

討24 ステンレス鋼の高温水SCC感受性評価法の適用性

(株)日立製作所 日立研究所 服部成雄 国谷治郎 森 康彦
 工博 佐々木良一 工博 正岡 功
 日立工場 伊藤久雄

1. 緒 言

原子炉等の高温純水環境におけるステンレス鋼のSCCについて、多様な研究が国内外で展開され、最近では有効な防止技術の確立に至っている¹⁾。SCCは材質、環境、応力の三要因の重畳によって生ずるため、その防止研究も各要因を抑制する方向に進められてきた。そこで必要となつたのが諸影響因子の解明や対策技術の確認に用いるSCC感受性評価技術であり、種々な試験方法の適用性が議論されてきた。高温水SCC試験は負荷方式により、定荷重型、変動荷重型、定ひずみ型に大別される。ここでは各方式より、単軸引張定荷重(UL)試験、定ひずみ速度引張試験(SERT)、隙間つき定ひずみ曲げ(CBB)試験²⁾を選び、オーステナイト系ステンレス鋼についての実験結果をもとにその特徴を検討する。一方、高温純水環境で問題となるのは主として溶接熱影響部など、鋭敏化材の粒界型SCC(IGSCC)であり、ステンレス鋼の高温水SCCの場合は鋭敏化度測定による間接的評価も有効と思われる。本報では粒界腐食試験である硫酸・硫酸銅腐食(ストラウス)試験、あるいは電気化学的再活性化(EPR)試験³⁾により与えられる鋭敏化度とSCC感受性の関連についても検討を加える。

2. 実験方法

供試材は市販の各種オーステナイト系ステンレス鋼で、その主要化学成分を表1に示す。板材は1050~1100℃で固溶化処理後、種々の鋭敏化熱処理を施し、管材は受入れままで熱処理あるいは突合せ溶接を施して試験に供した。

表2は各試験の条件及び方法の要旨を比較して示したものである。UL試験は高温水と大気との差圧、またはレバーによる引張負荷を加え、破断時間を検出した。SERTの場合はオートクレーブ中においてひずみ速度(±)10⁻⁵~10⁻⁷/secの範囲の定速度で引張り、破断後のSCC破面率を測定した。CBB試験は明石らの方法に従い、1%の均一曲げひずみを与えた表面にグラファイト・ウールによる人工隙間を形成させて、オートクレーブ中に500h浸漬した後、SCC深さを顕微鏡測定した。オートクレーブはいずれも再生循環式である。ストラウス試験はJIS G0575とほぼ同様であるが、浸漬時間を72hとし、粒界侵食深さ(Dp)を測定して鋭敏化度を表示した。EPR試験は不働態域から6V/hで昇圧し、掃引した時現われる電流ピーク、活性化最大電流密度(I_{ra})を測定し、鋭敏化度とみなした。

3. 結果並びに検討

3.1 応力・ひずみ要因の評価

図1は304鋼の高温水SCCに及ぼす負荷応力の影響を、UL試験で検討した結果である。2種類の鋭敏化熱処理を施した304鋼は高応力負荷の場合、短時間でIGSCC破断したが、応力の低下

表1 供試材の主要化学成分

鋼種	寸法	成分 (wt%)					形状
		C	N	Ni	Cr	Mo	
304	A1	0.06	—	8.6	18.2	—	板
	A2	0.06	—	9.2	18.3	—	〃
	A3	0.05	—	8.8	18.3	—	〃
	A4	0.05	—	9.3	18.6	—	パイプ
	A5	0.05	—	9.4	18.5	—	〃
	A6	0.06	—	9.6	18.7	—	〃
	A7	0.05	—	9.0	19.1	—	〃
	A8	0.05	—	8.9	18.7	—	〃
	A9	0.05	—	8.9	18.7	—	〃
	A10	0.05	—	9.2	18.7	—	〃
304L	B1	0.027	—	10.5	18.4	—	板
	B2	0.014	—	10.7	18.1	—	〃
	B3	0.021	—	11.9	18.3	—	パイプ
	B4	0.014	—	10.7	18.1	—	〃
304LN	C1	0.03	0.05	9.3	18.3	—	板
	C2	0.02	0.07	12.7	18.4	—	〃
316L	D1	0.030	—	12.1	17.8	2.2	〃
	D2	0.023	—	13.7	16.1	2.1	パイプ
316NG	E1	0.010	0.10	12.3	17.3	2.5	〃
	*E2	0.010	0.09	12.6	17.2	2.5	〃
	E3	0.011	0.10	12.6	17.3	2.5	〃
	E4	0.009	0.10	13.1	17.0	2.5	〃
	E5	0.006	0.06	13.7	17.7	2.3	〃
	E6	0.014	0.09	13.9	17.7	2.3	〃
	E7	0.008	0.09	13.0	16.1	2.3	〃

* C ≤ 0.02%, C+N ≤ 0.13%
 原子力用 316鋼 1)

表2 試験方法の要旨

	UCL(高温水)	UCL(CI)	SERT	CBB	ストラウス	EPR
環境	288°C, 26 ppm O ₂ 再生循環水	20% NaCl + 1% Na ₂ Cr ₂ O ₇ (清浄)	288°C, 8 ppm O ₂ 再生循環水	288°C, 26 ppm O ₂ 再生循環水	JIS G-0575 (H ₂ SO ₄ -CuSO ₄ -Cu)	0.5M H ₂ SO ₄ -0.01M KSCN (30°C, 脱気)
方法	 差圧による単軸引張 定荷重負荷 破断時間検出	 レバーによる単軸引張 定荷重負荷 破断時間検出	 10 ⁻⁵ ~10 ⁻⁷ /secの定 ひずみ速度で引張 SCC破面率測定	 試験片 77741 2x10 ⁻⁴ x50 ⁻² クール 100mm R 均一曲H 500h浸漬後 SCC 深さ測定	 純Cu接触 72h浸漬 粒界侵食深さ測定	 400mV (SCE) で不働 態化後、6 V/h で 卑側へ掃引。活性化 最大電流密度測定

につれて破断時間(Tf)が増大し、 σ_y 以下になるとSCCは極めて生じ難い。これに対し固溶化処理まま材は高応力下で10000h後もSCCを生じていない。図2は比較のため示した、304鋼の20%NaCl+1%Na₂Cr₂O₇清浄溶液中でのUCL試験結果である。この場合は固溶化処理まま材も応力に依存したSCCを生じたがすべて貫粒型(TG)SCCであり、その発生下限応力は σ_y よりかなり低い。銑敏化熱処理材の場合はIGSCCが支配的でTfが全体に短縮しているとともに、無負荷に近い低応力でも割れを生じたのが特徴である。銑敏化材にIGSCCが生ずるという点では高温水環境と一致しているが、Cl⁻のような不働態破壊性イオンを含む環境では、銑敏化を必要としない応力支配型のTGSCC、あるいは高応力を必要としない腐食支配型のIGSCCが生じ得る。従ってこのような環境下では応力値によってSCCの機構が変化すると考えられる。⁴⁾

これに対しハロゲンを含まない高温純水中のSCCにおいては一定の銑敏化状態と塑性ひずみを生じさせる高応力が必要条件であり、⁵⁾ 応力による加速試験がSCC機構を変化させることはないと考えられる。図1には

ASME Code Section IIIの設計応力強さ、 S_m 値を記入したが、実機条件でのIGSCCは2~3 S_m の応力負荷により加速再現され、熱履歴による差も明瞭に把握できることが知られた。

図3は銑敏化状態の異なる304鋼について種々な点で実施したSERTの結果である。いずれの熱処理材でも、本試験で生じたSCCはすべてIGSCCで、その破面に占める割合は応力の低下にともなって単調増加している。750°C, 100minのみの軽銑敏化材の場合、 $\dot{\epsilon} \geq 10^{-5}$ /secではSCCが生じず、 10^{-7} /secでは強銑敏化材と大差のない高いIGSCC破面率を示す。従って、検出能、試験時間、熱履歴差に対する応答などの点を考慮すると、 10^{-6} /secの $\dot{\epsilon}$ が加速試験には適していると考えられる。

このようにUCL試験及びSERTは応力・ひずみ要因をパラメータとした評価に適しており、高引張応力あるいは低 $\dot{\epsilon}$ によって適切な加速評価が行える。

3.2 材質比較

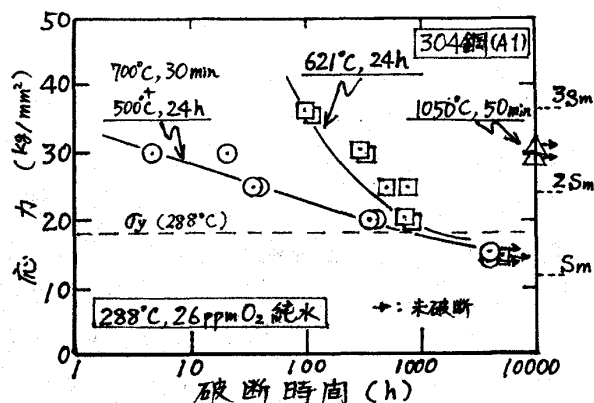


図1 304鋼の高温純水中SCCの応力依存性

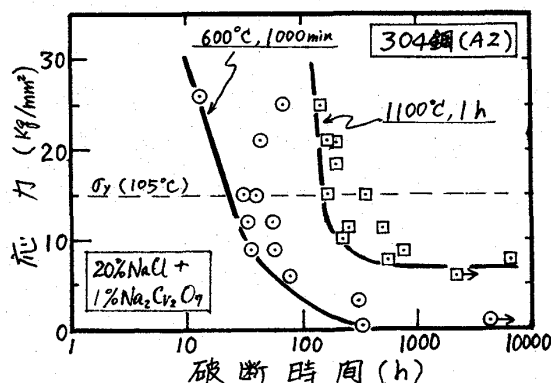


図2 304鋼の含Cl環境SCCの応力依存性

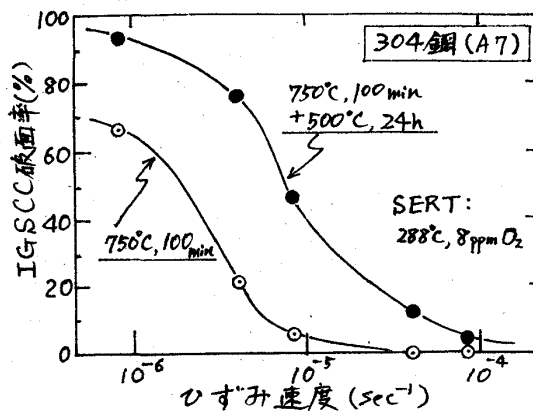


図3 高温水SCCに及ぼすひずみ速度の影響

鋼種	マ	炭素量 (wt%)	応力 $2.5 S_m$ (kg/mm^2)	破断時間 (h)
304	A1	0.06	29.5	10, 100, 1000, 10000
	A3	0.05		10, 100, 1000, 10000
304L	B1	0.027	25.0	10, 100, 1000, 10000
	B2	0.014		10, 100, 1000, 10000
304LN	C1	0.03	29.5	10, 100, 1000, 10000
	C2	0.02		10, 100, 1000, 10000
316L	D1	0.030	30.5	10, 100, 1000, 10000

(熱処理: 621°C, 24 h ●: 破断, ○: 未破断)

図4 高温水中UCL試験による鋼種間比較

表3 SERT及びCBB試験による鋼種比較

鋼種	マ	炭素量 (wt%)	SERT (SCC破面率)	CBB (最大SCC深さ)
304	A7	0.05	76%, 55%	94 μm , 44 μm
304L	B3	0.021	0, 0	0, 0
304L	B4	0.014	0, 0	0, 0
316L	D2	0.023	0, 0	0, 0
316NG	E3	0.011	0, 0	0, 0

熱処理: 750°C, 100 min + 500°C, 24 h
 SERT: 288°C, 8 ppm O_2 , $\dot{\epsilon} = 4.2 \times 10^{-6}/\text{sec}$
 CBB: 288°C, 26 ppm O_2 , 500 h

各種オーステナイト系ステンレス鋼の耐高温水SCC性を長時間のUCL試験と比較検討した例を図4に示す。これは一定の酸敏化熱処理を施し、 S_m 値の2.5倍を負荷した場合の結果である。304鋼及び炭素量0.03%の304LN鋼は約1000h以内でIGSCC破断したのに対して、他の低炭素の304, 316系鋼は10000hの試験に耐えており、長時間のUCL試験によれば材料のSCC感受性を時間の尺度で明確にとらえることができる。

表3はSERT及びCBB試験による材質比較の一例である。高温水SCC感受性は304鋼の場合にのみIGSCCの破面率あるいは深さとして顕著に示されており、耐SCC性に優れた他の低炭素材と明確に区別されている。これらの試験による材質比較はすでに多くの研究例に示されており、比較的短期間に高感度で評価できる方法であることが知られている。このようにUCL, SERT, CBBの各試験法はいずれも材質比較に有効といえるが、短期間評価が求められる場合にはSERT及びCBB試験が有力であり、後述するとく寿命に関する評価ではUCL及びCBB試験が適用されよう。ただし、実機における応力・ひずみの作用状態や隙間の有無などに即した試験法の選択が基本的に重要なことはいうまでもない。

3.3 簡便評価

ステンレス鋼の原子炉環境での割れが酸敏化部のIGSCCに限られていることは、材料のSCC感受性が酸敏化の程度と密接に関連していることを暗示している。図5は304鋼のTTS曲線を粒界腐食試験で求め、長時間のUCL試験によるIGSCC破断条件と対照させたものである。ストラウス試験の D_p 、あるいはEPR試験の I_{ra} による等酸敏化度曲線は互いに酷似しており、304鋼は700°C付近の加熱で最も酸敏化しやすいことがわかる。IGSCCもやはり700°C前後の熱処理で生じやすく、特に $D_p \geq 100 \mu\text{m}$ 、または $I_{ra} \geq 10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ の領域に集中している。逆に $D_p \leq 20 \mu\text{m}$ 、

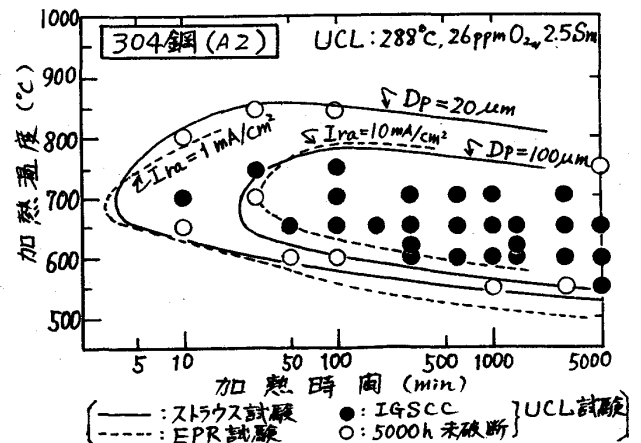


図5 TTS曲線とIGSCC性の対比

または $I_{ra} \leq 1 \text{ mA/cm}^2$ であれば耐SCC性が高い。図6はストラウス試験データとUCL試験のTfの相関性を示したものである。Tfのばらつきは大きい、Dpとの間に良い相関性が見られ、Dpを測定すればIGSCC感受性をほぼ予測できることを示している。従って受入れ素材の厳密な評価などにストラウス試験は簡便法として適用できる。

一方、EPR試験には I_{ra} に対する結晶粒度補正⁶⁾、合金系ごとの標準化⁷⁾など、若干の問題が残されている反面、ほとんど非破壊試験に近いという長所がある。この点では製品検査や実機配管のモニタリングの手法として、EPR試験は有望と考えられる。

3.4 寿命評価

SCCデータは一般にばらつきが大きい、定量的な議論には統計的整理が必要となる。ここでは304鋼に対する316NG鋼¹⁾の裕度を一定の前提のもとに評価してみる。図7は74ページの304鋼管溶接部試験片を用いたUCL試験結果を対数正規確率紙に打ったものである。500°C、24h加熱は原子炉長期運転を模擬した加速処理である⁸⁾。総数72個の試験片はすべてIGSCC破断し、そのTfは対数正規分布に従っている。平均値 μ 、標準偏差 σ はそれぞれ、83h、0.6である。同様な条件で供試材E1~7の316NG鋼についても試験したところ、20個の試験片が4500h以上、未破断であった。そこで316NG鋼のTfも304鋼と同じ σ の対数正規分布と仮定すれば、次式により裕度 a を推定できる。

$$\log a = \log(T/\mu) + \sigma \{84 - U_a(1/x + r_y)^{1/2}\}$$

T: 未破断時間, x: 304鋼試験数

84 , r_y を316NG鋼試験数により定め、危険率 α を0.01とした U_a を用いて計算すると、 $a=127$ が得られた。即ち、推計学上の厳密さに若干欠けるとしても、316NG鋼が304鋼に対して耐SCC性の上で100倍程度の裕度を有することが、高い信頼度で示されたといえる。

統計論的寿命評価は実パイプ試験⁹⁾やCBB試験⁹⁾についても行われているが、UCL試験も材料のSCC寿命を定量的に検討する際の有力な方法である。

4. まとめ

以上の要旨は、(1)応力・ひずみ要因の評価にはUCL試験やSERTが有益である、(2)UCL, SERT, CBB試験は材質比較に適用でき、短期間評価には後二者が便利である、(3)耐IGSCC性の簡便評価法としては、ストラウス試験及びEPR試験が各々の特長に応じた適用性を有する、(4)UCL試験は統計論的整理を加えて耐SCC性寿命評価に適用できる、等にまとめられる。

5. 参考文献

- 1) EPRI Seminar on Countermeasures for BWR Pipe Cracking (1980) to be published, 2) 明石, 川本: IHI技報 17 472 (1977), 3) P. Novak et al: Corrosion 31 344 (1975), 4) 服部 他: 24回腐食防食討論会予稿 P.59 (1977), 5) 国谷 他: 26回腐食防食討論会予稿 P.174 (1979), 6) W.L. Clarke et al: ASTM STP 656 p.99 (1978), 7) 梅村 他: 防食技術 29 163 (1980), 8) M.J. Porich, P. Rao: Corrosion 34 269 (1978), 9) 明石 他: 腐食防食協会 80 春期講演大会予稿 P.58 (1980)

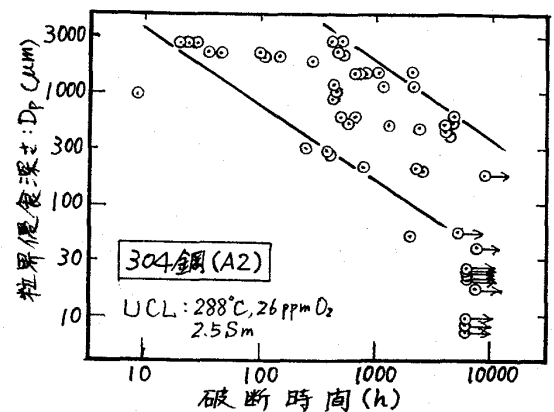


図6 ストラウス試験結果とUCL試験結果の相関性

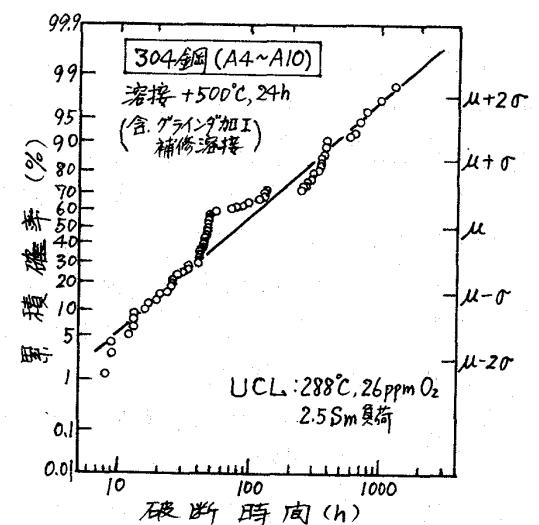


図7 IGSCC破断時間の確率分布