

討26 高温水中におけるオーステナイトステンレス鋼の塩化物応力腐食割れおよび高温水粒界応力腐食割れに及ぼす pH、印加電位および鋼組成の影響

(株) 神戸製鋼所 中央研究所 ○泊里治夫 藤原和雄

下郡一利 工博・福塚敏夫

1. 緒言

オーステナイトステンレス鋼は塩化物溶液中で粒内型応力腐食割れ（以下 TGSCC と略す）を起こすことは広く知られているが、微量の塩化物を含む高温水中ではその感受性評価に際して、試験容器や溶存酸素量等によって試験結果が著しく異なり再現性に乏しいことが指摘されている¹⁾。我々は微量の塩化物を含む高温水中における TGSCC 挙動を電気化学的に検討し、定電位法試験によって再現性よく SCC 感受性を評価できることを報告した²⁾。

一方、塩化物を含まない高温純水中におけるオーステナイトステンレス鋼の粒界型応力腐食割れ（以下 IGSCC と略す）は、BWR 原子力発電プラント配管系における 304 鋼の IGSCC が問題となって以来、数多くの研究がなされ、その原因は溶接熱影響による Cr 炭化物の粒界析出に基づく Cr 欠乏層の生成、高い応力および高温純水中の溶存酸素の 3 者の相互作用によることが明らかにされており、また隙間の存在が著しく割れを加速することが知られている。しかしながら、この IGSCC 発生機構、特に溶存酸素の作用および隙間の役割については明確にされておらず、そこで我々は IGSCC 感受性評価における溶存酸素および隙間の役割について電気化学的手法により検討してきた^{3), 4)}。

本報では、これら高温水中におけるオーステナイトステンレス鋼の TGSCC と IGSCC に及ぼす pH および印加電位の影響を整理すると共に、SCC 感受性に及ぼす成分元素の影響を検討することにより両者の SCC 挙動の相異について考察を加えた結果を報告する。

2. 実験方法

2.1 供試材料

高温塩化物水溶液中における TGSCC 試験に用いたステンレス鋼は SUS 304, 316, 25Cr-20Ni-ELC, 25Cr-22Ni-2Mo-ELN, Incoloy 800 および Inconel 600 の 6 鋼種であり、所定の溶体化熱処理を施したものを供試した。高温純水中における IGSCC 試験には、SUS 304, 304 ELC, 304 ELN, 316 ELN, 316 ELN-Nb の 5 鋼種を用い、所定の溶体化熱処理を施した後、種々の鋭敏化熱処理を施したものを供試した。なお ELC は C: 0.020% 以下の極低炭素鋼、ELN は N を約 0.1% 含む極低炭素鋼を意味する。

2.2 SCC 感受性評価試験方法

高温塩化物水溶液中における応力腐食割れ試験は、内容積 1 ℓ のチタン合金製静水型オートクレーブ中に図 1-(B) に示すリード線付きの U-bend 試験片を浸漬することにより行なった。また分極曲線の測定には図 1-(C) に示す一体化試験片を用いた。試験溶液は NaCl とイオン交換水を用いて、Cl⁻濃度を 500 ppm に調整し、pH は HCl を用いて 2.5 に調整した場合と調整無しの場合（約 pH 6）の 2 通りとした。試験温度は 250℃、SCC 試験時間は 48 時間とした。

一方、高温純水中における各種ステンレス鋼の IGSCC 感受性評価試験は、5 ℓ のモノラルライニング

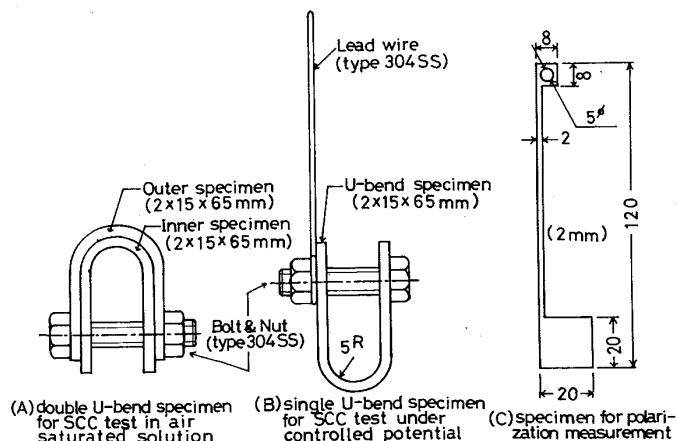


図 1 本研究に用いた各種試験片形状

製静水型オートクレープを用い、試験片は図1-(a)に示すDouble U-bend試験片を用いた。試験液は室温の空気飽和のイオン交換水を用い、試験温度は285℃、試験期間は2週間とし、1週間目に液を更新した。また、定電位印荷によるSCC試験等は、試験温度を285℃および試験溶液に0.005M- Na_2SO_4 水溶液を用いる以外は上記のTGSCC試験と同様の方法で行なった。この場合、0.005M- Na_2SO_4 水溶液を用いたのは、純水中での溶液抵抗によるIR降下の影響をなくすためである。また、pH調整をする場合には H_2SO_4 を用いた。

これらの電気化学的試験における試料電位の測定等は、圧力シールを介してオートクレープ外部の室温の飽和カロメル電極に照合する、いわゆる外部照合電極法により行なった。

3. 実験結果および考察

3.1 溶存酸素を含む高温水中でのSCC挙動

図2は溶存酸素とpHの異なる250℃、 Cl^- 500ppm水溶液中における304鋼のSCC感受性評価試験中のU-bend試験片の自然電位の経時変化をみたものである。即ち、非脱気の場合はいずれのpHにおいても浸漬初期の自然電位はかなり貴な値であり、その後時間と共に卑側に移行した。試験後はいずれもTGSCCを起していた。脱気の場合は非脱気の場合に比べて初期の自然電位は著しく卑であり、pH2.5の場合は時間と共に卑側に移行したが、pH6の場合は殆ど一定であった。試験後両者ともSCCは起っていなかった。

このように、高温塩化物水溶液中における304鋼はpHの値によらず非脱気の場合にのみTGSCCを生じることからTGSCCは、溶存酸素の作用によってSCC発生電位域にまで自然電位が高められることにより生じると考えられる。

また、表1は溶存酸素を含む高温純水における鋭敏化304鋼のIGSCCに及ぼす隙間の影響を調べたものである。この表より明かなように、幾何学的隙間のない

Single U-bend試験片では曲げ半径によらず、SCCは生じなかったが、Double U-bendにより隙間を付与した試験片では内側試験片にのみIGSCCが発生した。また、このDouble U-bend試験片によっても、脱気した高温純水中ではSCCは起さなかった。

このように、高温純水中におけるU-bend試験片のような定歪法によるSCC試験では、溶存酸素だけでなく隙間の存在がIGSCCの発生には必要であることが判る。

3.2 TGSCCおよびIGSCCに及ぼすpHと印加電位の影響

図3は Cl^- 500ppmを含む脱気した250℃の水溶液中における304および316鋼のTGSCCに及ぼすpHと印加電位の影響をまとめたものである。pH6の場合、304鋼は-0.1V以上の電位域でSCCを生じ、電位が貴なほど割れの程度は激しくなるが、+0.2V以上の高電位になると全面腐食の様相を呈し、割れ程度は軽くなった。316鋼も同様の挙動を示すが、TGSCC発生限界電位は304鋼よりも0.025V程度貴であった。pH2.5の場合、304および316鋼のSCC発生限界電位はpH6の場合より0.075~0.10V卑な電位に

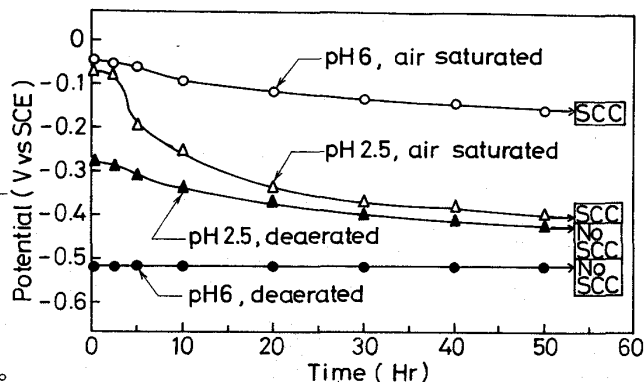


図2 250℃、 Cl^- 500ppm水溶液中における304鋼のSCC試験中の自然電位経時変化(U-bend試験片)

表1. 空気飽和の285℃純水中における304鋼のIGSCCに及ぼす隙間の影響

Heat Treatment	Type of U-bend	Bending Radius (mm)	S.C.C. Failure
1050°Cx20min. W.Q. + 620°Cx24hr. A.C.	Single	5	NO
		7	NO
	Double	5 (Inner)	YES
		7 (Outer)	NO

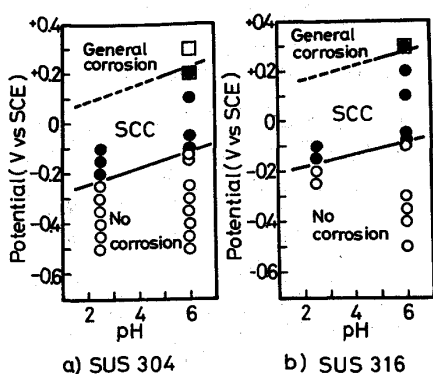


図3 250°C, Cl^- 500 ppm 水溶液中における E-pH-TGSCC 線図

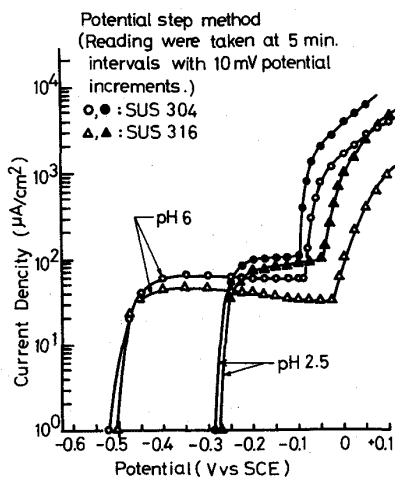


図4 250°C, Cl^- 500 ppm 水溶液中における陽分極曲線

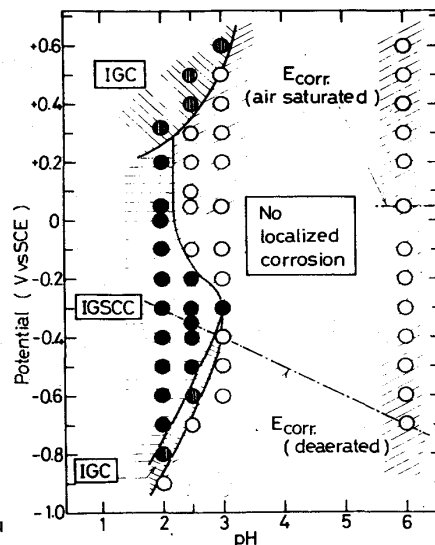


図5 285°C, 0.005M- Na_2SO_4 水溶液中における鋭敏化 304 鋼の E-pH-IGSCC 線図

移行するようである。

これらの SCC 発生下限界電位は

図4に示す分極曲線との対応でみると、孔食電位よりも $\sim 0.05\text{V}$ 程度卑な電位にあることが判る。そして、孔食電位が貴な場合には TGSCC 発生下限界電位も貴になることから、高温塩化物水溶液中での TGSCC 発生は孔食と密接な関係にあることが明らかである。また、TGSCC における溶存酸素の役割りは前述のように、鋼の電位をその発生域にまで高めることにあることも明らかであろう。

一方、図5は高温 Na_2SO_4 水溶液中における鋭敏化 304 鋼の IGSCC に及ぼす pH および電位依存性を示したものである。pH 6 の場合は脱気中の自然電位(約 -0.7V)から $+0.6\text{V}$ の高電位の範囲の各電位に保持しても、SCC は生じなかったが、pH 3 以下の酸性溶液中では IGSCC を生じるようになり、pH の低下と共にその発生電位域は拡がる。pH 2.5 および pH 2 の場合、自然電位よりも卑な電位域でも IGSCC が生じているが、図6に pH 2.5 の例を示すように、真の陽極反応を示す局部電池陽分極曲線上では活性態から不動態への移行電位領域での SCC であることが判る。これらの結果より高温純水中における IGSCC の発生には隙間の存在による pH の低下が必要であり、溶存酸素の役割りは隙間内の液性変化に関係すると考えられる。

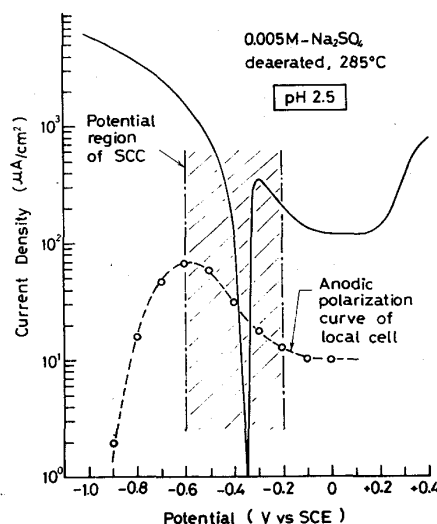


図6 外部分極曲線および局部電池陽分極曲線と IGSCC 発生電位域との対応

以上の結果が示すように、TGSCC は pH よりも電位依存性が顕著であり、その発生電位域は分極曲線上の過不動態域に相当するのに対して、IGSCC は pH 依存性が顕著であり、その発生電位領域は分極曲線上の活性態/不動態移行電位領域に相当するという大きな差異がある。

3.3 TGSCC および IGSCC に及ぼす合金成分の影響

表2は各種ステンレス鋼を脱気した 250°C の塩化物水溶液中にて、非脱気の場合の 304 鋼が示す自然電位である -0.05V に保持した場合の TGSCC 感受性を示したものである。304, 316, 25Cr-20Ni-ELC, 25Cr-22Ni-2Mo-ELN 鋼は Cl^- 500 ppm の場合いずれも TGSCC を生じたが、 Cl^- 50 ppm の場合は 304 鋼のみであった。また、前者の場合でも Mo 添加の 316, 高 Cr の 25Cr-20Ni-ELC および高 Cr, Mo 添加の 25Cr-22Ni-2Mo-ELN 鋼の順に TGSCC の程度は軽くなり、特に 25Cr-22Ni-2Mo-ELN 鋼では、その割れ

は目視では識別できない微小の孔食の底から極く微細なものであった。

Incoloy 800 は SCC は生じなかったが、Cl⁻500ppm の場合に浅く拡がりを持った孔食を起こしていた。Inconel 600 は SCC も孔食も生じなかった。

このように、高温水中における TGSCC 防止に対しては、孔食電位を貴側に移行させる Cr, Mo が有効成分であり、また沸騰 MgCl₂ 溶液中で有効成分であるとされている Ni も有効であることが判る。

図 7 は非脱気の高温純水中での各種ステンレス鋼の Double U-bend 法による T-T-IGSCC 相関を示したもので、各 C 曲線の内側が IGSCC を生じた範囲であることを示す。304 鋼は極めて広い熱処理範囲で SCC を生じたが、304ELC, 304ELN 鋼は 304 鋼に比べ著しくその範囲は狭くなり、Mo を添加した 316ELN や 316ELN-Nb 鋼では更にその範囲が狭くなった。これらの結果が示すように、C 含有量を低減して Cr 炭化物の粒界析出に基づく Cr 欠乏層の生成を抑えることによって、高温純水中での IGSCC 感受性は著しく低下する。更に Mo を添加することによって、T-T-SCC 線図を長時間側に移行させる。また Mo は、304ELC 鋼等に認められる孔食状の局部腐食や浅い TGSCC の発生も防ぎ、高温純水中における安定した耐食性を与える。Ni の影響に関しては詳細には検討していないが、Ni 基合金も高温水中において Cr 欠乏層に起因する IGSCC を生じることが知られており、また Ni の増加に伴って、マトリックス中の C の溶解度は減少して炭化物を析出しやすくなることから、IGSCC に対しては有害成分であろう。

以上のように、高温水中における TGSCC と IGSCC に及ぼす合金成分の影響には、特にその作用機構において著しい差異が認められる。

4. まとめ

高温水中におけるオーステナイトステンレス鋼の塩化物応力腐食割れと高温純水粒界応力腐食割れの相異について電気化学的な観点から検討した。前者の SCC は pH よりも電位依存性が顕著であり、無負荷状態で測定した孔食電位の近傍で発生するので、孔食電位を貴側に移行させる Cr, Mo の添加によりその感受性は軽減される。一方、後者の SCC は著しい pH 依存性を示し、酸性溶液中での活性態／不働態遷移電位領域での Cr 欠乏層の溶解が支配的であり、そのため基本的には C 含有量の低減により防止できる。

このように、両者の SCC 感受性評価試験における SCC 発生電位領域や合金成分の作用機構について顕著な差異が認められた。

<参考文献>

- 1) 腐食防食協会分科会報告：防食技術，27(1978) p.671
- 2) 福塚、下郡、藤原、泊里：腐食防食協会第24回腐食防食討論会予稿集(1977) p.13
- 3) 福塚、下郡、藤原、泊里、原：腐食防食協会'79 春期学術講演大会予稿集(1979) p.7
- 4) 福塚、下郡、藤原、泊里：腐食防食協会第26回腐食防食討論会予稿集(1979) p.178

表 2 各種ステンレス鋼の定電位法による TGSCC 感受性 (-50mVvsSCE, 250°C, pH6, deaerated)

Steel	Cl ⁻ conc. (ppm)	
	50	500
SUS 304	●	●
SUS 316	○	●
25Cr-20Ni-ELC	○	●
25Cr-22Ni-2Mo	○	P + ●
Incoloy 800	○	P
Inconel 600	○	○

●: SCC

○: No localized corrosion

P: Pitting corrosion

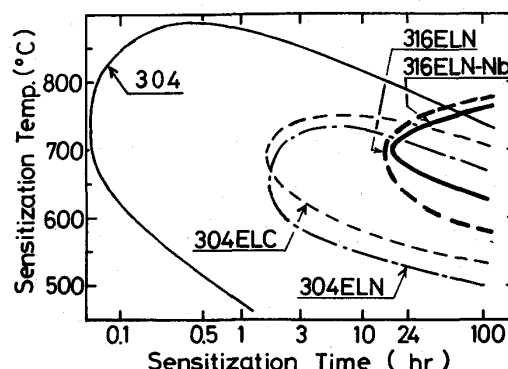


図 7 空気飽和の 285°C 純水中における各鋼種の T-T-IGSCC 線図 (Double U-bend 法)