

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 15 日現在

機関番号：13801

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26420011

研究課題名(和文) 微小液滴を用いたその場観察による応力腐食割れ発生機構の解明と寿命評価法の確立

研究課題名(英文) Investigation of nucleation behavior of stress corrosion cracking by in-situ observation with microdroplet technique and its life evaluation

研究代表者

藤井 朋之 (Fujii, Tomoyuki)

静岡大学・工学部・准教授

研究者番号：30377840

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：機械構造物の高経年化に対して、応力、環境、材料の複合因子により生じる応力腐食割れ(SCC)に対する寿命評価技術の構築が急務である。本研究では、これまでに未解明であった結晶粒オーダ一の微視き裂発生挙動について、力学および結晶学的に評価した。SCCき裂挙動について迅速に評価するため、鋭敏化オーステナイト系ステンレス鋼とテトラチオン酸水溶液を用いて、SCCき裂挙動のその場観察を行った。その結果、高い垂直応力が作用しているランダム粒界において粒界型応力腐食割れ(IGSCC)が発生しやすいことが分かった。

研究成果の概要(英文)：Stress corrosion cracking is a degradation phenomenon caused by specific combinations of stress, environment and material, and the technique for its life evaluation should be established. In this study, nucleation behavior of microcracks was investigated from mechanical and crystallographic viewpoints. Constant load tests with in-situ observation were carried out under tetrathionate solution environment using sensitized austenitic stainless steel. As a result, stress corrosion cracks tend to preferentially initiate at the special or random boundary subjected to higher normal stress.

研究分野：材料強度

キーワード：環境強度 応力腐食割れ き裂 結晶粒界

### 1. 研究開始当初の背景

近年、社会インフラの高経年化が問題となっており、経年劣化・損傷評価やその余寿命の高精度な予測方法の構築が求められている。高経年化したライフライン(道路・橋梁・水・電気等)や工場設備(各種産業プラント)の機器・構造物の損傷や破壊事故は、多大な経済的損失を招くとともに、国民の安寧な生活や生命を脅かす。機械・構造物の経年劣化・損傷の原因としては主に疲労や腐食があげられるが、原子力発電プラントや化学プラントのような過酷な環境において使用される材料においては、応力腐食割れ(SCC, Stress corrosion cracking)の寿命評価が最重要課題である。

SCCは、環境、材料、応力の3因子が重畳する特定の条件下で生じる極めて複雑な破壊現象である。SCCの特徴は、次のようにき裂挙動がミクロからマクロに至る階層構造となることである。

- i) 腐食ピット、き裂無し(潜伏期間)
- ii) 結晶粒オーダーの微小き裂発生
- iii) 数百mm程度のき裂の合体・進展
- iv) 巨視的き裂の進展と大きき裂形成

現在のSCC寿命評価は、iv)巨視的き裂に対して、き裂進展速度  $da/dt$  と破壊力学パラメータ(応力拡大係数  $K$ )の関係( $da/dt$ - $K$ 関係、き裂進展速度線図)を用いて行われている。しかしながら、SCC挙動は、i)からiii)微視き裂の発生過程が大部分を占めるため、SCC寿命の高精度予測には、結晶粒オーダーの微小き裂の発生から大きき裂の進展を共に考慮した寿命予測法が必要である。

これまで、実機の寿命評価のために、実機模擬環境下で実機に使われている材料と同等な材料で製作した破壊力学試験片を用いてSCCき裂進展試験が行われている。巨視的き裂については、破壊力学を用いてき裂進展特性や破壊形態について詳細に検討が行われている。一方、き裂発生については、確率論的な取り扱いによりき裂発生特性を評価する試みが行われることが多く、き裂発生挙動については十分な検討がなされていない。

### 2. 研究の目的

これまで確率論的に扱われてきた結晶粒オーダーのSCCき裂発生について、微視き裂発生挙動の検討を、力学的および結晶学的に行うことである。

### 3. 研究の方法

SCCき裂発生試験を迅速に行うため、あらかじめ平均結晶粒径を  $100\mu\text{m}$  程度に調整したオーステナイトステンレス鋼について、熱処理により鋭敏化した。さらに、腐食環境にはテトラチオン酸を用いて実験を実施した。SCC試験前には、あらかじめ、電界放出形走査電子顕微鏡(FESEM)に取り付けられた電子線後方散乱回折(EBSD)装置により結晶方位を測定しておき、SCC試験後のき裂

発生挙動との比較、検討を行った。

#### (1) 微小液滴を用いたSCCき裂発生試験

一つの結晶粒界におけるSCCき裂挙動を観察するため、腐食液を単一粒界に滴下することにより微小液滴中におけるSCC挙動を観察した。図1に製作した試験装置の模式図を示す。

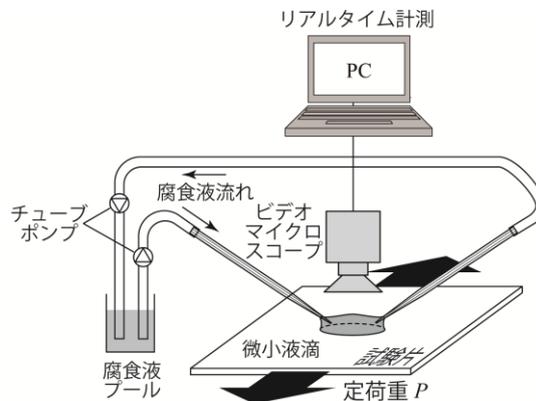


図1 製作したSCC試験機の模式図

本試験装置のキーは微小液滴を形成するための微細キャピラリーであり、 $\phi 1.0\text{mm}$ のガラス管よりガラス細工により $\phi 100\mu\text{m}$ 程度の先端を有する微細キャピラリーを製作した。

4.(1)で実験結果について説明するが、本試験法ではSCCき裂発生が実現できなかった。そこで、次の(2)微小領域におけるSCCき裂発生試験を引き続き実施した。

#### (2) ミリメートルオーダーの微小領域を対象としたSCCき裂発生試験

試験片中央部の $2\text{mm} \times 2\text{mm}$ の範囲をSCC挙動の観察面として、その他の部分はプラスチックコーティングを行うことにより、SCCき裂挙動の観察を行った。図2に作製したSCC試験機の外観を示すとともに、図3に試験片近傍の詳細図を示す。試験片はプラスチックチューブに取り付けられており、チューブ内を腐食液で満たすことにより試験片を腐食液に浸漬させる。試験中は、コイルばねを用いて一定荷重で保持することが可能である。SCCき裂挙動の評価については、実験中に、ガラス板を介して外側からビデオマイクロスコープにより、き裂挙動の観察を行い、き裂の発生した位置と時間を記録した。

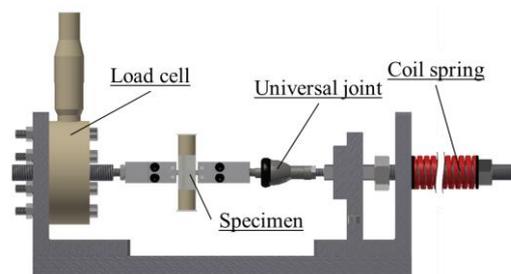


図2 製作したSCC試験機の模式図

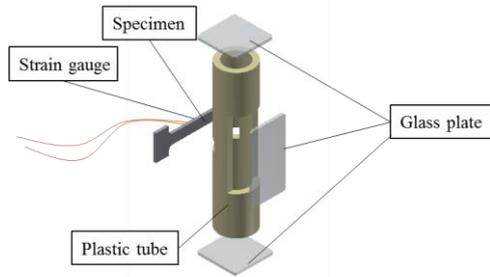


図3 試験片部の詳細

#### 4. 研究成果

##### (1) 微小液滴を用いた SCC き裂発生試験

図4に微小液滴によるSCCき裂発生試験中の材料表面の変化例を示す。(a)は実験開始時であり、上下に配置した微細キャピラリーにより中央部におおよそ $\phi 150\mu\text{m}$ の微小液滴が形成されていることが分かる。この液滴は、試験終了時の119時間後についてもその形状は保たれており、微小液滴によるSCC試験について実施できていると考えられる。(b)および(c)は試験開始後3時間および48時間後であり、微小液滴内の試験片表面には変化は観察されなかった。(d)は119時間後の試験片表面の電子顕微鏡観察結果であり、き裂等は観察できなかった。SCCき裂発生試験は、応力レベルを200MPaから240MPa、pHを2から3と様々に変化させて実施したが、すべての条件で、SCCき裂は発生しなかった。

以上のように、微小液滴を用いた手法ではSCCき裂挙動の評価ができなかったため、本法を用いたSCCき裂発生試験は中断し、下記(2)によるSCCき裂発生試験を実施した。

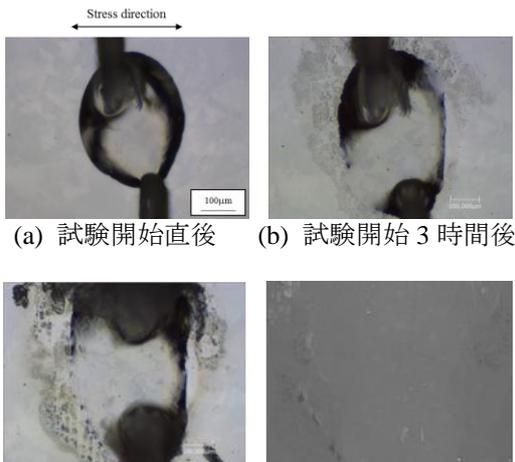


図4 微小液滴を用いたSCC試験結果

##### (2) ミリメートルオーダーの微小領域を対象としたSCCき裂発生試験

図5にSCCき裂発生試験の結果を示す。(a)は実験開始時であり、負荷によるすべり線が明瞭に観察できる。(b)は、試験前の結晶方位測定の結果であり、試験範囲内において小傾角粒界、 $\Sigma 3$ 粒界、その他の対応粒界、ラン

ダム粒界が存在することが分かる。(c)は12時間後の試験片表面であり、結晶粒界に沿ってき裂が発生していることが分かる。(d)は、試験終了後に(c)に示した黒枠の中について走査型電子顕微鏡で観察した画像であり、粒界に沿ってき裂が生じていることが確認できる。本手法により、観察領域内においてき裂挙動のその場観察ができるとともに、前もって測定した結晶方位情報に基づいて、き裂が生じる結晶粒界を特徴づけることが可能となった。

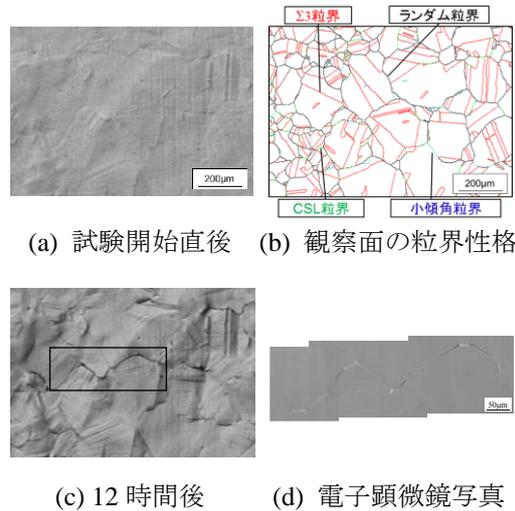


図5 微小領域を対象としたSCCき裂発生試験結果

図6に負荷応力200MPaにおける負荷方向における割れ粒界の角度のヒストグラムを示す。エラーバーは3本の試験結果の最大と最小である。発生したき裂のうち80%以上が傾斜角度30度以下であり、高い垂直応力が作用している結晶粒界においてSCCき裂が優先的に発生することが推察される。

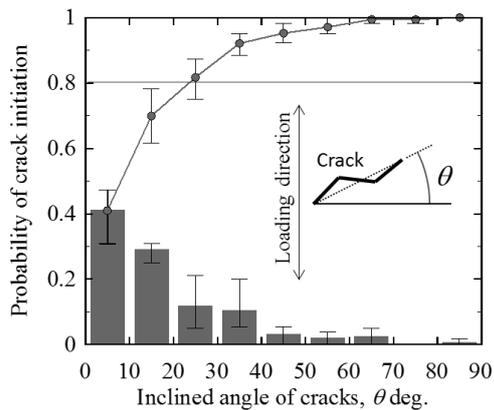


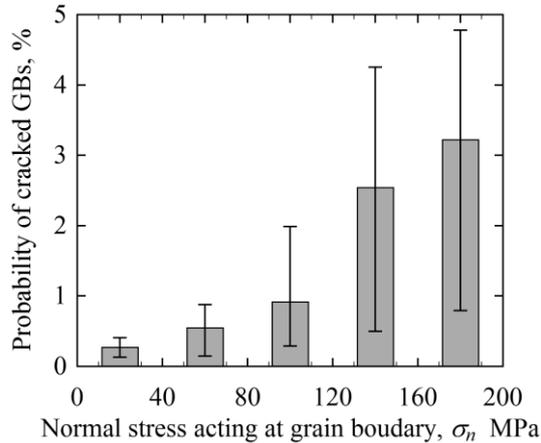
図6 割れ粒界と負荷方向の関係

図7(a)および(b)に負荷応力200MPaにおける粒界に作用する垂直応力およびせん断応力とSCCき裂の発生頻度をそれぞれ示す。エラーバーは3本の試験結果の最大と最小である。なお、結晶粒界は試験片深さ方向に垂直であり、結晶粒は等方性であると仮定し、以下の式で算出した

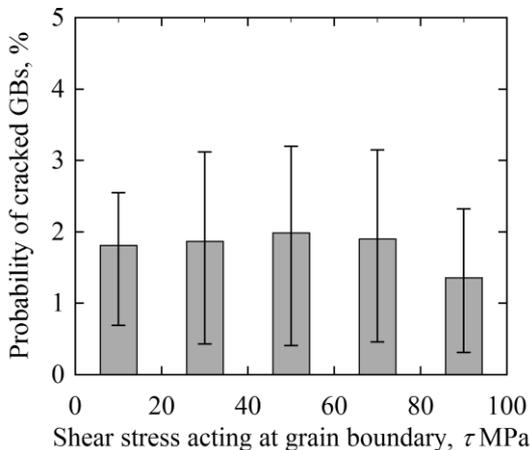
$$\sigma_n = \sigma_{app} \cos^2 \theta \quad (1)$$

$$\tau_n = \frac{1}{2} \sigma_{app} \sin 2\theta \quad (2)$$

ここで、 $\sigma_{app}$  は負荷応力であり、 $\theta$  は図 6 中に示した結晶粒界と負荷軸のなす角である。(a) に示すように、結晶粒界に作用する応力が高いほど、SCC き裂が発生していることが分かる。一方、せん断応力については、その影響はあまり見られない。



(a) 垂直応力



(b) せん断応力

図 7 結晶粒界に作用する応力と割れ粒界の関係

結晶粒界の SCC 感受性評価のため、表 1 に粒界性格と全粒界および割れ粒界の割合を示す。対応粒界の $\Sigma$ 値は上限を $\Sigma 29b$ とし、その他の粒界をランダム粒界と定義した。なお、粒界の割合は各粒界の長さを粒界全長で除し、割れ粒界の割合は各割れ粒界の長さを割れ粒界の全長で除した値を採用した。 $\Sigma 3$ 粒界は全粒界の 40~50%を占めているにも関わらず、割れはほとんど生じていない。その他の対応粒界はわずかに存在しているものの、割れはほとんど生じていない。一方でラ

ンダム粒界は、全粒界の 50%程度を占めるとともに、割れ粒界の 90%程度と大部分を占めた。これらの結晶粒界における SCC 挙動は、本実験における全ての条件において確認された。

以上の結果より、高い垂直応力が作用しているランダム粒界において SCC が発生しやすいことが示唆される。なお、本研究では、応力の算出時に結晶方位の影響を無視しているとともに、結晶粒界が試験片深さ方向に垂直であると仮定しているため、その影響についてはより詳細な検討が必要である。

表 1 割れ粒界の粒界性格

GB type	No.1		No.2		No.3	
	All GBs	Cracked GBs	All GBs	Cracked GBs	All GBs	Cracked GBs
$\Sigma 3$	35.2	1.8	43.0	1.9	47.9	-
$\Sigma 5$	0.4	-	0.5	-	0.4	3.5
$\Sigma 7$	0.5	4.0	0.5	5.5	0.5	3.6
$\Sigma 9$	1.1	1.6	1.5	1.9	1.7	-
$\Sigma 11$	0.4	1.3	0.4	-	0.6	-
$\Sigma 13a$	0.1	-	0.1	-	0.1	-
$\Sigma 13b$	0.2	0.9	0.1	-	0.2	-
$\Sigma 15$	0.4	0.3	0.3	-	0.3	-
$\Sigma 17a$	0.0	-	0.1	-	0.0	-
$\Sigma 17b$	0.2	-	0.4	-	0.2	-
$\Sigma 19a$	0.3	1.3	0.2	-	0.2	-
$\Sigma 19b$	0.1	-	0.1	-	0.1	-
$\Sigma 21a$	0.1	-	0.2	-	0.1	-
$\Sigma 21b$	0.2	0.8	0.2	0.8	0.3	-
$\Sigma 23$	0.2	0.4	0.1	-	0.2	2.1
$\Sigma 25a$	0.0	-	0.1	-	0.1	-
$\Sigma 25b$	0.3	0.9	0.2	-	0.2	-
$\Sigma 27a$	0.1	0.5	0.1	-	0.2	-
$\Sigma 27b$	0.1	-	0.1	1.2	0.2	4.2
$\Sigma 29a$	0.0	-	0.1	-	0.0	-
$\Sigma 29b$	0.2	0.3	0.3	-	0.1	-
Total $\Sigma 5$ - $\Sigma 29a$	5.0	12.3	5.6	9.4	5.7	13.4
Random	59.8	85.9	51.4	88.7	46.4	86.6

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

1. Tomoyuki Fujii, Keiichiro Tohgo, Akihiro Kenmochi and Yoshinobu Shimamura, Experimental and Numerical Investigation of Stress Corrosion Cracking of Sensitized Type 304 Stainless Steel under High-Temperature and High-Purity Water, Corrosion Science, Vol.97, 2015, pp. 139-149, 査読有, doi: 10.1016/j.corsci.2015.05.001

[学会発表] (計 10 件)

1. 藤井朋之, 応力腐食割れシミュレーションによる構造材料の寿命評価, 腐食防食学会 第 12 回プラント材溶接部腐食合同研究委員会, 中央大学駿河台記念館 (東京都千代田区), 2016 年 11 月 7 日
2. 森要太, 藤井朋之, 東郷敬一郎, 島村佳伸, SCC き裂発生挙動の力学的および結晶学的評価, M&M2016 材料力学カン

- ファレンス, 神戸大学六甲台第二キャンパス (兵庫県神戸市), 2016年10月8日~10日
3. Yota Mori, Tomoyuki Fujii, Keiichiro Tohgo, Yoshinobu Shimamura, Mechanical and crystallographic evaluation of nucleation behavior of stress corrosion cracking, International Conference of Advances in Mechanical Engineering 2016 (ICAME2016), 14th Joint Symposium among Sister Universities in Mechanical Engineering (JSSUME2016), Golden Tulip Hotel(Jeju, Korea), 2016年9月2日~4日
  4. 藤井朋之, 河守基寛, 東郷敬一郎, 島村佳伸, オーステナイト系ステンレス鋼の応力腐食き裂進展に及ぼす応力拡大係数変化率の影響, 日本材料学会第65期学術講演会, 富山大学五福キャンパス (富山県富山市), 2016年5月27日~29日
  5. 河守基寛, 藤井朋之, 東郷敬一郎, 島村佳伸, ステンレス鋼の SCC き裂進展挙動に及ぼす荷重条件の影響, M&M2015 材料力学カンファレンス, 慶應義塾大学 矢上キャンパス (神奈川県横浜市), 2015年11月21日~23日
  6. 藤井朋之, 東郷敬一郎, 三浦祐太郎, 森要太, 島村佳伸, オーステナイト系ステンレス鋼における応力腐食割れの発生挙動の結晶学的評価, 第17回破壊力学シンポジウム, 京都テルサ (京都府京都市), 2015年10月13日~14日
  7. 藤井朋之, 東郷敬一郎, 三浦祐太郎, 島村佳伸, オーステナイト系ステンレス鋼における SCC き裂発生挙動評価, 日本材料学会第64期学術講演会, 山形大学 米沢キャンパス (山形県米沢市), 2015年5月22日~24日
  8. Tomoyuki Fujii, Keiichiro Tohgo, Yutaro Miura and Yoshinobu Shimamura, Stress corrosion cracking in sensitized austenitic stainless steel type 304 under tetrathionate solution environment, 12th International Conference on the Mechanical Behavior of Materials(ICM12), Conference Center (Karlsruhe, Germany), 2015年5月10日~14日
  9. Tomoyuki Fujii, Keiichiro Tohgo, Akihiro Kenmochi and Yoshinobu Shimamura, Stress corrosion cracking of sensitized stainless steel type 304 in high-temperature, high-purity water environment, Proceedings of the Asian-Pacific Conference on Fracture and Strength 2014 / Structural Integrity and Failure (SIF-2014), The University of Sydney (Sydney, Australia), 2014年12月9日~12日
  10. Yutaro Miura, Tomoyuki Fujii, Keiichiro Tohgo, and Yoshinobu Shimamura, In-situ Observation of Stress Corrosion Cracking

Behavior in Austenitic Stainless Steel, Proceedings of 13th Joint Symposium among Sister Universities in Mechanical Engineering (JSSUME2014), Kaiko Kinen Kaikan (Yokohama, Kanagawa), 2014年8月15~17日

[その他]

ホームページ等

<http://mechmat.eng.shizuoka.ac.jp/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

藤井 朋之 (FUJII, Tomoyuki)

静岡大学・工学部・准教授

研究者番号: 30377840

### (2) 研究分担者

東郷 敬一郎 (Tohgo, Keiichiro)

静岡大学・法人本部・理事

研究者番号: 10155492