

討25

高温高圧水に対するステンレス鋼の耐応力腐食割れ性の評価法

住友金属工業㈱ 中央技術研究所 ○長野博夫 柘植宏之
丸山信幸

I 緒言

沸騰水型原子炉に使用されている SUS304 ステンレス鋼管の溶接熱影響部に生ずる粒界応力腐食割れに関しては、その重要性から割れの原因究明あるいは防食対策の確立のために活発な研究が続けられて来ている。しかしこれらの研究の推進のためには、腐食環境として実炉を使用することが不可能なことから、20年～40年にわたる長期使用における安全性を求められる防食対策確立のために、各種の厳しい粒間腐食試験法あるいは応力腐食割れ試験法が採用されている。したがって、これらの試験法相互間の関連性あるいは各試験法の厳しさを総合的に比較検討する必要がある、ここにその結果を報告する。

II 供試材および実験方法

1. 供試材

供試材として用いた 304 および 316 は市販鋼管から採取した。その化学成分を表 1 に示す。両鋼とも炭素量はほぼ同じになるようにそろえた。さらに各種試験法を用いての耐粒界応力腐食割れ性に及ぼす成分元素の影響の検討においては、高周波溶解炉を用いて作製した試料を用いた。

表 1. 304 および 316 の化学成分 (wt %)

材 質	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo
SUS304	0.050	0.44	1.58	0.027	0.006	9.3	18.4	—
SUS316	0.046	0.70	1.74	0.026	0.006	13.2	16.9	2.06

2. 実験方法

- (1) シュトラウス試験： 溶液 1000ml 当り 100ml の H_2SO_4 , 100g の $CuSO_4$ および銅片含有の沸騰溶液中に 48 時間浸漬し、試験後、曲げ面外側の粒界腐食速度 ($\mu m/h$) を測定した。
- (2) ヒューイ試験： 沸騰 65% 硝酸中に連続 48 時間を単位に、繰返し 3 回実施し、腐食量 (g/m^2) を測定した。
- (3) EPR 試験： 0.5M H_2SO_4 + 0.01M KSCN, 30°C, Ar 脱気の溶液中に試験片を 10 分間浸漬後スweep速度 100 mV/min で陽分極し、200 mV (vs. SCE) で停止し 2 分間保持後、逆電位にスweepして、帰路活性最大電流密度 (mA/cm^2) を測定した。
- (4) ダブルUベンド試験： 250°C, D.O. 8 ppm の純水中にダブルUベンド試験片を 500 時間浸漬し、内側試験片の中央縦断面の最大粒界応力腐食割れ (μm) を測定した。
- (5) CERT 試験： 250°C, D.O. 3.6 ppm の純水中で試験片を歪速度 $4.17 \times 10^{-6}/S$ で引張り、粒界応力腐食割れ感受性を最大応力歪量あるいは破断時の SCC 破面率で測定した。
- (6) 定負荷試験： 250°C, D.O. 8 ppm の純水中で試験片に種々の応力負荷をあたえ、試験片の破断時間を測定し、その結果より限界応力値 (kg/mm^2) を定めた。
- (7) 電気化学測定： 希硫酸および高温高圧水中におけるアノード分極挙動を SCE を外部照合電極として用い測定した。

III 実験結果

1. 各種試験法の粒界応力腐食割れ感受性評価の比較

シュトラウス試験, ヒューイ試験, EPR試験, ダブルUベンド試験, CERT試験および定負荷試験における304および316の粒界応力腐食割れ感受性を図1~6に示す。

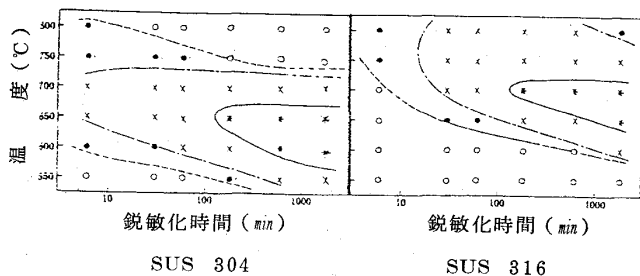


図1. シュトラウス試験結果

* $\geq 10.0 \mu\text{m/h}$
 x $1.0 \sim 10.0$ "
 ● $0.1 \sim 1.0$ "
 ○ ≤ 0.1 "

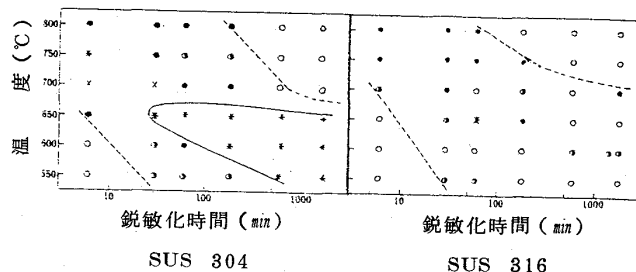


図4. ダブルUベンド試験結果

* 割れ $> 100 \mu\text{m}$
 x " ≤ 100 "
 ● " ≤ 50 "
 ○ 割れなし

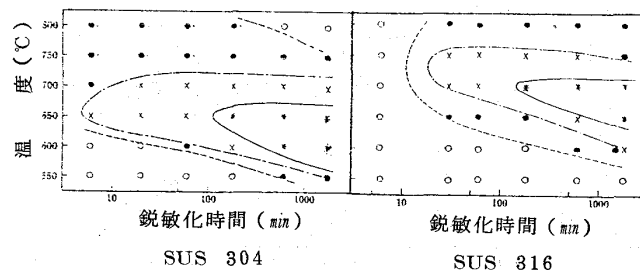


図2. ヒューイ試験結果

* $\geq 10.0 \text{ g/m}^2\cdot\text{h}$
 x $2.0 \sim 10.0$ "
 ● $0.1 \sim 2.5$ "
 ○ ≤ 0.5 "

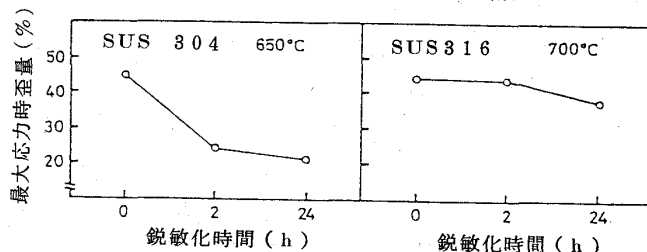


図5. CERT試験結果 (250°C, D.O. 3.6 ppm)

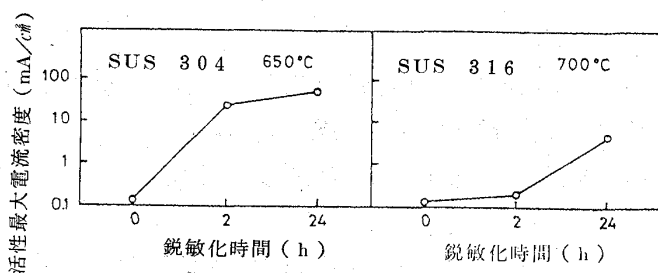


図3. EPR試験結果

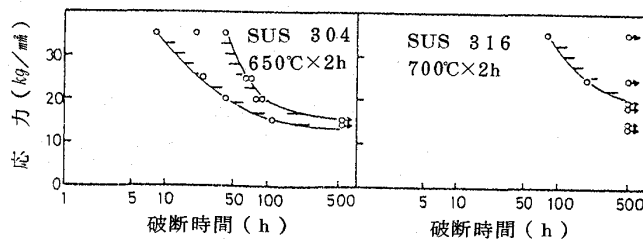


図6. 定負荷試験結果 (250°C, D.O. 8 ppm)

T.T.S 曲線において304のノーズは650°C, 316のノーズは700°Cにあり, それぞれの温度に保持した試料は両材料とも同様な傾向を示し, 保持時間の長い程, 炭化物の粒界析出量は多い。シュトラウス試験およびヒューイ試験の結果はほぼ同等であるが, EPR試験, ダブルUベンド試験, CERT試験および定負荷試験の結果では316の方が耐食性ははるかに優れている。すなわち, Moの含有の有無によって高温水中およびEPR試験の結果では耐食性に相違が生ずる。

表2に各種試験法の比較をまとめる。粒間腐食試験では鋭敏化保持時間と粒界腐食の関係を評価出来るが, ステンレス鋼の高温水中の耐食性に及ぼすMoなどの合金元素の効果を正當に評価出来ないことを示している。

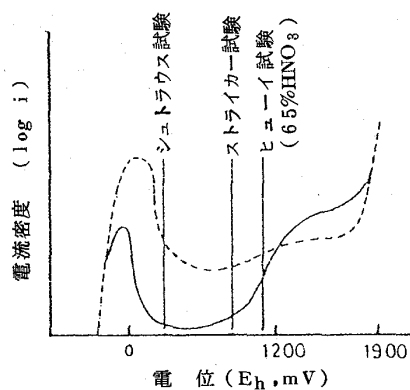
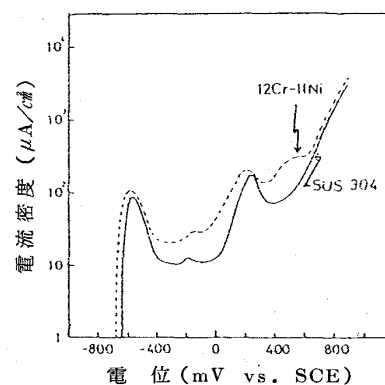
表 2. 各種試験法の比較

試験法	腐食環境	評価の厳しさの順位	304と316の耐IGSCC性および耐IGC性
応力腐食割れ試験法	ダブルUベンド試験	高温水, 250℃	① 316 > 304
	CERT試験	" "	② 316 > 304
	定負荷試験	" "	③ 316 > 304
	シングルUベンド試験	" "	④ 316 = 304 **
粒間腐食試験法	EPR試験	0.5MH ₂ SO ₄ +0.01MKSCN, 30℃	① 316 > 304
	シュトラウス試験	沸騰 17% 硫酸+Cu ²⁺ イオン	② 316 = 304
	ヒューイ試験	沸騰 65% 硝酸	③ 316 = 304

** 両鋼種割れなし

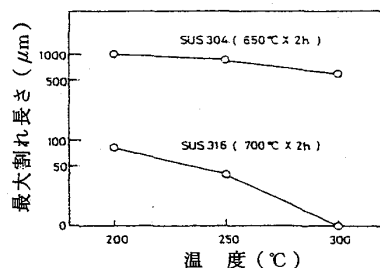
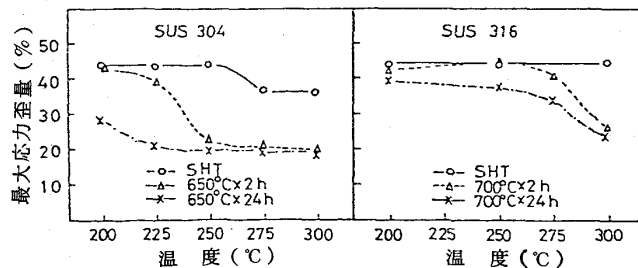
2. 粒界応力腐食割れ性に及ぼす環境因子の影響と評価法との関係

(1) アノード分極挙動

図 7. 硫酸中のアノード分極挙動⁽¹⁾
(模式図)図 8. 高温水中のアノード分極挙動
(250℃, 0.05M Na₂SO₄, Ar 脱気)

シュトラウス試験では活性態-不動態域, ヒューイ試験では不動態-過不動態域に鋼の電位が維持されるため, Cr の貧困部は適確に評価出来るが, 濃厚酸溶液であるため Mo の効果は見出し得ない。一方, 高温水中でのダブルUベンド試験。あるいは CERT 試験では腐食電位は -400 ~ -200mV (vs. SCE) に存在しこの電位領域において合金元素である Mo の効果が発揮される。

(2) 温度の影響

図 9. ダブルUベンド試験結果
(D.O. 8 ppm, 500h.)図 10. CERT 試験結果 ($\dot{\epsilon} = 4.17 \times 10^{-6} / S$)

(3) 溶出イオンの影響

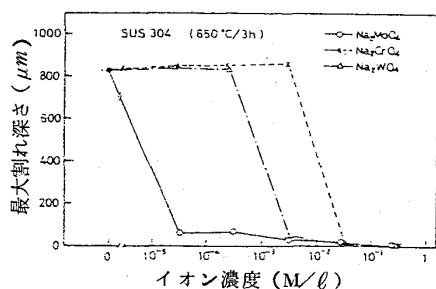


図 11. ダブルUベンド試験結果 (250°C, D.O. 8 ppm, 500h)

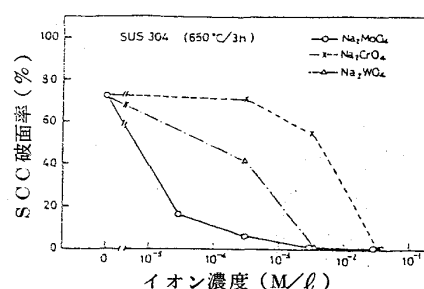


図 12. CERT試験結果 (250°C, D.O. 3.6 ppm)

(4) 電導度の影響

SCC 及ばす材料側および環境因子の影響のまとめを表3に示す。

表 3. ステンレス鋼のSCC加速因子

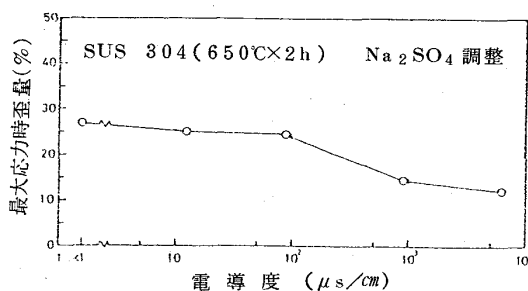


図 13. CERT試験結果 (250°C, D.O. 3.6 ppm)

因 子		SCC 加速機構
材 料 側	粒界のCr 欠乏層	局部アノード溶解
	応力, ひずみ	新生面の生成
環 境 側	溶 存 酸 素	SCC 電位
	温 度	アノード溶解の促進
	電 導 度	I R ドロップの減少
	隙 間 (pH)	低 pH による皮膜の溶解

高温水中におけるSCC機構はCr 欠乏層の存在と応力による新しいスリップステップの生成によって新生面を生じ、腐食環境下で局部アノード溶解を起すことによる。この条件は腐食環境のD.O., 溶液温度, 電導度, 隙間存在, pH によって著しく左右される。これらの因子の組合せによってIGSCCが発生したりしなかったりするわけである。また粒界に連続したCr 欠乏層が存在しなくても、応力の共存下で非連続的な粒界アタックが連なることによりSCCを生じることもありうる。一方粒間腐食試験(シュトラウス, ヒューイ)では、通常連続した粒界アタックがあって始めて感知出来るもので、そのため溶液の腐食性を著しく酸性にしている。その結果、Mo などの合金元素の効果を見逃すことにもなっている。EPR試験は表面のエッチング程度および活性電流密度で評価するもので、非連続粒界アタックも感知出来ることから、その傾向はダブルUベンド試験と同程度に厳しいものとなっている。

IV まとめ

1. シュトラウスおよびヒューイ試験は304および316の鋭敏化挙動を厳しく評価出来るが、高温高圧水中の耐SCC性におけるMoなどの添加元素の効果を正確に評価出来ない。EPR試験はいったん不動態皮膜を生成させ、腐食性も緩和されているため、高温水中のSCC性との相関性の高い結果を与える。
2. 高温水中のステンレスのSCCはCr 欠乏層, 応力, 環境側のD.O., 温度, 電導度, 隙間の存在などの影響を受ける。試験法の厳しさは、ダブルUベンド試験>CERT試験>シングルUベンド試験の順となる。
3. 高温水中のSCCは中性高温水中で、応力存在下での特定電位での粒界の撰択腐食であることから、従来の粒間腐食試験のみで正確にその感受性を評価することは難しい。

文献

- (1) C. Stawström & M. Hillert : J. Iron. Steel Inst., 207 (1969), P. 77.
- (2) 長野, 小林, 柘植, 丸山 : 鉄と鋼, 65, No. 11 (1979), S 1043.
- (3) 長野, 小林, 柘植, 丸山 : 腐食防食討論会予稿集 (第26回, 昭和54年11月), P. 186.
- (4) 長野, 柘植, 丸山 : 日本金属学会講演概要 (昭和54年4月), P. 157.