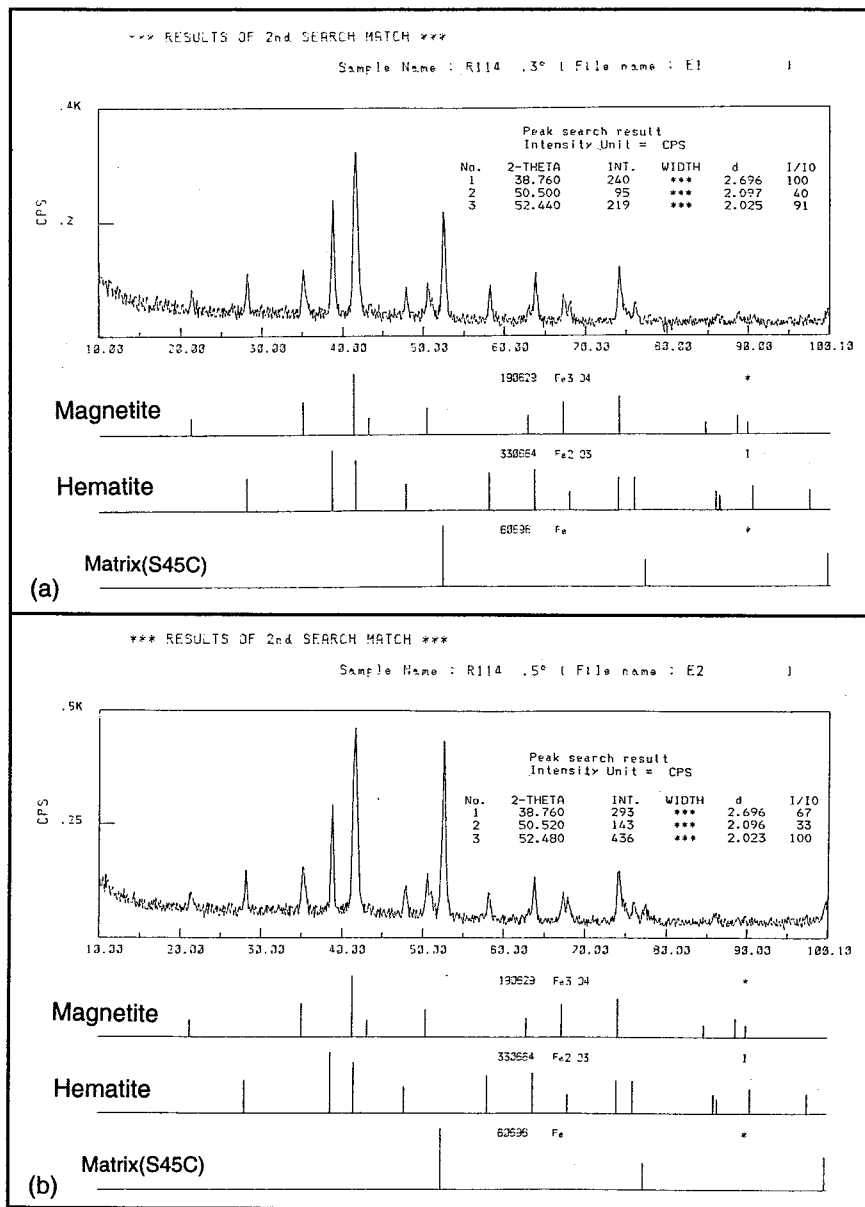


Fig.5-19 Example of X-ray diffraction analysis

Table 5-3 Results of X-ray diffraction analysis and TGSCC fracture for the specimens after SSRT test

Temp. ppm	100°C (373K)	150°C (423K)	200°C (473K)	245°C (518K)	288°C (561K)
8	○*	○*	●*	● M, H	● M, H
2	○×	○*	● M, FeO(OH)	● M, H	● M
0.2	○×	○ M	●*	○, ● M, H	○ M, H
0.007	○*	○ M	○ M	○ M	○ M

○: No SCC ●: TG SCC ×: Not detected \*: No analysis M: Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> H: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

黒丸はSCCが発生したものであったことを示し、×印は酸化皮膜が検出されなかったこと、\*印は未検討を示す。またHはヘマタイト、Mはマグネタイトが同定されたことを示す。表よりDO量が0.007 ppmで全てNo SCCであったものでは150℃以上で全てM1層のみが観察されている。また表中のFeO(OH)は脱水によりヘマタイトになる生成物である<sup>51), 52)</sup>。

一般にMはFeとの密着性が良く、伸びやすいため保護皮膜として有効であるとされており<sup>11), 13), 14), 33)</sup>このため0.007 ppmではピットの発生が抑えられたものと考えられる。

これに対してDO量がこれより多くFSPを発生した(黒丸)試験片ではMとHが多くみられた。この内Hは一般にFeとの密着性が悪く延性も低いいため割れ易い特性を示すといわれている<sup>51), 52)</sup>。したがってこの生成によって、皮膜の割れが容易となりピットの形成が促進されたものと考えられる。また同様にクラックの先端の進展も容易となったものと考えられる。しかしFSP-SCCの発生している試験片の内面にはMも形成していることがわかる。

このことからつぎに、形成しているMとHの厚みについて低角度入射X線により検討した。すなわちMとHの相対的な厚み比を検討した。

Fig. 5-20は245℃における2層皮膜でのH/Mの強度比を入射角を変えて示したものである。図中の白丸はNo SCCのDO量0.2ppmのものであり、黒丸はSCCの発生した2および0.2ppmの値である。この結果からわかるようにこの比が顕著に高くなっているものにFSP-SCCの発生がみられている。すなわちFSP-SCCの発生する試験片でMとHの2層構造のものでは、相対厚さがMに比してHの方が厚いことが示唆された。ここで同一のDO量0.2ppmにおい

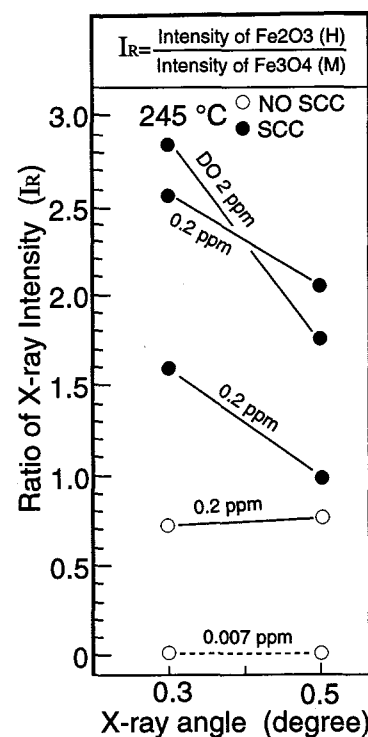


Fig. 5-20 Relation between ratio of X-ray intensity from two oxide layers and X-ray injection angle for the specimen tested in 245℃

てSCC の発生とNo SCCになったのはD O量が低いために、この境界付近にありNo SCCもみられたものと推察される。このような結果については最近浦山、国谷らにより同様なことが認められている<sup>53)</sup>。

## 5.5 結言

本章ではサート試験中にインターラプトを行い試験片のSCC発生状態を検討した。サート試験はSCCの発生が例えば、応力ひずみ線図で示されたカーブのどこで起こっているのか、また皮膜生成、ピットの発生、クラック進展がどの時点から発生するのかなどは装置の関係から判定ができない。しかしこれらのことを明らかにすることが炭素鋼のFSP-SCCの究明に重要であることがわかった。

このためインターラプト試験を行って、試験片にあらわれる状況変化を時間の経過とともに調べSCC発生メカニズムの解明を試みた。

本章で得られた結果を要約すると以下ようになる。

(1) S45C材のサート試験中におけるインターラプトを行ったが、これにより試験片表面の変化挙動、すなわちピットおよびクラックの発生と成長、クラックの合体成長などの挙動が引張り時間およびひずみ量との関係で明らかになった。また試料の表面をX線回折することにより、表面に形成した皮膜の組成を必ずしも十分ではなかったが、かなり明らかにすることができた。

(2) インターラプト試験は、破断までの時間がD O量によりもっとも異なる245℃の場合について主に行った。D O量8ppmにおけるインターラプト試験の結果によれば、ひずみが約0.3%においてすでに試験片表面に盛上がった皮膜が多数分散して存在していた。そしてそれを除去するとすでにその下にはピットが存在していることがわかった。

さらにひずみが約1.5%になるとピットの数も増え、またその成長拡大が進行しているのがみられた。さらにひずみが増大し約3.0%に達すると、一部のピット底部にマイクロクラックの発生がみられた。この割れ方向は応力に垂直方向で粒内、粒界に関係なく成長していた。この成長が破面的にはFSPの形態を示した。そしてさらにひずみが大きくなると、ひずみ量の増大に従ってクラックが大きく進展し、いくつかのクラックが結合しあい破断に至る大きなクラックに成長した。そ

して遂にある一定値以上の面積のクラックが外周部に形成すると急速破断が起こることになる。

(3) 以上のように、D O量の大きい場合の試験片のFSP は、ピットを起点としてマイクロクラックが発生し成長する過程でTGSCC として形成していくことがわかった。したがって試験片のピットの発生場所でそれがクラックに変化し、成長した場合はその破面はFSP となる。

(4) ピットの発生起点は、フェライトとパーライト境界またはパーライト内のフェライト、セメントイト間に発生することが多かった。これに対してピットの成長は特に組織の選択性はみられなかった。しかし負荷応力方向にやや広がる傾向がみられた。

(5) D O量が0.007 ppm と極めて低い場合は、ピットの発生が少なかった。さらに8 ppm の場合に比して、さらに大きなひずみが負荷されてもピットにマイクロクラックの発生がみられなかった。このことが、0.007 ppm のように低いD O量においてはFSP 破面が発生しない理由と考えられた。

(6) D O量によって試験片表面に形成する酸化皮膜の形成状態が異なることがわかった。D O量が0.007 ppm と低い試験片では、温度が高くなってもマグネタイトのみが表面に形成した。またインターラプト試験によりひずみが約1.0 % で、すでにマグネタイトの酸化皮膜が生成していた。このマグネタイトのみの形成により試験片にクラックも発生しにくいものと考えられた。

(7) D O量が0.2ppm以上で試験温度が245 °Cの場合は、マグネタイトと同時にヘマタイトの酸化皮膜が形成することがわかった。このような2層構造の皮膜を形成した試験片では、皮膜を通して表面にピットが形成するものと考えられた。そしてこのピットの形成を経てクラックの進展へとつながっていくものと考えられた。しかしその詳細については本研究では明確にできなかった。また低角度X線回折によりヘマタイトとマグネタイトの厚さの比を推定した結果では、この比の大きい場合、すなわちヘマタイトの皮膜が厚いとS C Cの発生が顕著であることが推察できた。

## 第6章 総括

本研究は原子炉用機器の高温高圧純水中において、機械構造用炭素鋼S45Cおよびその溶接部に発生の可能性のあるファンシェーブト型応力腐食割れ (FSP-SCC) の現象について、サート試験法を用いて検討した。このSCC感受性におよぼす試験諸因子の影響を調べ、その感受性の評価方法を検討した。またその溶接部については再現熱処理によるHAZ組織の検討と、実溶接継手の試験を行いこの感受性を調べた。またサート試験中においてインターラプトを行い、SCCの発生、伝播プロセスについて検討した。

本研究で得られた主な結果を以下に総括した。

第1章では、この研究の歴史的背景、沸騰水型原子炉における炭素鋼の応力腐食割れおよびその現象の問題点を従来の文献などを中心に考察し、本研究の必要性とその目的について述べた。

第2章では、機械構造用炭素鋼S45Cの素材を用いて、高温高圧純水中における応力腐食割れ挙動におよぼす表面あらさ、およびひずみ速度の影響について検討した。また荷重伸び線図におよぼす試験温度と溶存酸素量の影響を調べた。

得られた結果を要約するとつぎのようになる。

(1) 本研究の環境条件においては、試験片の表面仕上げ状態の変化は破断までの時間(Tf)に大きな差を示さなかった。

(2) SCC感受性におよぼすひずみ速度の影響に関しては、本研究の腐食環境条件にあってもひずみ速度が速くなると共に感受性は低下することがわかった。

(3) 試験温度と溶存酸素量の組合せによる実験では、破断までの時間に長短がありDO量が多く短時間で破断したのものにはTGSCCの発生がみられた。そして破断面周辺にはFSP-SCC破面がみられた。

(4) 溶存酸素量をほぼ完全脱気状態(0.007ppm)にすればFSP-SCCは全くみられなくなった。またDO量が多くなるとFSP-SCCが200℃以上で発生することがわかった。そしてそのFSP-SCC発生量はDO量が8ppmでは288℃で最大であったが300℃においても比較的多く発生した。このFSP-SCCの発生の程度は荷重伸び線



図での  $T_f$ 、伸びおよび絞りによっても推察されることが示唆された。

(5) 最大引張応力  $\sigma_B$  は DO 量の差によっても大きな差はみられなかった。このことから  $\sigma_B$  を用いて FSP-SCC 感受性を評価するのは困難だと考えられた。

(6) 試験後の試験片表面にみられたピットとクラックの数は、試験温度の上昇と共に、その数は次第に少なくなることがわかった。

第 3 章では、第 2 章の実験結果を基にして、炭素鋼の高温水中での SCC 感受性の評価法を検討した。その結果 SCC 感受性の評価をその破面率だけでなく、サート試験で得られた各種機械的測定値を、同じ高温水中の環境条件で求められた SCC の発生しない機械的特性値を基にした評価法で、評価できることを確認してこの方法を提案した。

得られた結果を要約するとつぎのようになる。

(1) SEM 観察により SCC 破面を確認できない場合でも、伸び比(破断までの時間比)、絞り比およびひずみエネルギー比を用いると評価が可能であることがわかった。

以上のことから試験温度を 245 °C とし、DO 量 0.007 ppm を基準にし 8、2 および 0.2 ppm を選択し、上記のいずれかの比を求めればその材料の SCC 感受性を評価することが可能である。

(2) 試験温度と SCC 破面率の関係は、相関性が余りみられず特に 150 °C 以下では破面率はいずれも 0 % であった。また 288 °C あるいはそれ以上では、いずれの DO 量でも破面率は減少する傾向がみられた。

(3) 得られた結果をもとに環境因子と SCC 感受性の等 FSP-SCC 線図を作成し、SCC の発生領域を明確にした。そして従来の結果と比較しその差異を明確にした。

第 4 章では、溶接継手を想定し、各種熱処理により金属組織を変化させ、その組織の SCC 感受性を検討した。また C (炭素) 量を変化させた場合の SCC 感受性の影響について検討した。

得られた結果を要約するとつぎのようになる。

(1) S45Cの焼なまし材の破断までの時間は、硬さが軟化したため受入材に比べて長くなった。しかしSCC感受性の傾向は受入材とほぼ同じ傾向を示した。

(2) 焼なまし材の $\sigma_B$ は受入材に比べて、各試験温度において低下した。しかし温度に対する変化傾向は受入材とほぼ同じであった。

(3) SCC感受性を焼なまし材について絞り比やひずみエネルギー比で整理すると、その傾向は受入材と余り大きく変わらなかった。また焼入材についても245℃においてSCCの発生が確認された。しかし焼入材は硬化度が高いため破断までの時間は短い、一般にTGSCCの破面率は低いことがわかった。

(4) C量の少ないSS400の受入材でもSCCの発生が確認された。しかし288℃になると感受性が極めて低くなり、明らかにS45Cより感受性は低いことがわかった。これは前章までの結果より判断して、C量の低下によるパーライト量の減少によると思われる。

また、上記で得られた知見を基に、実溶接継手から平行およびR付サート試験片を作製し、溶接継手の各部位におけるSCC感受性を調べた。

得られた結果を要約するとつぎのようになる。

(5) 溶接部を含む平行サート試験片では、溶接部以外の母材で破断し、試験片全体の伸びも少なく破断までの時間は短くなった。このことから溶接継手部では母材で破断が起こることがわかった。

(6) 245℃、8ppmにおいて溶接部各位置でのSCC感受性をR付試験片により検討した結果、C量の少ない溶接金属部にもわずかにFSPの発生が確認された。

第5章では、S45C素材を使用して、サート試験によるSCCの発生および進展過程を、インターラプト試験により検討した。試験片表面に発生するピットからマイクロクラックの形成、さらにマクロクラックへの進展状況を時間の経過とともに調べ、進展過程を観察し、クラックの進展と破面との関係を検討した。

さらに試験片表面に形成する生成酸化皮膜とSCC感受性との関連性について調べた。酸化皮膜の同定には各種のX線回折法を利用した。

得られた結果を要約するとつぎのようになる。

(1) SCC感受性の差が明確になる245℃、DO量8ppmの条件でインターラプ

ト試験を行い、ピットの発生からマイクロクラックへの進展、個々のクラックの成長と伝播、そして合体し破断に至るプロセスを明らかにした。

(2) ピットの発生と拡大は、負荷方向に関係せず、むしろ圧延方向に形成する傾向がみられた。また組織観察の結果では、ピットの発生はフェライトとパーライトの粒界またはパーライト内のフェライトとセメンタイト境界においてフェライト側に選択的に発生していた。

(3) 上記のインターラプト試験は、ひずみ量を基準にして検討した。DO量8 ppm ではひずみが約0.3%で、すでに突起状の酸化物と内部ピットが生じ、試験片全体に分布していた。

(4) ミクロクラックはピットを起点として発生する。これは塑性変形によるものと思われる。

(5) 試験片表面の個々のクラックは試験片表面上でつながりながら中心方向にも進展し、ある一定の面積に成長したのち、急速に破断する。この一定の面積になる速さは、材料が同一の時は生成する酸化皮膜に左右されるようであった。

(6) ヘマタイトが外層でマグネタイトが内層の2層皮膜でのSCC感受性は、試験温度により異なり、245℃では、外層/内層の比率が大きいと高いようである。これに対し、DO量の低い0.007 ppm では実験した温度範囲内での皮膜は全てマグネタイトでSCCは全く起こらなかった。

第6章は、以上の研究結果を総括した。

## 謝 辞

本研究は、大阪大学大学院工学研究科博士課程において、大阪大学溶接工学研究所教授松田福久博士の御指導と御教示を賜って遂行し得たものである。

本論文をまとめるにあたり、大阪大学工学部生産加工工学科教授向井喜彦博士、同材料開発工学科教授柴田俊夫博士および同生産加工工学科教授小林紘二郎博士より有益な御教示と御討論をいただいた。

さらに本研究の遂行にあたり、大阪大学溶接工学研究所助教授菊地靖志博士に終始懇切な御討論と御助言をいただいた。また同溶接工学研究所講師黒田敏雄博士はじめ同所の諸先生より御助言と御激励をいただいた。

実験の遂行にあたっては、大阪大学溶接工学研究所技官塔本健次氏をはじめ松田研究室各位の御協力をいただいた。

また本研究を始めるにあたり、大阪大学名誉教授、産業技術短期大学学長佐藤邦彦博士および産業技術短期大学教授山本俊二博士には御高配と御激励を賜った。

また産業技術短期大学構造工学科の諸先生をはじめ同学の教職員の皆様に御協力と御支援をいただいた。

さらに株式会社日立製作所の関係各位には御討論と供試材の提供など御援助をいただいた。

本研究は、以上の方々をはじめ多数の方々のあたたかい御激励と御支援をいただいていたなされたものである。

本論文を終えるにあたり、これらの方々に深甚なる謝意を表します。

## 参考文献

- 1) 安藤: 原子力工業, 24(1988)9, p. 9
- 2) 石原: 防食技術, 39(1990)11, p. 621
- 3) 資源エネルギー庁: 原子力発電関係資料, 平成7年8月
- 4) 下平: 鉄と鋼, 55(1969)7, p. 604
- 5) 小若: 鉄と鋼, 60(1974)3, p. 105
- 6) 明石: 防食技術, 29(1980), p. 142
- 7) 石原: 溶接学会誌, 57(1988), p. 21
- 8) 村田, 向井: 材料と環境: 41(1992), p. 231
- 9) 延: 大阪大学学位論文 昭和63年11月
- 10) 分科会報告: 防食技術, 37(1988), p. 515
- 11) 梅村, 川本: 防食技術, 30(1981), p. 276
- 12) 国谷, 正岡他: 防食技術, 32(1983), p. 264
- 13) 国谷, 菅野他: 防食技術, 32(1983), p. 649
- 14) 石原, 大橋: 防食技術, 37(1988), p. 479
- 15) 大橋, 石原: 材料と環境, 41(1992), p. 224
- 16) M. E. Inding: EPRI, 1979, No. 8
- 17) F. P. Ford: EPRI, 1982, No. 9, NP-2406
- 18) 浦山, 国谷: 腐食防食, '93 講演集, C-201, (1993), p. 305
- 19) J. D. Harson, J. C. Scully: Corrosion, 26(1970), 9, p. 387
- 20) 小寺沢, 志茂: 材料, 27(1978), p. 1158
- 21) 岡田, 細井: 日本金属学会誌, 37(1973), p. 197
- 22) 渡辺, 向井他: 材料, Vol. 27, (1978), No. 320, p. 517
- 23) 向井, 村田: 溶接学会誌, 47(1978), p. 488
- 24) 向井, 村田: 材料, Vol. 29, No. 320, p. 517
- 25) 村田, 向井: 日本金属学会誌, 44(1980), 7, p. 197
- 26) E. H. Phelps and A. W. Loginow: Corrosion, 16(1969), p. 325
- 27) 大谷: 防食技術, 26(1977), p. 655
- 28) J. T. Brown and W. M. Baldwin, Jr.: J. Metals, 6(1954), p. 298

- 29) J. D. Hobson and J. Hewitt: J. Iron Steel Inst., 173(1953), p. 131
- 30) 日本金属学会：金属学会セミナー資料「金属と水素」1974
- 31) 本田, 檜村: 防食技術, 36(1987), p. 267
- 32) 檜村, 本田: 防食技術, 36(1987), p. 643
- 33) 大橋, 本田: 防食技術, 37(1988), p. 198
- 34) GE Study Group Report: April 23, (1975)
- 35) 国谷, 服部: 防食技術, 31(1982), p. 261
- 36) M. Warzer, J. Hennaut, et al: J. Electrochem. Soc., 112(1965), p. 670
- 37) D. Van Rooyen, H. R. Copson et al: Corrosion, 25(1965), p. 194
- 38) T. G. McCord, B. W. Bussert, et al: Mat. Perform., 15(1976), p. 25
- 39) 前川, 香川, 中島: 日本金属学会誌, 31(1967), p. 1213
- 40) 小若著: 「金属の腐食損傷と防食技術」, アグネ, 1983年
- 41) S. Orman: Corrosion Science, 9(1969), p. 849
- 42) R. N. Parkins: 'Theory of Stress Corrosion Cracking in Alloys'  
Edited by J. C. Scully, NATO(1971), p. 449
- 43) Takano: Corrosion, 30(1974), p. 441
- 44) 大橋: 防食技術, 41(1992), p. 224
- 45) J. H. Payer, W. E. Berry et al: ASTM, STP-665, p. 61
- 46) S. Pednekar, T. Mizuno et al: Proc. Int. Sym. Environmental Degradation  
Materials Nuclear Power Systems-Water Reactors, August, 1983, USA
- 47) T. Mizuno, S. Pednekar et al: Corrosion, '82, No. 244 (1982)
- 48) 石原, 大橋: 昭和59年度国立原子力試験研究成果報告集, 第25集, 1985
- 49) D. Weinstein and R. L. Jones: EPRI NP-2406(1982)
- 50) 柴田: 耐火物, 38(1986), p. 686
- 51) 伊藤: 鉄と鋼, 63(1977)2, p. 345
- 52) 三沢: 防食技術, 32(1983), p. 657
- 53) 浦山, 国谷: 腐食防食, '95 講演集, C-111, (1995), p. 291

本論文に関連した発表論文

1. "Stress Corrosion Cracking Susceptibilities of Carbon Steels in High Temperature and High Pressure Water"  
Trans. JWRI, 22-2(1993), 257
2. "Stress Corrosion Cracking Susceptibilities of Carbon Steels in High Temperature and High Pressure Water"  
47th Annual Assembly of IIW, Doc. No. IX-1734-94
3. "高温水中における炭素鋼のFan-Shaped型応力腐食割れ感受性に関する研究" (第1報)  
— S C C感受性におよぼす環境因子の影響—  
高温学会誌 (Vol. 22, No. 5) に掲載予定
4. "高温水中における炭素鋼のFan-Shaped型応力腐食割れ感受性に関する研究" (第2報)  
— 溶接継手部の S C C感受性の検討—  
高温学会誌に投稿中 (1995年12月)