

鑄造 2 相ステンレス鋼のPWSCC感受性に及ぼす熱時効の影響 (第 2 報)

— SSRT後の破面解析からの考察 —

Influence of Thermal Aging on Primary Water Stress Corrosion Cracking of Cast Duplex Stainless Steel (Second Report)

— Consideration on Fractography after Slow Strain Rate Technique —

山田 卓陽 (Takuyo Yamada)* 千葉 吾郎 (Goro Chiba)*
戸塚 信夫 (Nobuo Totsuka)* 有岡 孝司 (Koji Arioka)*

要約 加圧水型軽水炉 (pressurized water reactors, PWRs) の 1 次冷却材主配管に使用されている鑄造 2 相ステンレス鋼の 1 次冷却水中の応力腐食割れ (primary water stress corrosion cracking, PWSCC) 感受性を調べるため、1 次冷却材模擬水中で 360℃においてその試料の低歪み速度試験 (slow strain rate technique, SSRT) と定荷重試験 (constant load test, CLT) を実施した。同材はフェライト相を 8～23% 含み、熱時効によりその機械的性質が低下する。そこでフェライト含有量および熱時効時間による SCC 感受性に対する影響に着目し、フェライト量の異なる 3 種類の試料 (8%, 15% および 23%) を準備し、400℃で 30,000 時間までの熱時効をさせて試料とした。

SSRT 後の破面観察から、未時効材においてはオーステナイト相のみが粒内型 (trans granular, TG) の SCC 感受性を持ち、時効材においてはオーステナイト相に加えてフェライト相も TGSCC 感受性を持つようになることが分かった。耐力の 1.2～2.0 倍の荷重条件で約 10,000 時間試験後の定荷重試験片の表面観察結果から、そのき裂発生位置は未時効材ではオーステナイト相粒内、時効材 (400℃で 10,000 時間) では相境界に多く見られ、この傾向は SSRT 後の破面観察結果の傾向と類似する。脆性破面率による評価から、23% フェライト相を含む鑄造 2 相ステンレス鋼は 400℃での熱時効により、時効時間が長くなるに伴い SCC 感受性が増大する。また、400℃で 30,000 時間時効した供試材と比較すると、15% と 23% フェライト材は 8% フェライト材よりも SCC 感受性が高い。

キーワード 鑄造 2 相ステンレス鋼, 熱時効, 低歪み速度試験, 定荷重試験, 1 次冷却水中の応力腐食割れ

Abstract In order to evaluate the stress corrosion cracking (SCC) susceptibility of cast duplex stainless steel which is used for the main coolant pipe of pressurized water reactors (PWRs), the slow strain rate technique (SSRT) and the constant load test (CLT) of the materials were performed in simulated primary water at 360℃. The cast duplex stainless steel contains ferrite phase with ranging from 8 to 23 % and its mechanical properties are affected by long time thermal aging. Therefore, we paid attention to the influence of its ferrite content and thermal aging on the SCC susceptibility of this unaged and aged stainless steel and prepared three kinds of specimen with different ferrite contents (23%, 15% and 8%).

The brittle fracture of the unaged specimens after SSRT mainly consists of quasi-cleavage fracture in austenitic phase. After aging, it changes to a mixture of quasi-cleavage fracture in both austenitic and ferritic phases. Microcracks were observed on the unaged specimen surfaces and aged ones for 10,000 hours at 400℃ after about 10,000 hours of the CLT under the load condition of 1.2～2.0 times of yield strength. The crack initiation sites of CLT specimens are similar to SSRT fracture surfaces. The SCC susceptibility of this 23% ferrite material increases with aging time at 400℃. The SCC susceptibility of 15% and 23 % ferrite materials are higher than that of 8% ferrite material with aging condition for 30,000h at 400℃.

Keywords cast duplex stainless steel, thermal aging, slow strain rate technique (SSRT), constant load test (CLT), primary water stress corrosion cracking (PWSCC)

* (株)原子力安全システム研究所 技術システム研究所

1. はじめに

脱気水に水素を添加した条件下におけるオーステナイト系ステンレス鋼の応力腐食割れ (stress corrosion cracking, SCC) に関する研究では, Totsukaら⁽¹⁾, Smialowskaら⁽²⁻³⁾ およびAndresenら⁽⁴⁾により, それらがSCC感受性を持つことが指摘されている. PWRsの1次冷却材主配管として使用されている鑄造2相ステンレス鋼は, フェライト相を含み鑄造組織であること以外は, その基本組成がオーステナイト系ステンレス鋼のSUS304あるいはSUS316と同等であることから, この鋼種においてもSCC感受性を持つ可能性がある.

またこの材料は, PWRsの実機使用温度域 (290℃~320℃) における長期間の使用により熱時効し, 靱性等の機械的性質が低下することが知られており⁽⁵⁻⁹⁾, このような材質変化がSCC感受性に影響を与える可能性も考えられる.

圧延材や鍛造材も含めると2相ステンレス鋼は化学プラントや油井管など過酷な環境に広く使用されているため, MgCl₂, H₂S環境中のSCC特性については多くの報告⁽¹⁰⁻¹³⁾がある. さらにSCC特性の熱時効による影響を調べた結果も報告されている⁽¹²⁻¹³⁾. しかし, PWRの1次冷却材模擬水中での鑄造2相ステンレス鋼のSCCすなわちPWSCCに関する研究は著者の知る限りこれまで報告されていない.

そこで前報⁽¹⁴⁾ および既報⁽¹⁵⁾において, 1次冷却材模擬水中においてSSRT試験およびCLT試験を実施し, SCS14A遠心鑄造材のPWSCC感受性を評価した. その結果, SSRT後の絞り評価から, 同材のPWSCC感受性はフェライト含有量が多いほど, また時効時間が長いほど高くなる傾向を示した. また, 定荷重試験片の表面観察から, 微小き裂の発生位置につい

て, 未時効材ではオーステナイト相中に, 時効材ではフェライト相とオーステナイト相の相境界において多く観察されることを確認し, この鋼材における概略的な時効の影響について明らかにした. しかし, SSRT後の破面は複雑な形態であったため, 脆性破面率の算出等の破面観察による十分な評価が加えられていなかった. そこで本報では, さらに400℃で30,000時間までの熱時効材を加え, SSRT後の破面をさらに詳細に観察した結果を用いてSCC感受性を再評価⁽¹⁶⁾し, 両相の時効の影響について再検証した結果を報告する. また, さらに長時間および荷重条件を変えた定荷重試験片表面の観察を行い, 微小亀裂発生位置の特定を試みた結果もあわせて報告する.

2. 実験方法

2.1 供試材

供試材は, (株)クボタの製造による2相ステンレス遠心鑄造管 (JIS SCS14A, ASTM CF8M相当とした) であり, フェライト目標含有量を8, 15および23% (以降それぞれF8, F15およびF23と呼ぶ) の3種類とした. これは前報で用いたものと同じものである. 供試材製作時の化学組成および各相における化学成分のエネルギー分散型X線 (energy dispersive X-ray, EDX) 分析結果を, それぞれ表1と2に再掲する. フェライト相とオーステナイト相中のCrとNiの量は, 3試料でほぼ同程度であった. SiとMnの量は, フェライト相とオーステナイト相ともに, 初期組成と同様の傾向で, SiはF8 < F15 < F23, MnはF8 > F15 > F23の順になっている. このオーステナイト相の組成は, SUS316の組成とほぼ同程度である.

表1 化学組成^a (mass%)

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	N
規格値	<0.08	<1.50	<1.50	<0.040	<0.040	9-12	18-21	2-3	-
F23	0.044	1.46	0.68	0.029	0.016	9.57	20.02	2.23	0.0501
F15	0.039	1.07	0.84	0.023	0.008	9.28	18.80	2.14	0.0558
F8	0.047	0.79	0.90	0.026	0.017	10.67	18.85	2.22	0.0562

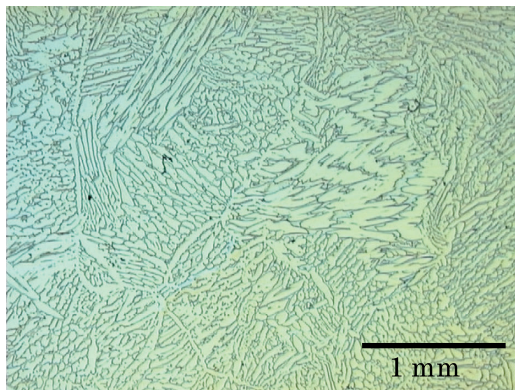
a ミルシートデータ

表2 試料 (F23, F15, F8) の各相の化学組成^b (mass%)

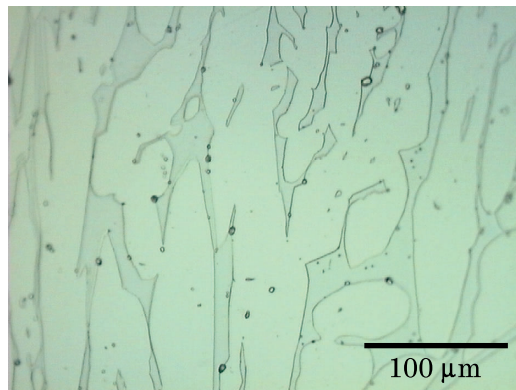
	Fe	Ni	Cr	Si	Mo	Mn
F23 α	63.78	5.57	25.52	1.67	2.91	0.55
F15 α	64.67	5.17	24.62	1.35	3.39	0.80
F8 α	63.55	5.54	25.32	1.05	3.65	0.89
F23 γ	66.28	9.46	20.13	1.40	1.84	0.89
F15 γ	66.98	9.15	19.64	1.24	2.02	0.97
F8 γ	65.82	10.0	20.03	0.94	2.20	1.01

^b 各相6点測定の平均値、加速電圧20kV、スタンダードレス法により定量

光学顕微鏡による供試材のマイクロ組織を図1～3に示す。F23, F15, F8はともに典型的な铸造2相ステンレス鋼の組織を呈している。

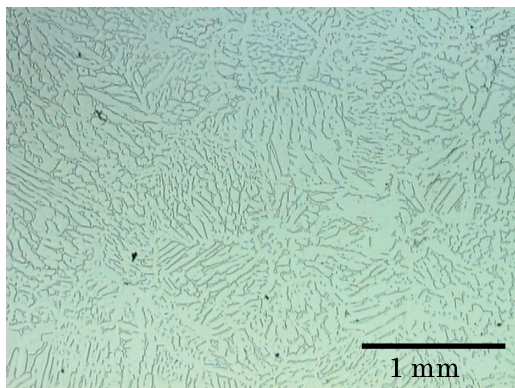


(a)

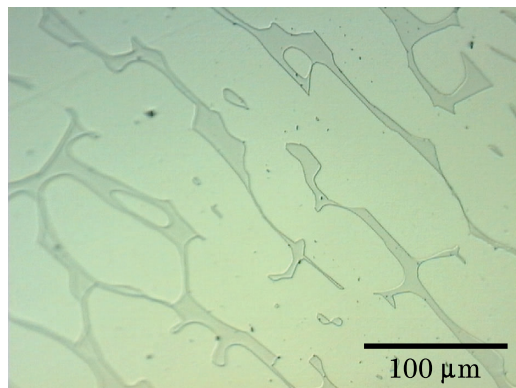


(b)

図1 F23の光学顕微鏡組織

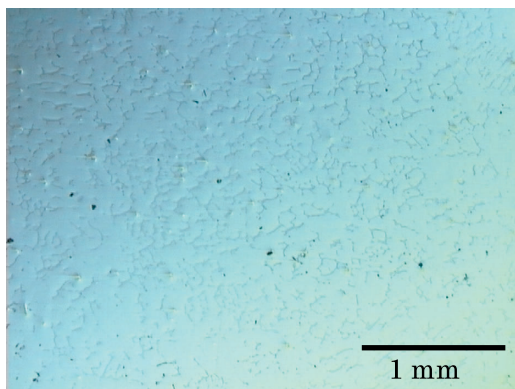


(a)

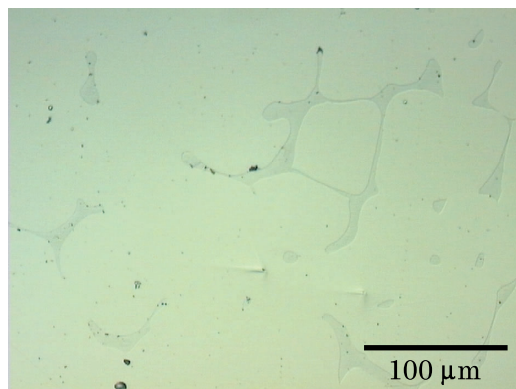


(b)

図2 F15の光学顕微鏡組織



(a)



(b)

図3 F8の光学顕微鏡組織

2.2 時効処理

前述のSCS14A遠心鑄造材について、熱時効反応を早めるため、実際の使用温度よりも高い400℃で最長30,000時間までの加速時効熱処理を施した。

2.3 試験条件

SSRT試験とCLT試験および大気中引張試験には、同一形状の試験片を用いた。その試験片形状を図4に示す。試験片は、配管の軸方向が引張方向となるように採取した。

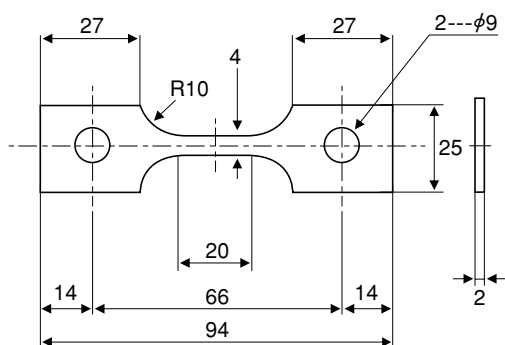


図4 試験片の寸法 (mm)

試験片を上記寸法のように採取後、表面をエメリー研磨紙#1200まで研磨し、各試験に用いた。

SSRT試験およびCLT試験は、国内のPWR1次冷却材を模擬した水質(500 ppm B + 2 ppm Li水溶液)中で、溶存水素濃度 2.75 ± 0.3 ppmの条件で行い、繰り返し数は2あるいは3とした。引張試験は温度360℃の大気中で行い、繰り返し数は1とした。CLT試験荷重は、360℃の大気中引張試験により求めた0.2%耐力($\sigma_{0.2}$)の1.2~2.0倍とした。各試験条件を表3に示す。

SSRT後の破面は、走査型電子顕微鏡(scanning electron microscope, SEM)により詳細観察を行った。定荷重試験片の表面についてもSEM観察を行い、その微小き裂の発生位置の特定を行った。

表3 試験条件の一覧

	試験温度	水質	歪み速度	荷重条件
引張試験	360℃	大気中	$8.3 \times 10^{-5} \text{ S}^{-1}$	—
SSRT試験	360℃	PWR1次系模擬水	$5.0 \times 10^{-7} \text{ S}^{-1}$	—
CLT試験	360℃	PWR1次系模擬水	—	耐力の1.2~2.0倍

3. 実験方法

3.1 SSRT後の破面観察結果

F23未時効材におけるSSRT後の破面の典型例を図5に示す。図中の写真は脆性破面部の一部を拡大して示した。左の写真で示すように破線より上部が脆性破面、同下部が延性破面を呈している。左の写真中の四角で囲った部分の拡大写真を右上に示す。この写真からオーステナイト相は典型的なTGSCC破面を呈していることが分かる。従って、オーステナイト相はPWR環境中でSCC感受性を持つといえる。一方フェライト相では、写真の中で白く見える部分の両側に隙間が形成されているのが観察される。この隙間は、フェライト相が延性的に断面収縮して引きちぎられたために形成されたものと解釈される。このことから、未時効材におけるフェライト相はSCC感受性を持たず、延性的に破壊するものと考えられる。

次にF23材を400℃で10,000時間の熱時効を施した材料におけるSSRT後の脆性破面部分の典型例を図6に示す。図中の写真は脆性部分の一部を拡大したものである。左の写真に示すように、その破線より上部が脆性破面、同下部が延性破面である。オーステナイト相は、未時効材の場合と同様に、典型的なTGSCC破面を呈している。一方、フェライト相は未時効材では延性破壊であったものが、時効材では脆性破面を呈している。400℃で10,000時間の時効では、シャルピー衝撃値の低下はほぼ飽和し、またフェライト相の硬さは $HV=690$ に達し⁽¹³⁾、脆化している。しかし、図6中右上に参考として示したように、同一時効条件の大気中の引張試験後破面は、完全に延性破面を示している。これは単に熱時効による脆化現象ではなく、環境の影響を受けた結果生じたものである。また、一般にSCC感受性は硬さが硬くなると高くなることが知られている⁽¹⁸⁾。従って、時効材においては、このフェライト相が硬化することにより、SCC感受性を持つように変化したものと考えられる⁽¹⁴⁻¹⁶⁾。

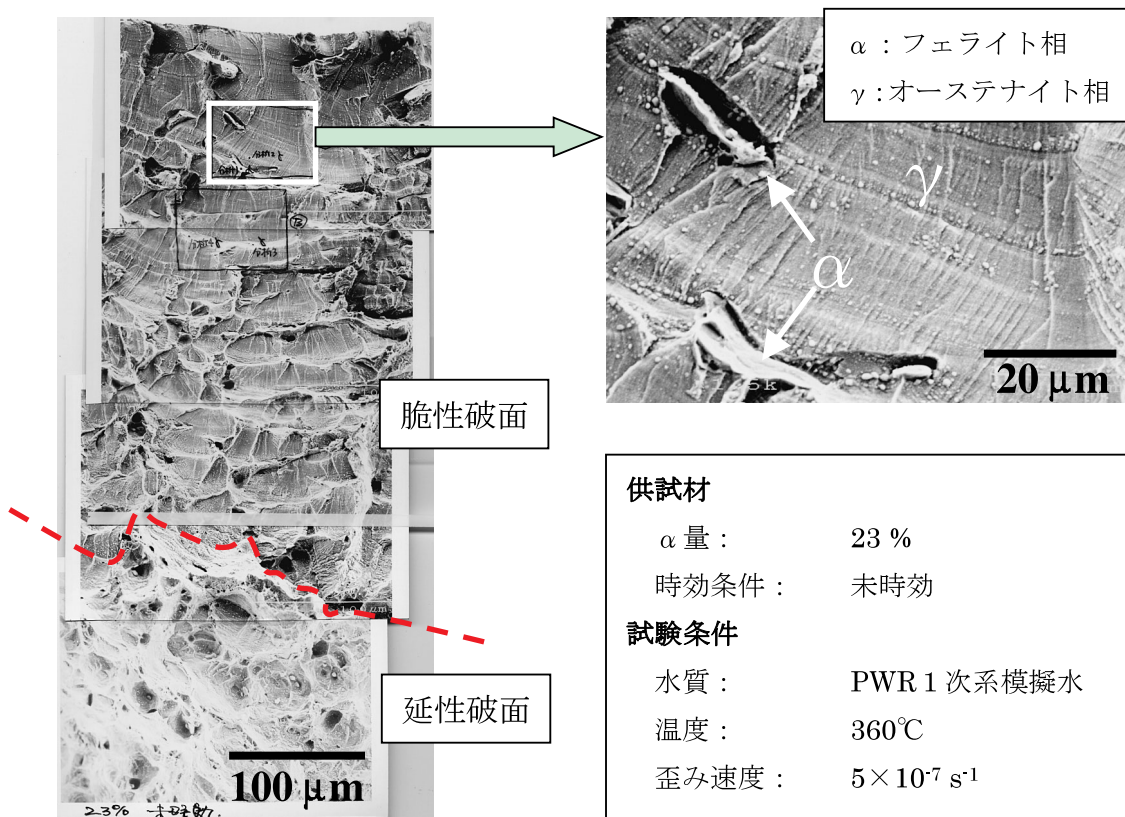


図5 未時効材におけるSSRT後の破面の脆性破面部分の典型例

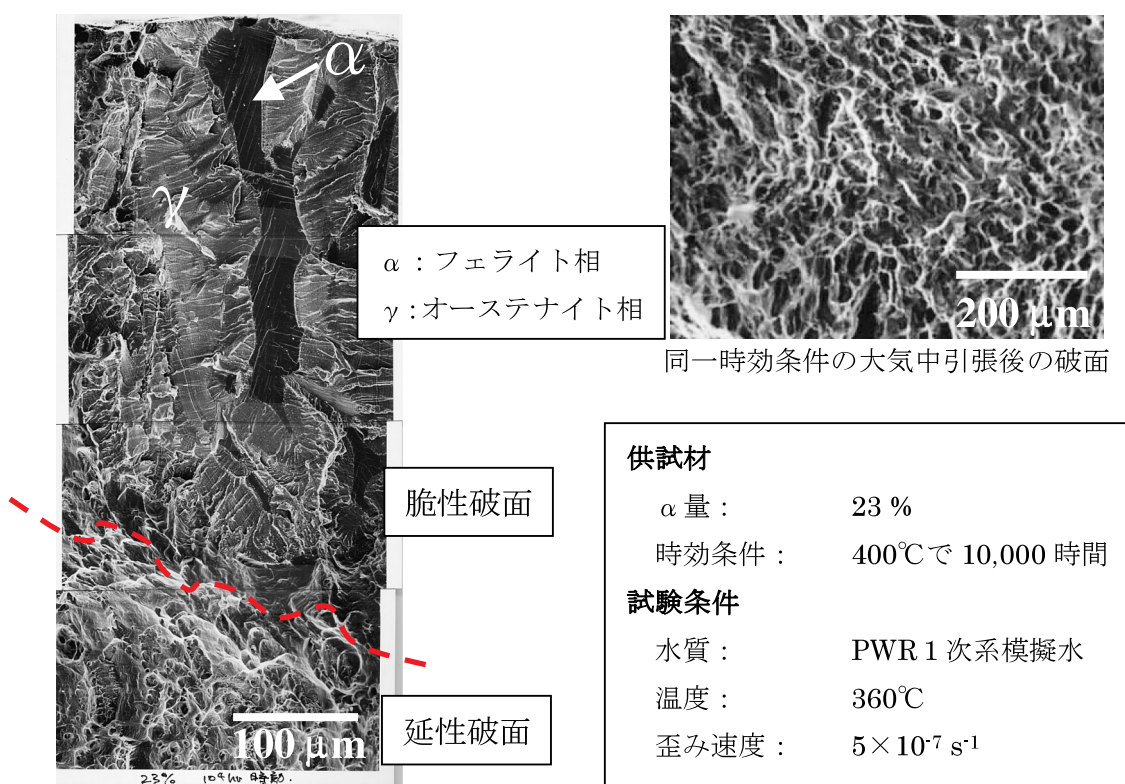


図6 時効材におけるSSRT後の破面の脆性破面部分の典型例

以上PWR環境中のSSRT後の破面詳細観察から、鑄造2相ステンレス鋼は未時効材においては、オーステナイト相のみがTGSCC感受性を持ち、フェライト相はSCC感受性を持たない。熱時効を加えると、オーステナイト相だけでなくフェライト相もSCC感受性を持つようになることが明らかとなった。

ここで、未時効材と時効材でその脆性破面を比較し、その割れの特徴をさらに検討する。脆性破面において、フェライト相に着目して未時効材と時効材を比較すると、そのフェライト相の存在面積が異なり、時効材の方が脆性破面中のフェライト面積率が多い。また時効材におけるフェライト相の面積率は、典型的な2相組織から比べても多い。図6におけるSSRT後の破面を再度確認すると、フェライト相の周りに存在するオーステナイト相の破面は、フェライト相の周りから放射状に進展した特徴を示している。

鑄造2相ステンレス鋼中のフェライト含有量は、局所的に見れば数%程度のばらつきがある。熱時効材ではオーステナイト相だけでなくフェライト相もSCC感受性を有するようになり、かつフェライト相のSCC感受性がオーステナイト相よりも高いため、フェライト相の多い断面が割れの経路になったものと考えられる。一方、未時効材では、フェライト相はSCC感受性を有さないため、フェライト相の少ない断面が割れの経路となったものと考えられる。これが未時効材と時効材の脆性破面で、フェライト相の面積率が異なる理由と考えられる。

3.2 SCC感受性の熱時効による影響評価

鑄造2相ステンレス鋼のSSRT後の破面は、その形態が複雑であるため低倍率観察だけではその破面率を評価することは困難であった⁽¹⁴⁾。そこで、SSRT後破面を100倍で観察した後、必要に応じてさらに高倍率(×500~2,000)で観察することにより、詳細な破面の特特定を行い、脆性破面率を評価した。

脆性破面率評価を行った代表例を図7に示す。脆性破面は、まず破面全体の領域を特定した後、各部の脆性破面を随時高倍率観察で確認後マーキングした。その後、脆性破面部の面積率を画像解析により算出し脆性破面率とした。このようにして求めた脆性破面率の熱時効時間による変化を図8に示す。一般に、SCC感受性の1つの指標として平均的なき裂進展速度(CGR_{SSRT})は、次式のように求められる。

$$CGR_{SSRT} \text{ (m/s)} = (Ts \times 1/2 \times Asc) \div t_{failure} \quad \dots (1)$$

ここで、 Ts は試験片の板厚、 Asc は脆性破面率、 $t_{failure}$ は破断時間を示す。

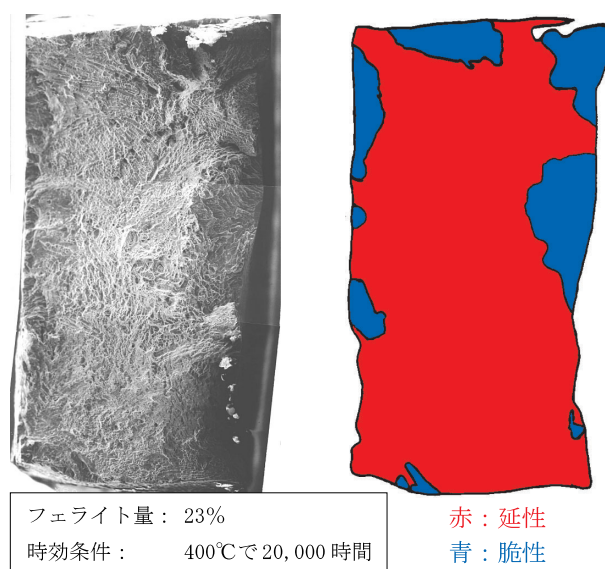


図7 SSRT後の脆性破面率評価の代表例

この CGR_{SSRT} を時効時間に対してプロットしたものを図9に示す。両図は各条件2あるいは3点のデータをそのままプロットし、破線はその平均値を示す。これらの図において、脆性破面率が増加、あるいはき裂進展速度が速くなればSCC感受性が増加したと判断できる。図8と図9から、F23材の脆性破面率およびき裂進展速度は、熱時効時間が長くなるに伴い増加していることが分かる。

ここで、オーステナイト相とフェライト相が、脆性破面率の増加にどのように寄与するか検討する。SSRT後の破面観察結果から、熱時効によりフェライト相がSCC感受性を有するようになると、フェライト相の多い断面が優先割れ経路となり、脆性破面中のフェライト面積率の増大が観察される。材料中のフェライト含有量は、局所的に見れば数%のばらつきがあるので、これが脆性破面率の増加の原因となる。一方、オーステナイト相は熱時効による影響をほとんど受けない⁽¹⁷⁾ので、SCC感受性にも大きな変化は無いものと考えられる。しかし、フェライト相の周りに存在するオーステナイト相の破面は、フェライト相の周りから放射状に進展した特徴が見られる。従って、フェライト相が先に割れることにより、オーステナイト相の脆性破壊が切り欠き効果により

促進され、これも脆性破面率増加に寄与したものと考えられる。

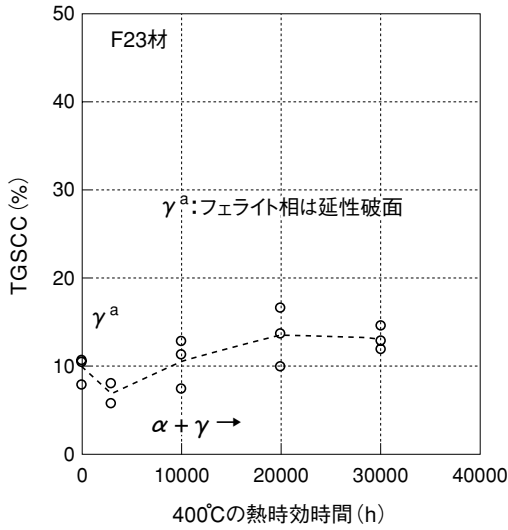


図8 脆性破面率の熱時効時間による変化

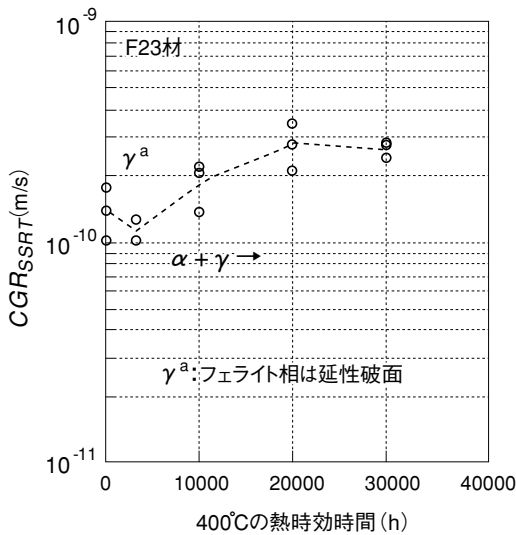


図9 CGR_{SSRT}の熱時効時間 (h)

3.3 SCC感受性のフェライト含有量による影響評価

ここまで、铸造2相ステンレス鋼のSCC感受性は熱時効に伴い増加し、その原因は熱時効によりフェライト相がSCC感受性を持つようになるためであることを明らかにした。このことからフェライト含有量の異なる材料では、特に長時間時効材でSCC感受性が異なるものと推定される。そこで400°Cで30,000時間の熱時効をした供試材について、脆性破面率とき裂進展速度をフェライト量に対してプロットした

結果をそれぞれ図10と図11に示す。図のようにF8材は、F15材とF23材に比べてSCC感受性が低い。これは、SCC感受性を増大させる原因のフェライト相が、F8材では充分な量存在しないため、熱時効の影響をほとんど受けないためと考えられる。このことは、F8材のシャルピー衝撃値の熱時効時間による変化が少ない⁽¹⁷⁾ こととも矛盾しない。

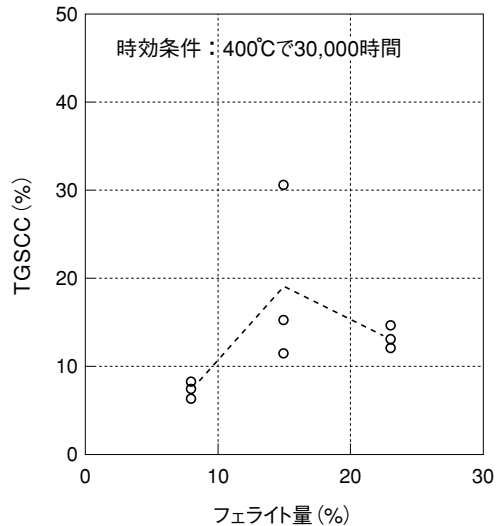


図10 脆性破面率のフェライト量による変化

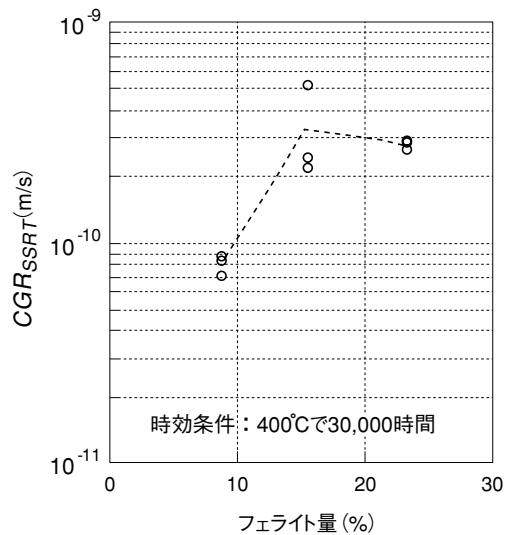


図11 CGR_{SSRT}のフェライト量による変化

3.4 CLT試験片表面の観察

ここでは、鋳造2相ステンレス鋼のSCC感受性をき裂発生の有無およびき裂発生応力条件の観点から検討する。

未時効材および時効材の360℃大気中の引張試験結果を図12に示す。400℃で10,000時間の時効により、0.2%耐力 ($\sigma_{0.2}$) および引張強さは増加する。このそれぞれの耐力に対して1.2~2.0倍の荷重応力条件で定荷重試験を実施し、適当な試験時間経過後、適宜試験片表面を観察し、き裂発生の有無およびき裂発生位置の特定を行った。未時効材の定荷重試験片表面の代表例を図13に示す。この図から未時効材においては、1.6~2.0倍の荷重応力条件で約10,000時間経過後の定荷重試験片の表面にき裂発生が確認された。この微小き裂は主にオーステナイト相中（粒内）に発生し、このき裂発生位置は、SSRT後の破面観察結果と一致する。

一方、時効材においては、図14にその代表例を示すように、オーステナイト相中以外にフェライト相中、フェライト相/オーステナイト相の相境界にも微小き裂が確認された。また、比較的低応力条件の場合には、相境界割れの方が粒内割れよりも多く観

察された。全ての領域の観察は困難であったため定量的評価は困難であるが、フェライト相中の割れよりも相境界割れの方がき裂発生位置として頻度が多かった。これらのき裂発生位置は、SSRT後の破面観察結果と類似しているが、完全には一致しない。この点に関してはさらに検討が必要である。

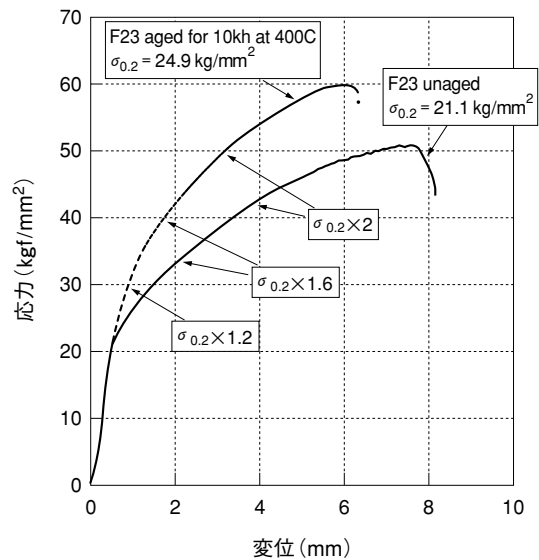


図12 23%フェライト未時効材および時効材の360℃大気中の引張試験結果

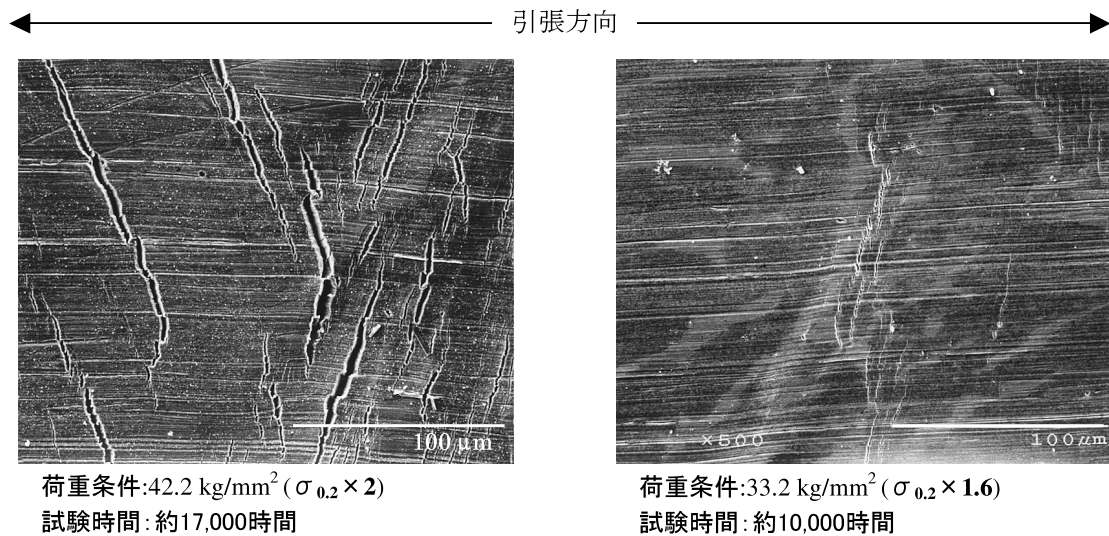


図13 未時効材の定荷重試験片表面の代表例 (F23)

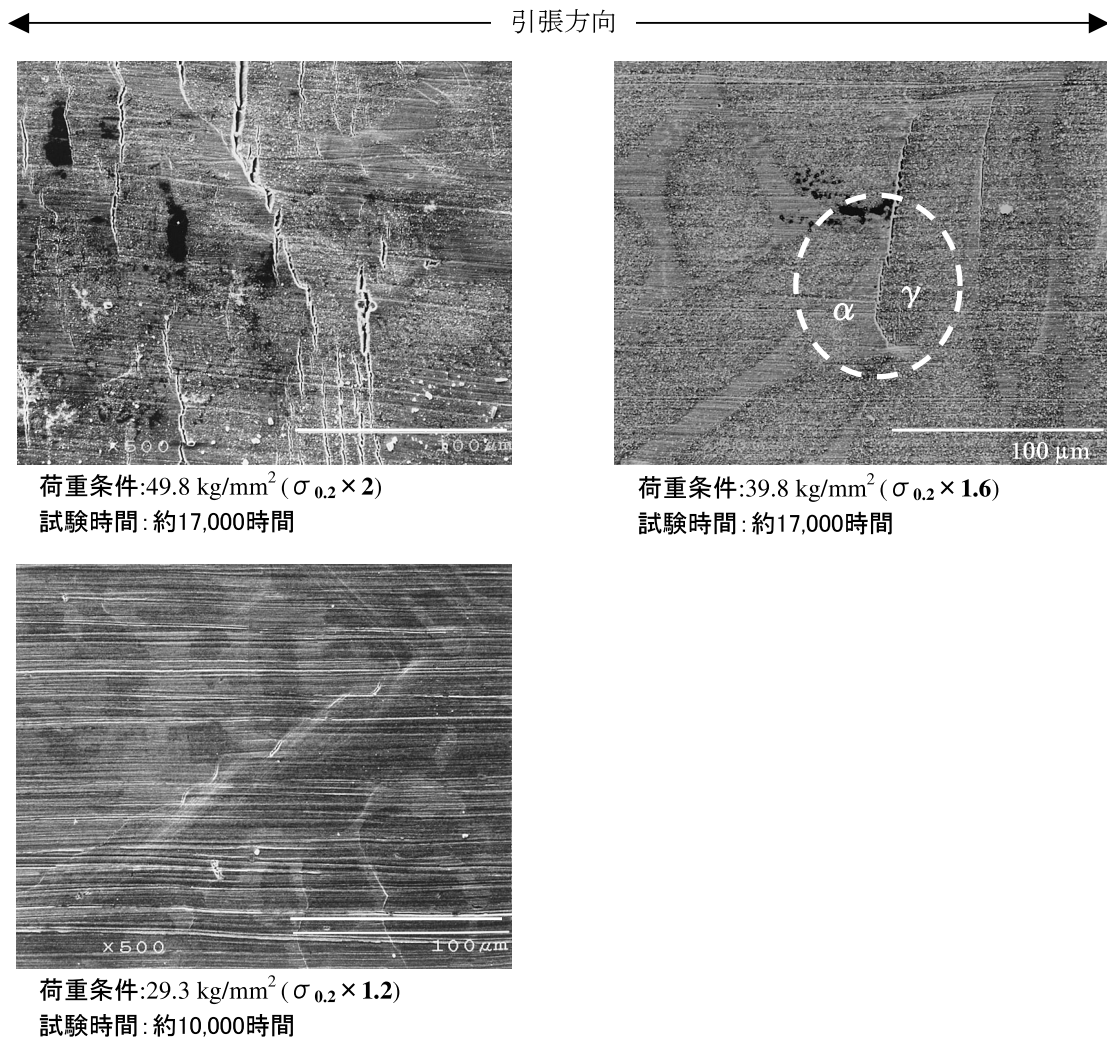


図14 時効材の定荷重試験片表面の代表例 (F23, 400℃で10,000時間)

4. まとめ

PWRsの1次冷却材主配管でよく用いられるSCS14A遠心铸造2相ステンレス鋼について、フェライト量8, 15, 23%の供試材を製作し、未時効材と400℃ 30,000時間までの時効材に対し、1次冷却材模擬水中360℃においてSSRT試験とCLT試験を行い、PWSCCに関し以下の結果を得た。

- (1) SCS14A遠心铸造材は、360℃のPWR一次系模擬水中でSCC感受性を有し、このPWSCC感受性は23%フェライト材において、熱時効(400℃)時間が長いほど増加する。
- (2) また、このPWSCC感受性は長時間時効材(400℃で30,000時間)と比較すると、15%と23%フェライト材は8%フェライト材よりもPWSCC感受性が高い。従って、熱時効材においてフェライト相は、SCC感受性の増大因子

である。

- (3) SSRT試験による破面形態は、未時効材ではオーステナイト相のTGSCC破面、フェライト相の延性破面であるが、時効するとフェライト相もTGSCC破面となり、オーステナイト相とフェライト相両相がTGSCC感受性を有するようになる。
- (4) CLT試験により、23%フェライト材は未時効材では0.2%耐力の1.6~2倍、時効材(400℃で10,000時間)では1.2~2倍の応力条件で試験片表面に微小き裂が観察された。その微小き裂は、未時効材では主としてオーステナイト相粒内に、時効材ではフェライト相/オーステナイト相の相境界に多く観察され、このき裂発生位置はSSRT後の破面観察結果と類似している。

以上の結果から、铸造2相ステンレス鋼における

PWSSC感受性が熱時効とフェライト含有量の影響を受け、応力条件によってはSCC感受性を有することが明らかとなったので、今後はき裂進展試験などを含め、低応力側の定量的なデータの蓄積を行う必要がある。

謝辞

本研究の遂行に当たり、破面解析に関わる多くの有効な助言を頂いた(株)神戸工業試験場の藤原昌晴氏に深く謝意を表します。また、本研究の試験実施につきましては、関電興業(株)の村上公治氏、辻井克実氏、平尾充司氏に、多大なご協力頂きましたのでここに感謝します。

文献

- (1) N.Totsuka and Z.Szklarska-Smialowska, *Corrosion*, **44** [2], pp.124-126 (1988).
- (2) Z.Szklarska-Smialowska, Z.Xia and S.W.Shakawy, *Corrosion*, **48** [6], pp.455-462 (1992).
- (3) S.W.Shakawy, Z.Xia and Z.Szklarska-Smialowska, *Journal of Nuclear Materials* 195, pp.184-190 (1992).
- (4) P.L.Andresen, T.M.Angeliu, W.R.Catlin, L.M.Young and R.M.Hprn, *Corrosion/2000*, paper No.203 (2000)
- (5) P.L.Andresen, T.M.Angeliu and L.M.Young, *Corrosion/2001*, Paper No.01228 (2001).
- (6) A.Trautwein and W.Gysel, *Stainless Steel Castings*, ASTM STP **756**, pp.165-189 (1982).
- (7) O.K.Chopra, *SMiRT* 13, pp.349-354 (1995).
- (8) T.Tanaka, S.Kawaguchi, N.Sakamoto and K.Koyama, *ASME, PVP-318*, pp.141-146 (1995).
- (9) L.Mraz, F.Matsuda, Y.Kikuchi, N.Naruo and S.Kawaguchi, *Trans. JWRI*, **23** [2], pp.213-222 (1994).
- (10) R.Oltra, A.Desestret, E.Mirabal and P.Bizouard, *Corrosion Science*, **27** [10/11], pp.1251-1269 (1987).
- (11) A.A.EL-Yazugi and D.Hardie, *Corrosion Science*, **40** [6], pp.909-930 (1998).
- (12) 滝沢貴久男, 志水康彦, 樋口義弘, 田村今男, *鉄と鋼*, **67** [2], pp.353-361 (1981).
- (13) 滝沢貴久男, 志水康彦, 樋口義弘, 田村今男, *鉄と鋼*, 69 [7], pp.829-836 (1983).
- (14) 山田卓陽, 根岸和生, 戸塚信夫, 中島宣雄, *Journal of the Institute of Nuclear Safety System* 2001, **8**, pp.125-133 (2001).
- (15) T. Yamada, K. Negishi, N. Totsuka and N. Nakajima, *Corrosion/2002*, Paper No.02524 (2002).
- (16) T. Yamada, K. Negishi, N. Totsuka, N. Nakajima and K. Arioka, *Fontevraud* 5, Paper 011 (2002).
- (17) 山田卓陽, 根岸和生, 工藤大介, 桑野壽, *Journal of the Institute of Nuclear Safety System* 2000, **7**, pp.145-158 (2000).
- (18) 下平三郎, 腐食・防食の材料科学, アグネ技術センター(1995).