

脱気高温水中におけるステンレス鋼の応力腐食割れ — 粒界炭化物析出による SCC 抑制効果, および Mo と Cr の影響評価 —

Stress Corrosion Cracking of Stainless Steels under Deaerated High-Temperature Water
— Influence of Grain Boundary Carbide Precipitation, and Effect of Mo and Cr in Alloys —

山田 卓陽 (Takuyo Yamada)* 寺地 巧 (Takumi Terachi)*

宮本 友樹 (Tomoki Miyamoto)* 有岡 孝司 (Koji Arioka)*

要約 前報では, 低電位条件下におけるステンレス鋼 SUS316 の粒界型応力腐食割れに及ぼす粒界炭化物の影響を調べるため, 320°C の脱気純水および水素添加 (0.3ppm) 純水中で厚さ (t) 12.5mm のコンパクト・テンション (compact tension, CT) 試験片を用いたき裂進展試験を実施し, これらの環境中での SUS316 の粒界型応力腐食割れき裂進展は, たとえ Cr 欠乏層が存在したとしても, 粒界炭化物析出によって抑制されることを確認した. 本報ではさらに, (a) Mo を含まないステンレス鋼 SUS304, (b) 母材中の Cr 濃度を 20% まで増加させた高 Cr 濃度ステンレス鋼, および (c) 粒界 Cr 欠乏層のみを回復させ炭化物析出を残存させた Cr 欠乏回復材を評価対象に加え, き裂進展挙動に及ぼす粒界炭化物析出の影響および母材中 Mo と Cr 濃度の影響を実験的に検討した.

その結果, (1) 冷間加工した SUS316 および SUS304 は鋭敏化のない溶体化状態でも応力腐食割れの進展が観察され, 破面形態は粒界型であった. (2) 鋭敏化 (650°C × 24h と 48h) 状態では, 両者ともき裂進展がほとんど観察されなかった. (3) SUS316 と SUS304 のき裂進展挙動に大きな違いは見られなかった. (4) 高 Cr 濃度材 (CW20% 20Cr316, CW20% 20Cr304) は, 通常のステンレス鋼に比べて, 少しだけ SCC 抑制効果が見られるが, その効果は炭化物析出によるものよりも小さい. (5) 鋭敏化 (650°C × 24h と 48h) 状態および Cr 欠乏回復材では, 多数の $M_{23}C_6$ 型の粒界炭化物の存在を確認した. この溶体化材と鋭敏化材の粒界型き裂進展挙動の違いと粒界の炭化物析出状況から, 少なくとも水素添加 (0.3 ppm) 純水中でのステンレス鋼の粒界型応力腐食割れ感受性は, 母材中の Mo と Cr, 粒界の Cr 欠乏層の有無にかかわらず, 粒界炭化物析出によって抑制されることが確認された.

キーワード ステンレス鋼, 粒界型応力腐食割れ, 脱気高温水, 鋭敏化, 粒界炭化物, Cr 欠乏層回復, 軽水炉

Abstract In order to evaluate the influence of grain boundary carbide on IGSCC susceptibility of stainless steel, crack growth rate tests were performed under deaerated or 0.3 ppm hydrogenated pure water environments at 320° C using half-inch compact tension (CT) specimens. In our previous report, CT testing showed that the susceptibility of CW316 to IGSCC was inhibited by the precipitation of grain boundary carbide under these environments. The result suggested quite different behavior from that in an oxygenated high-temperature water environment. In this study, the influence of (1) Mo and (2) Cr content in alloys, and (3) Cr depletion at the grain boundary on the IGSCC growth behavior in stainless steel was studied at 320°C under a 0.3-ppm hydrogenated pure-water environment.

As a result, (1) IGSCC growth was observed on non-sensitized CW20%316, CW20%304, CW20%20Cr316, and CW20%20Cr304 under a 0.3-ppm hydrogenated pure-water environment at 320°C. (2) IGSCC growth was not observed for sensitized CW20%316 and CW20%304 (at 650°C x 48 or 24 h) and healing heat-treated CW20%316 (at 650°C x 48 h + 900°C x 0.5 h) under the same water environment. (3) The susceptibility of high Cr content materials (CW20%20Cr316 and CW20% 20Cr304) to IGSCC resistance was improved that of conventional CW316 and CW304 under the same water environment. The higher Cr content is effective in inhibiting susceptibility to IGSCC, but the inhibiting effect of Cr content is smaller than the effect of the grain boundary carbide. (4) These differences in IGSCC suggest that grain boundary carbide has a beneficial effect in improving IGSCC resistance, at least in a 0.3-ppm hydrogenated pure-water environment, despite the Mo content and Cr depletion at grain boundary.

Keywords stainless steel, intergranular stress corrosion cracking, deaerated high temperature water, sensitization, grain boundary carbide, healing heat treatment, Light Water Reactor

* (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

材料が強い冷間加工を受けた場合、非鋭敏化ステンレス鋼 (SUS316L など) でも粒界型応力腐食割れ (intergranular stress corrosion cracking, IGSCC) が発生する事例が近年一部の軽水型原子力発電所 (沸騰水型原子炉 (boiling water reactor, BWR) におけるシュラウドなど) で報告されている⁽¹⁾。その対策の一つとして、IGSCC 感受性が環境の電位の影響を受けることから、水素注入などにより系統構成材料の電位を下げる努力が国内外の BWR プラントで既に進められている。以上のような背景から、IGSCC 感受性の抑制を目的とする材料開発は、水素注入などの実機環境の変化を踏まえた検討が必要である。しかし加圧水型原子炉 (pressurized water reactor, PWR) の 1 次冷却材のように水素を含む高温水中においては、酸素滞留部⁽²⁾や照射誘起応力腐食割れ (irradiation assisted stress corrosion cracking, IASCC)⁽³⁾ など特殊な事例を除いて、実機ステンレス鋼配管で SCC 発生事例はなかったことから、この種の低電位環境でのステンレス鋼の IGSCC に関する研究例は未だ十分でない。

実験室的には Totsuka や Smialowska ら⁽⁴⁾⁽⁵⁾、金島ら⁽⁶⁾⁽⁷⁾、有岡ら^{(8)~(10)} は、予歪付き定引張速度 (constant elongation rate technique, CERT) 試験により、加工を加えたステンレス鋼が水素を添加した高温水中で SCC 感受性を持つ可能性を指摘している。Andresen ら^{(11)~(15)} は鋭敏化していない SUS316 の冷間加工を加えた材料を用いたき裂進展 (compact tension, CT) 試験で、従来報告されている IGSCC の臨界電位に比べ十分低い水素濃度 (18cc/kg-H₂O DH₂) の 288°C 純水中で、酸素を含む電位の高い条件に比べき裂進展速度は低減するものの IGSCC の進展を完全に抑制することは困難である実験事実を報告している。加えて、CT 試験による同種の試験結果は、Shoji ら⁽¹⁶⁾、Castano ら⁽¹⁷⁾ および著者ら^{(18)~(20)} から報告されている。

一方、著者らは^{(9)(10)(21)~(24)} 水素を含む低電位の高温ほう酸水中でステンレス鋼の IGSCC 感受性に及ぼす材料因子の影響を CERT 試験で検討した結果、粒界炭化物を積極的に析出させることにより IGSCC 感受性は抑制されるという、従来の酸素を含む高い電位環境での知見と全く異なる結果を得ている。しかし、CERT 試験は材料因子を定性的に評価する方法として有効ではあるが、応力依存性など定量的評

価には議論が残る。

そこで、我々の研究グループでは、この脱気高温水中でのステンレス鋼の SCC き裂進展速度に及ぼす各種因子の影響に関するデータを系統的に整備中であり、特に SCC の伝播域の試験として比較的定量的な評価が可能なき裂進展試験を実施してきた。その結果、冷間加工の影響については、冷間加工度の増加に伴いき裂進展速度が速くなること、また加工方位の影響を受けることなどを既に報告している⁽²⁰⁾。粒界炭化物析出による SCC 抑制効果については、低電位条件下における SUS316 の粒界型応力腐食割れに及ぼす粒界炭化物の影響を調べるため、320°C の脱気純水および水素添加 (0.3ppm) 純水中でコンパクト・テンション型試験片を用いたき裂進展試験を実施し、少なくとも同環境中での SUS316 の粒界型応力腐食割れき裂進展は、たとえ Cr 欠乏層が存在したとしても、粒界炭化物析出によって抑制されることを確認しており⁽²⁵⁾、この結果は酸素を含む高電位環境下の挙動とは全く異なる。そこで、本報ではさらに、高電位環境では耐 SCC に有効と思われる材料中の Mo と Cr の影響を明らかにするため、(1) Mo を含まないステンレス鋼 SUS304、(2) 母材中の Cr 濃度を 20% まで増加させた高 Cr 濃度ステンレス鋼、および(3) Cr 欠乏層のみを回復させ粒界炭化物析出を残存させた Cr 欠乏回復材を新たに評価対象に加え、き裂進展挙動に及ぼす粒界炭化物析出の影響、および母材中 Mo と Cr 濃度の影響を検討した。

2. 実験方法

2.1 供試材

供試材は、ステンレス鋼 SUS316、SUS304 および両ステンレス鋼を基本組成とし、Cr 量のみ 20% まで増量させたもの (以降、20Cr316、20Cr304 と称す) で、1060°C で 1 時間の溶体化処理後、水冷したものを基本素材とした。これらの鋼の化学組成を表 1 に示す。

前報⁽²⁵⁾同様、炭化物析出の影響を調べるため、炭化物析出状態の異なる 3 種類の素材を準備した。すなわち、①粒界に炭化物のない素材として通常の溶体化材 (以降、非鋭敏化材と称す)、②粒界に少量 (以降、鋭敏化 (650°C × 1h) 材と称す) および③十分な量の炭化物のある素材 (鋭敏化 (650°C × 24 あるいは 48h) 材と称す) として、それぞれ 650°C ×

表1 供試材の化学組成 (wt.%) (溶鋼分析)

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Fe
SUS316	0.05	0.44	1.42	0.0024	0.0005	16.47	11.05	2.08	Bal.
SUS304	0.04	0.31	1.57	0.0029	0.001	18.33	9.21	-	Bal.
20Cr316	0.058	0.45	1.41	0.006	0.001	19.80	10.95	2.03	Bal.
20Cr304	0.058	0.46	1.45	0.004	0.001	19.95	10.05	-	Bal.

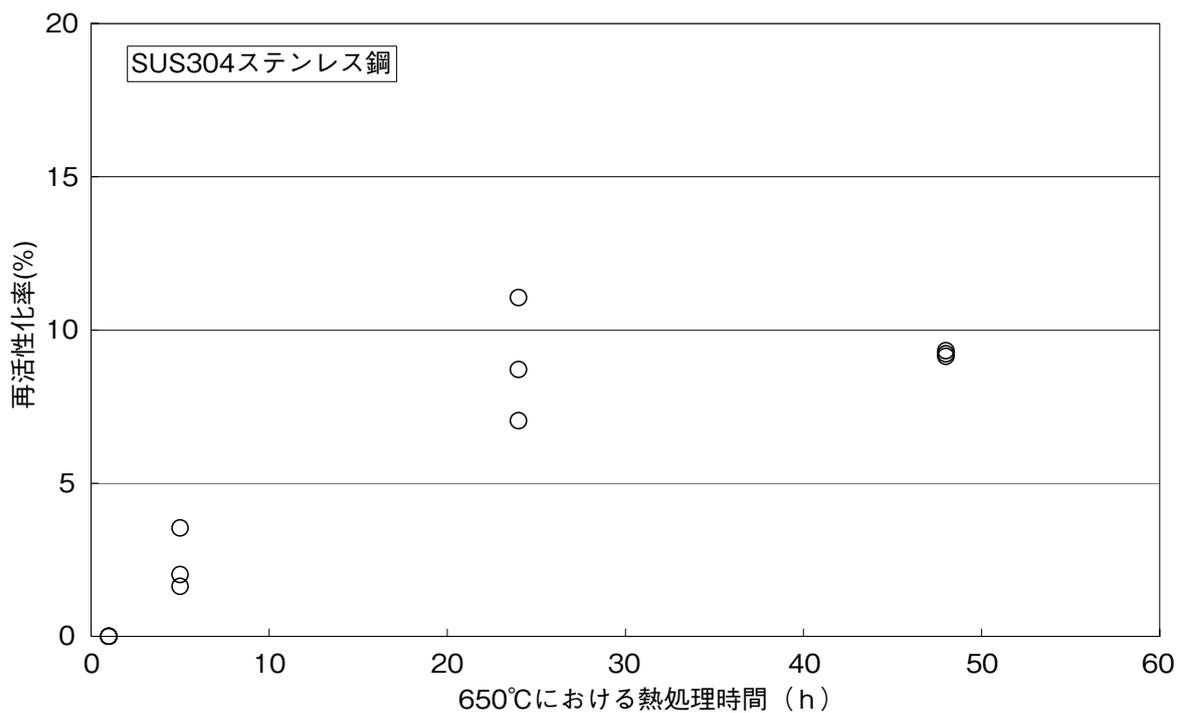


図1 SUS304 鋼の 650°C における鋭敏化度と熱処理時間の関係

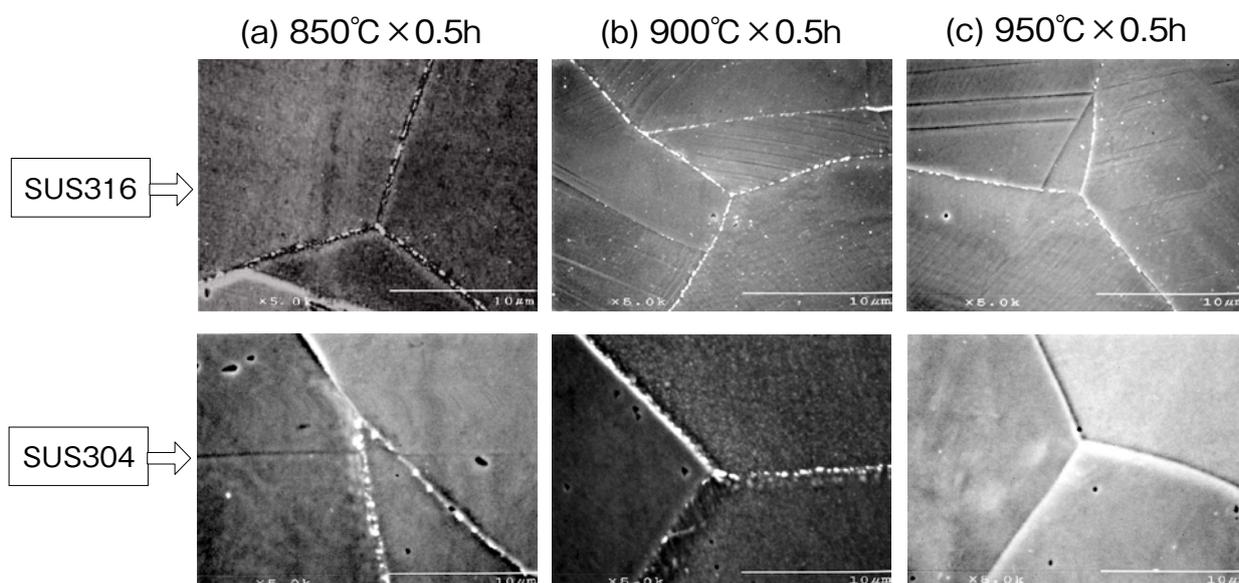


図2 回復熱処理材のエッチング後のSEM組織

表2 1/2TCT 試験片製作条件一覧

試験片名	製作条件
SUS316 非鋭敏化材* ¹	SUS316 (1060℃ × 1h WQ) + 冷間圧延 (圧下率 20%)
SUS316 鋭敏化 (650℃ × 1h) 材* ¹	SUS316 (1060℃ × 1h WQ) + 鋭敏加熱処理 (650℃ × 1h) + 冷間圧延 (圧下率 20%)
SUS316 鋭敏化 (650℃ × 48h) 材* ¹	SUS316 (1060℃ × 1h WQ) + 鋭敏加熱処理 (650℃ × 48h) + 冷間圧延 (圧下率 20%)
(a) SUS304 非鋭敏化材	SUS304 (1060℃ × 100min WQ) + 冷間圧延 (圧下率 20%)
(b) SUS304 鋭敏化 (650℃ × 1h) 材	SUS304 (1060℃ × 100min WQ) + 鋭敏加熱処理 (650℃ × 1h) + 冷間圧延 (圧下率 20%)
(c) SUS304 鋭敏化 (650℃ × 24h) 材	SUS304 (1060℃ × 100min WQ) + 鋭敏加熱処理 (650℃ × 24h) + 冷間圧延 (圧下率 20%)
(d) 20Cr316 非鋭敏化材	SUS316 系 Cr20% (1060℃ × 100min WQ) + 冷間圧延 (圧下率 20%)
(e) 20Cr304 非鋭敏化材	SUS304 系 Cr20% (1060℃ × 100min WQ) + 冷間圧延 (圧下率 20%)
(f) SUS316Cr 欠乏回復材	SUS316 (1060℃ × 100min WQ) + 鋭敏化熱処理 (650℃ × 48h) + Cr 欠乏回復処理 (900℃ × 0.5h) + 冷間圧延 (圧下率 20%)

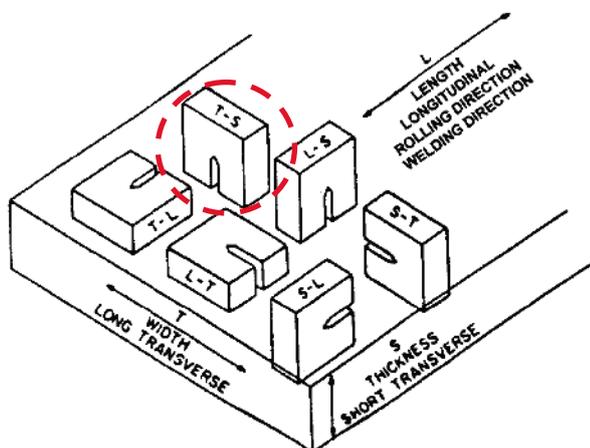
* 1: 前報で報告⁽²⁵⁾

図3 冷間加工方位と試験片採取方位の関係

1h と 24h あるいは 48h の鋭敏化材を選定した。なお、SUS304 の鋭敏化条件は、図 1 に示すように 650℃ で 24h 以降は飽和傾向を示すので、24h の条件を選定した。母材中 Cr 濃度影響評価用の高 Cr ステンレス鋼については、溶体化材を使用した。また、Cr 欠乏層のみを回復させ炭化物析出を残存させた Cr 欠乏回復材については、強鋭敏化材 (650℃ × 24

または 48h) を基本材とし、種々の熱処理条件を検討し、最適条件を選定した。以下にその概略を述べる。粒界炭化物が消失せずに Cr 欠乏層のみ回復する熱処理条件を決定するため、850℃、900℃ と 950℃ の 3 温度条件で 0.5h の熱処理を施した。これらの Cr 欠乏回復材の SEM 組織を図 2 に示す。SUS304 ステンレス鋼では、850℃ × 0.5h の条件でわずかながら、鋭敏化度が検出されたので、Cr 欠乏層は完全には回復していない。一方 950℃ × 0.5h では、鋭敏化度は 0 となったが、組織観察結果から粒界炭化物がほとんど消失していた。ステンレス鋼 SUS316 においても、950℃ × 0.5h の条件では、粒界炭化物が減少する傾向が見られたので、最適条件として鋭敏化度 0% の 900℃ × 0.5h を選定した。これら種々の素材は、各熱処理完了後、全て冷間加工を施した後、ASME E399 により定められた厚さ (t) 12.5mm のコンパクト・テンション (以下 1/2TCT と称す) 試験片を採取し、き裂進展試験に供した。冷間加工条件は常温での冷間圧延とし、1 回の圧下率 (断面減少率) を約 0.5mm、24 パスで冷間加工

し、最終の圧下率を 20% とした。1/2TCT 試験片は、図 3 に示すように全て圧延材の T-S 方位から採取した。種々の試験片の製作条件の詳細を一覧として表 2 に示す。

2.2 試験方法

(1) き裂進展速度評価

試験は再循環ループを有する 3 連式の液循環型定荷重腐食試験装置を用いて、き裂先端での応力拡大係数 (K 値) が $30 \text{ MPa}\sqrt{m}$ になるよう一定荷重を加え実施した。試験片は ASME E399 により定められた 1/2TCT 試験片とした。試験環境水には導電率が $0.1 \mu\text{S/cm}$ 以下の純水を使用し、溶存水素濃度 0.3 ppm の条件でき裂進展試験を実施した。き裂進展の試験期間は 1 ヶ月間とし、試験終了後に疲労試験機にて破面を開放した後、デジタルマイクロスコープ

および走査電子顕微鏡 (scanning electron microscopy, SEM) によりき裂長さを測定した。き裂長さは投影方向から実測される長さとし、一様なき裂進展が認められた試験片に関しては、破面の両サイド 2.5 mm を除く中央部で 5 点計測した値の平均値を採用した。一方、き裂進展量が短く、破面が局所的にしか存在しなかった試験片については、中央部の破面の全面積を算出し、一様なき裂を仮定して平均のき裂進展量を算出した。

(2) 金相組織、硬さ、鋭敏化度および粒界のキャラクタリゼーション

冷間加工による加工組織および鋭敏化による炭化物析出状況を観察するため、1/2TCT 試験片を一部切り出し、樹脂埋め鏡面研磨後、王水:グリセリン (1:3:2= 硝酸:塩酸:グリセリン) に 30 秒浸漬エッチングし SEM で観察した。

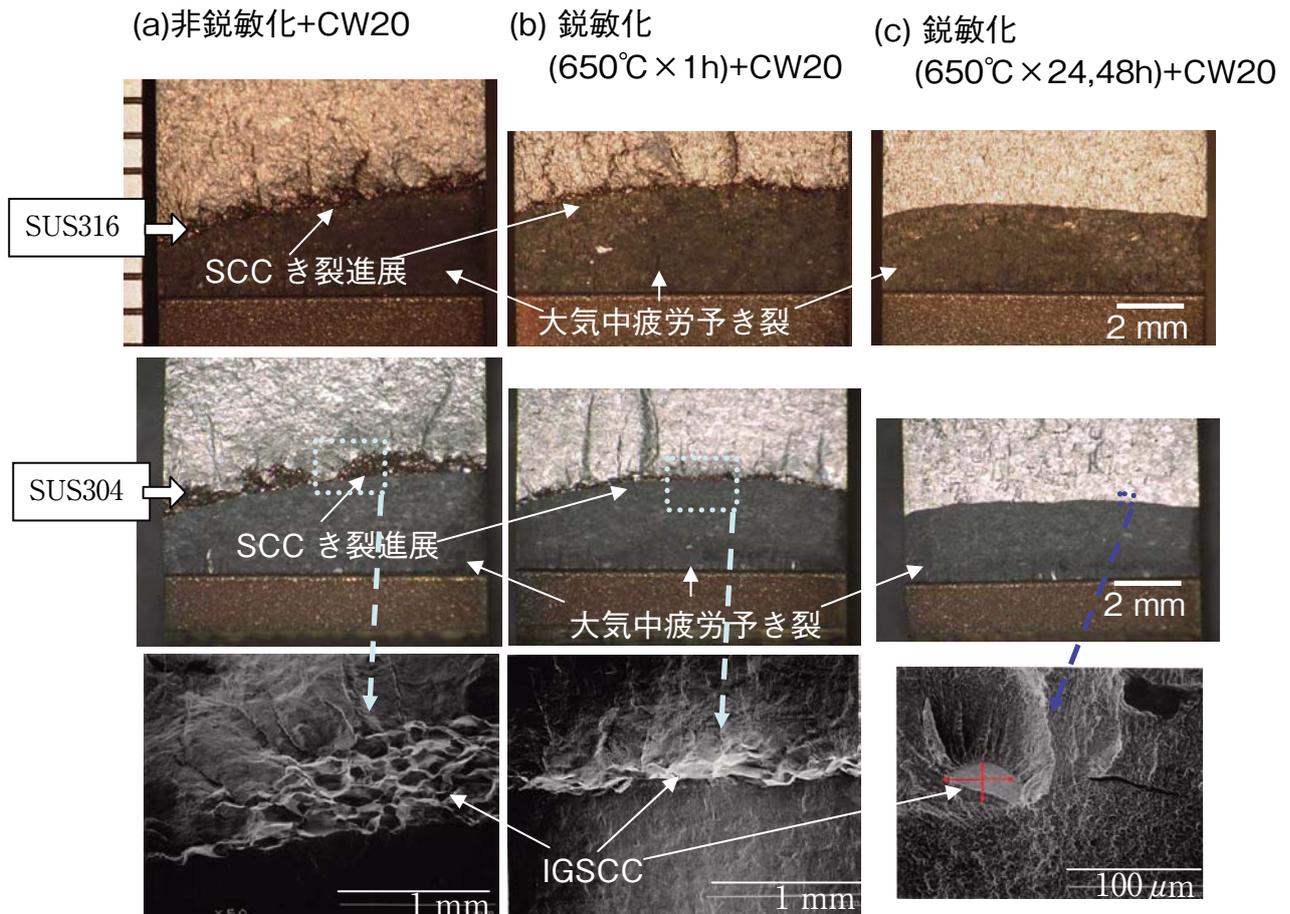


図 4 き裂進展試験後の破面観察結果 1

(試験環境: 320°C , 溶存水素 0.3 ppm 純水 $< 0.1 \mu\text{S/cm}$, $K \approx 30 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, 30 日)

上段⁽²⁵⁾: SUS316 のデジタルマイクロスコープ像, 中段: SUS304 のデジタルマイクロスコープ像,

下段: SUS304 の SEM 像

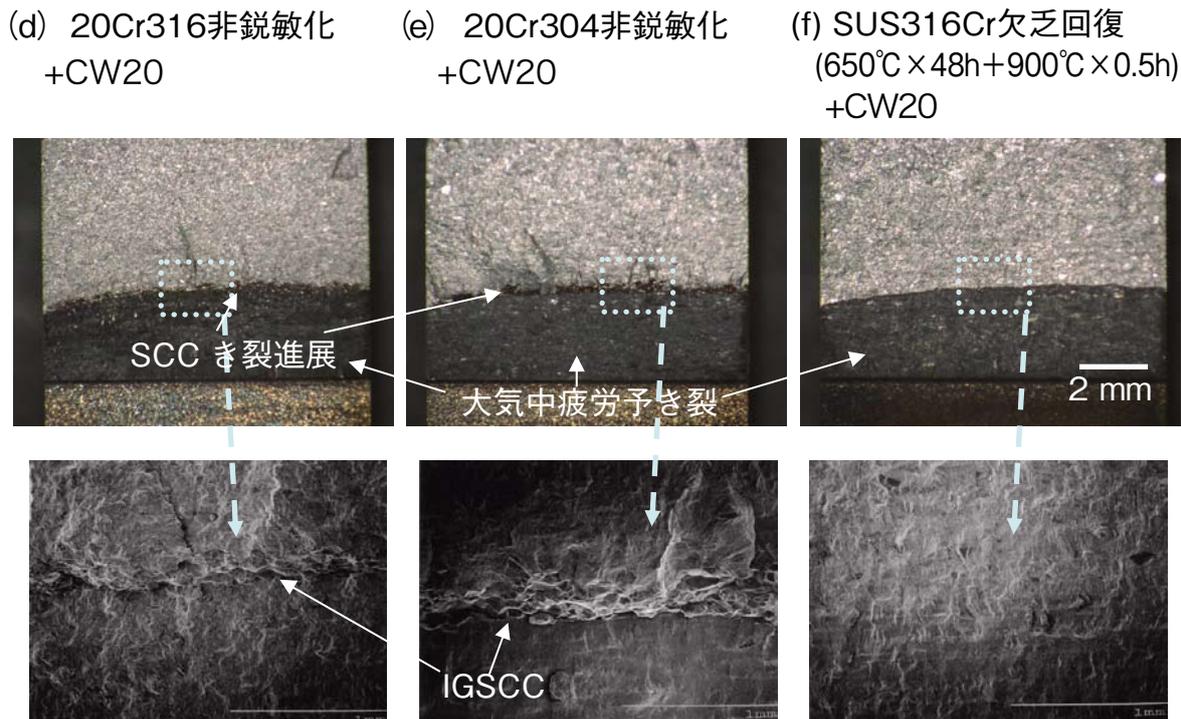


図5 き裂進展試験後の破面観察結果2
 (試験環境：320℃，溶存水素(0.3ppm)純水<math>$0.1 \mu\text{S/cm}$</math>，
 上段：デジタルマイクロスコープ像，下段：SEM像

各素材の機械的性質および鋭敏化状況等を簡易的に確認するため，硬さおよび鋭敏化度を測定した。各冷間加工材の硬さは，アカシ社製ビッカース硬度計 MVK-H2 により，荷重 1kg で各々 5 点以上測定し平均値とした。鋭敏化度は石川島検査計測(株)社製鋭敏化度測定器 DOS TESTER A-94 で測定した。また，冷間加工に伴う加工誘起マルテンサイト等の生成量の程度を確認するために，(株)フィッシャー・インストルメンツ社製フェライトスコープ MP30 で，材料中の磁性体組織量を測定した。

また，より詳細な炭化物析出状況の観察および粒界組成分析を行うため，透過電子顕微鏡 (transmission electron microscopy, TEM) およびエネルギー分散型 X 線 (energy dispersive X-ray, EDX) 分析を行った。TEM 用サンプルは，0.3mm 厚さ程度に切り出した試験片をエメリー研磨紙で 100 ~ 200 μm 厚さ程度に調整後，パンチで 3mm ϕ に打ち抜き円盤状とした。この TEM 用ディスクを -50 ~ -60℃ の 5% 過塩素酸 + メタノール溶液中，40V でツイーン・ジェット電解研磨装置にて孔を空け，TEM 試料とした。TEM 観察は，加速電圧 300kV で行い，適宜付属の SEM，走査型透過電子顕微鏡像 (scanning

transmission electron microscopy, STEM) 観察装置および EDX 分析装置を使用した。

3. 実験結果および考察

3.1 き裂進展試験結果

前報⁽²⁵⁾で報告した SUS316 のき裂進展試験後破面 (デジタルマイクロスコープ像) を図 4 の上段に再掲する。また同図中段 (デジタルマイクロスコープ像) および下段 (SEM) に SUS304 の結果を示す。さらに，図 6(a) (b) と (c) に同断面観察結果を示す。図 4 (a) 中段に示すように，SUS304 非鋭敏化材では，SUS316 と同様に有意な SCC き裂の進展破面が観察され，図 4(a) 下段にその代表例を示すように，その破面形態は粒界型である。また，その SCC き裂は，図 6(a) の断面観察結果が示すように，最大応力軸方向に対して 60 ~ 80° 傾いた方向に分岐して進展しており，これも同条件の SUS316 と同様の挙動である。一方，図 4 (b) 中段にあるように，SUS304 鋭敏化 (650℃ x 1h) 材においても有意な粒界型 SCC き裂の進展破面が観察されるが，その進展量は溶体化材

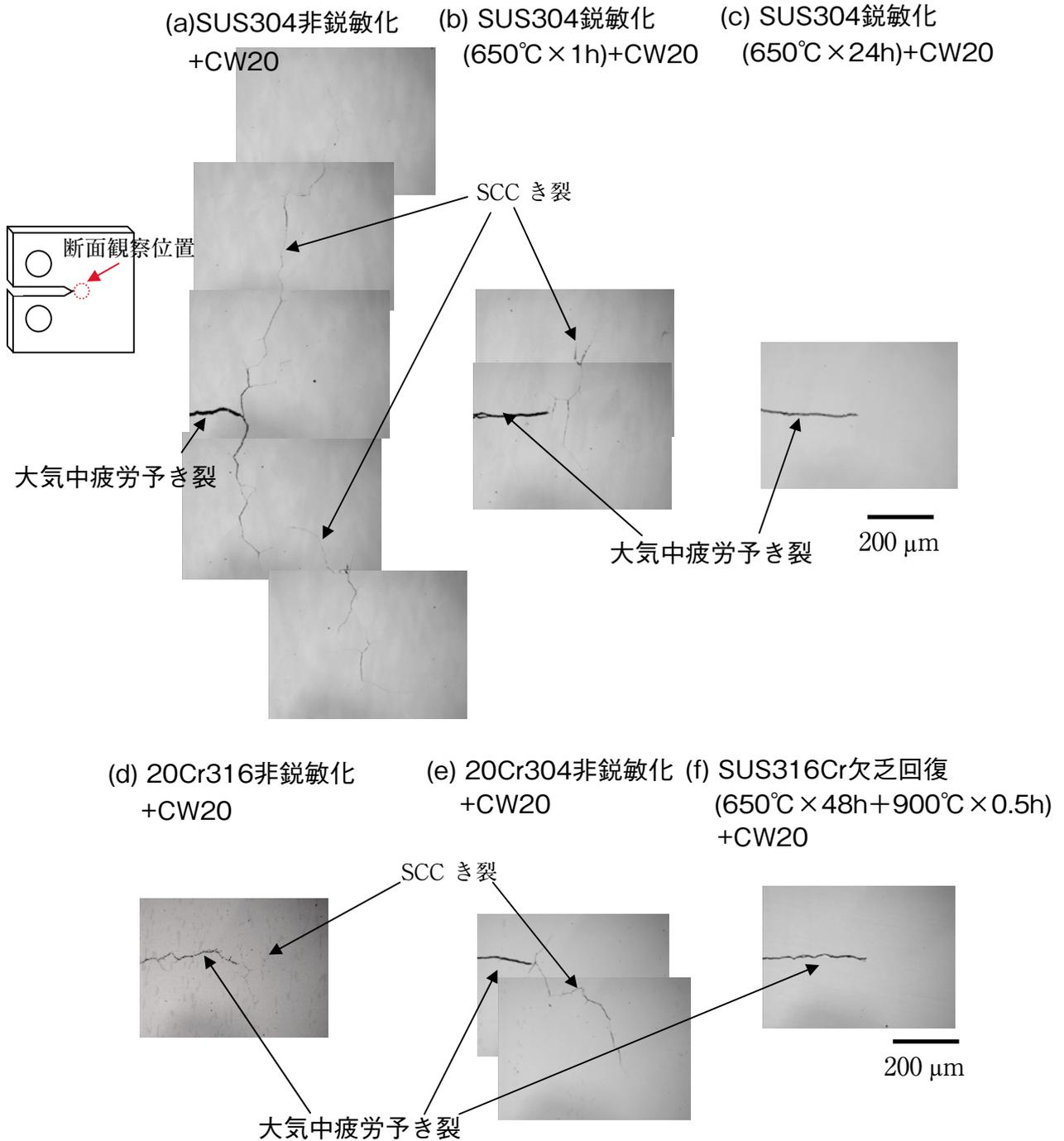


図6 き裂進展試験後の破面断面観察結果（デジタルマイクロスコープ像）
 （試験環境：320°C，溶存水素（0.3ppm）純水 $< 0.1\mu\text{S}/\text{cm}$ ， $K \approx 30\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ，30日）

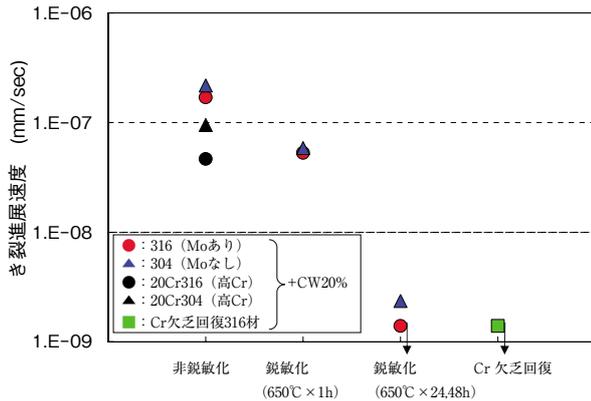


図7 各種ステンレス鋼のき裂進展速度

よりも少ない。さらに、SUS304 鋭敏化 (650°C × 24h) 材においては、図 4(c) 下段にあるように極めて局所的に 1 粒界に満たない破面が観察される部位があるが、図 4(c) 中段と図 6(c) に示すように、ほぼ有意な SCC き裂の進展破面は観察されない。SCC き裂進展量に差異はあるが、図 4 下段にその代表例を示すように、溶存水素 0.3 ppm 純水中で、全ての SCC き裂進展破面は粒界型である。また、鋭敏化条件を含む SCC き裂の進展挙動は、SUS316 と SUS304 はほぼ同じ傾向で、非鋭敏化材が最も進展し、鋭敏化 (650°C × 24h あるいは 48h) 材ではほとんど進展していない。

図 5(d) と (e) は、それぞれ母材中の Cr 濃度を 20% まで増加させた高 Cr 濃度ステンレス鋼、即ち 20Cr316 非鋭敏化材と 20Cr304 非鋭敏化材のき裂進展試験後破面を示す。上段のデジタルマイクロスコブ像から両者には有意な SCC き裂の進展破面が観察され、同図下段にその代表例を示すように、その破面形態は粒界型である。両者のき裂進展量は、図 4(a) に示した通常の SUS316 あるいは SUS304 に比べて少なく、この時点で母材中の Cr 濃度の増加は、耐 SCC に対して一定の効果があることがわかる。

図 5(f) に SUS316 鋭敏化 (650°C × 48h) 材の Cr 欠乏層のみを回復させ粒界炭化物析出を残存させた SUS316Cr 欠乏回復 (650°C × 48h + 900°C × 0.5h) 材のき裂進展試験後破面を示す。極めて局所的に 1 粒界に満たない破面が観察される部位があるが、図 5(f) と図 6(f) に示すように、有意な SCC き裂の進展破面は観察されない。

これらの SCC き裂進展挙動をより定量的に評価するために、SCC き裂進展破面からき裂進展量を実測

し、試験時間で割り、裂進展速度を求めた。その結果を図 7 に示す。まず、Mo の影響を見るために、SUS316 (Mo あり) と SUS304 (Mo なし) の結果を比較する。溶存水素 0.3ppm 環境下の両者のき裂進展速度は、非鋭敏化材では 10^{-7} mm/sec 程度のき裂進展速度を示すが、鋭敏化 (650°C × 24or48h) 材では 10^{-9} mm/sec 程度であり、両者ともに SCC 感受性が鋭敏化により抑制されている。き裂進展速度の値も、両者ともほぼ同程度で大きな差異は観察されず、Mo の有無による有意な差異は認められない。次に Cr 濃度の影響を見るために非鋭敏化材の結果を比較する。高 Cr 濃度ステンレス鋼 20Cr316 と 20Cr304 のき裂進展速度は、 10^{-7} mm/sec よりも少し下回っており、それぞれ通常の SUS316 と SUS304 に比べて、き裂進展速度が抑制されている。このことから、低電位環境化において Cr の増量は SCC 抑制に一定の効果を示すことがわかる。次に Cr 欠乏回復材の結果を見ると、SUS316 鋭敏化 (650°C × 48h) 材と同様に、Cr 欠乏層の存在にかかわらず著しい抑制効果が観察され、その効果は高 Cr 濃度ステンレス鋼のそれに比べて大きい。

3.2 金相組織、硬さ、鋭敏化度および粒界のキャラクタリゼーション

(1) 母材中 Mo の影響

本節では、材料中 Mo 濃度の影響を検討するために、SUS316 (Mo あり) および SUS304 (Mo なし) の結果を比較する。図 8 にエッチング後の SUS316 系および SUS304 系材料の金相組織の代表例を示す。各試験材で粒界の腐食状況が大きく異なり、同図(c) に示すように、鋭敏化 (650°C × 24hor48h) 材では、ほぼ全ての粒界が溶出により深く腐食され、拡大すると炭化物と思われる析出物が多数確認される。鋭敏化 (650°C × 1h) 材では、粒界の腐食される部位と腐食されない部位が見られ、腐食された部位を拡大すると同図(b)に示すように炭化物と思われる析出物が少数ながら確認される。一方、同図(a)に示すように非鋭敏化 (溶体化) 材においては、粒界が深く腐食された部位は存在せず、拡大した場合にも炭化物と思われる析出物は確認できない。これらの観察結果は、SUS316 と SUS304 で共通である。表 3 に各素材の硬さ、鋭敏化度および磁性体組織量の測定結果の一覧を示す。SUS316 系材料のフェライトメータによる磁性体組織量の測定では、いずれも

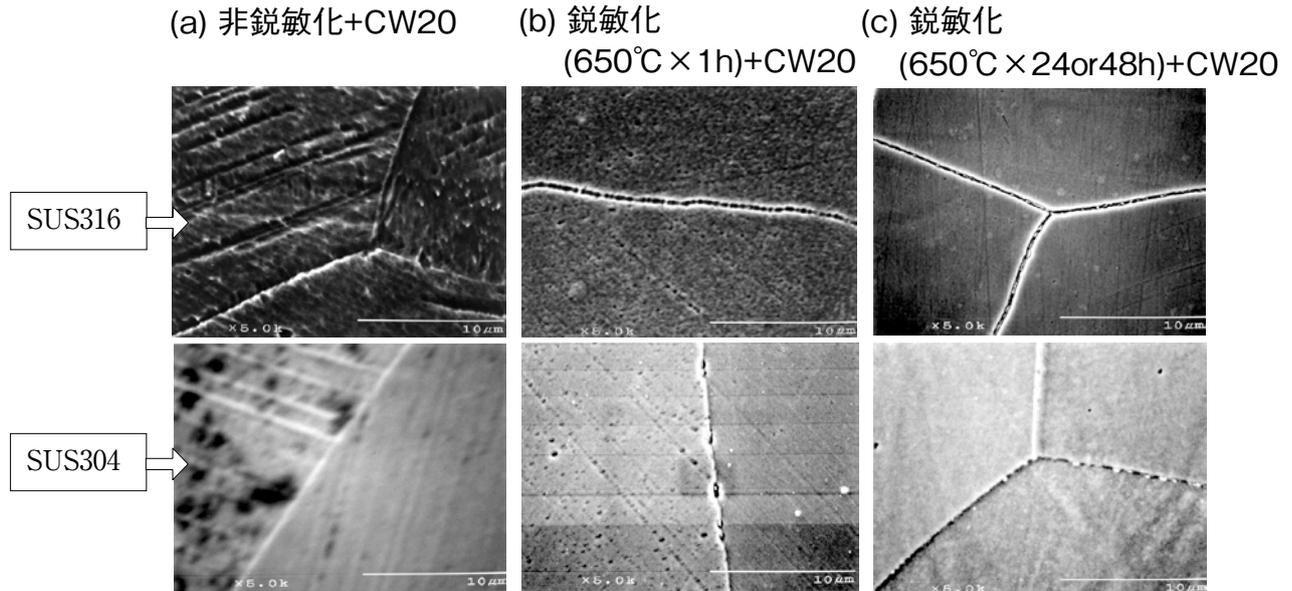


図8 エッチング後のSEM組織, SUS316 (上段) および SUS304 (下段) の比較

表3 各素材の硬さ, 鋭敏化度および磁性体組織量の一覧

試験片名	硬さ HV(1kg)	鋭敏化度 (%)	磁性体組織量 (%)
SUS316 非鋭敏化材	262	—	0
SUS316 鋭敏化 (650°C × 1h) 材	260	0	0
SUS316 鋭敏化 (650°C × 48h) 材	260	9.3	0
SUS304 非鋭敏化材	270	—	0.3 *
SUS304 鋭敏化 (650°C × 1h) 材	278	0	0.29 *
SUS304 鋭敏化 (650°C × 24h) 材	257	10.9	0.3 *
20Cr316 非鋭敏化材	278	—	8~10
20Cr304 非鋭敏化材	282	—	0.3 ~ 1.3
SUS316Cr 欠乏回復 (650°C × 48h+900°C × 0.5h) 材	274	0	0

—: 測定なし, *試験片中央部の平均値

0%であったので, 熱処理過程や冷間加工過程で微量存在しうるフェライト相やマルテンサイト相は SUS316 系の材料には含まれていない。一方, SUS304 系材料の測定結果では, 各々 1%未満の値が得られた。この磁性体組織は, 冷間加工前には検出されなかったので, 熱処理過程で生成したフェライト相ではなく, 加工誘起マルテンサイトであると考

えられる。また, 各試験材の結晶粒度は同程度であり, また各試験材のビッカース硬さは約 260 ~ 280 程度で, 特に違いはない。鋭敏化度については, SUS304 鋭敏化 (650°C × 24h) 材と SUS316 鋭敏化 (650°C × 48h) 材ともに 10%程度で, この両材料については十分に鋭敏化している。

今回選定した鋭敏化材は, 上記のように十分に鋭

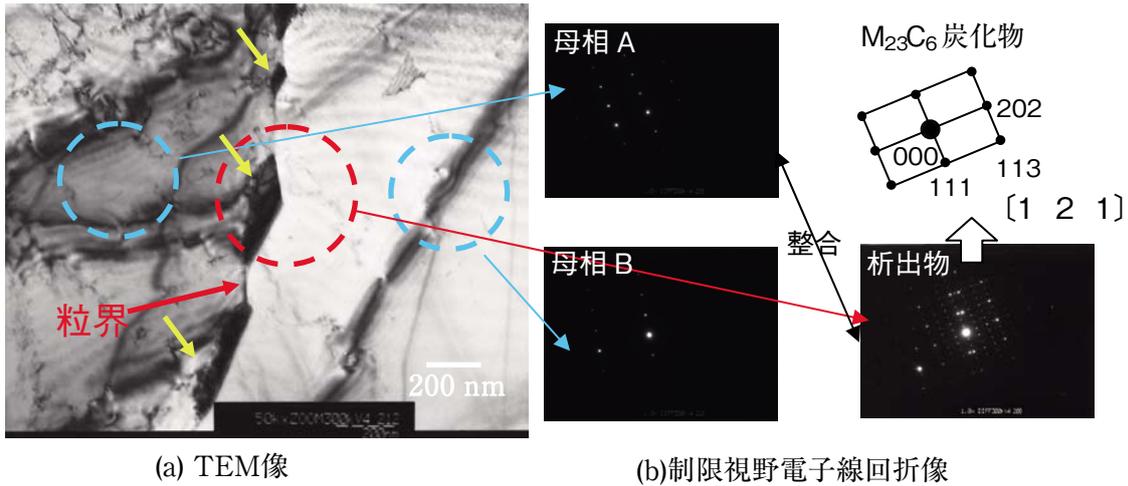


図9 SUS304 鋭敏化(650°C × 24h)材の粒界炭化物の同定結果
(黄色矢印：炭化物) (M₂₃C₆炭化物が母相 A に整合析出)

表4 炭化物のEDX分析結果の代表例(wt%)

元素	Fe	Cr	Ni	Mn	Si	Mo
SUS304 鋭敏化(650°C × 24h)材	36.94	56.39	3.85	1.08	0.46	—
SUS316 鋭敏化(650°C × 48h)材	30.28	54.31	5.02	0.0	0.35	10.04
SUS316Cr 欠乏回復 (650°C × 48h + 900°C × 0.5h)材	25.43	63.85	2.24	0.21	0.30	5.06

(C は定量精度が低いため、EDX 定量計算から除外した)

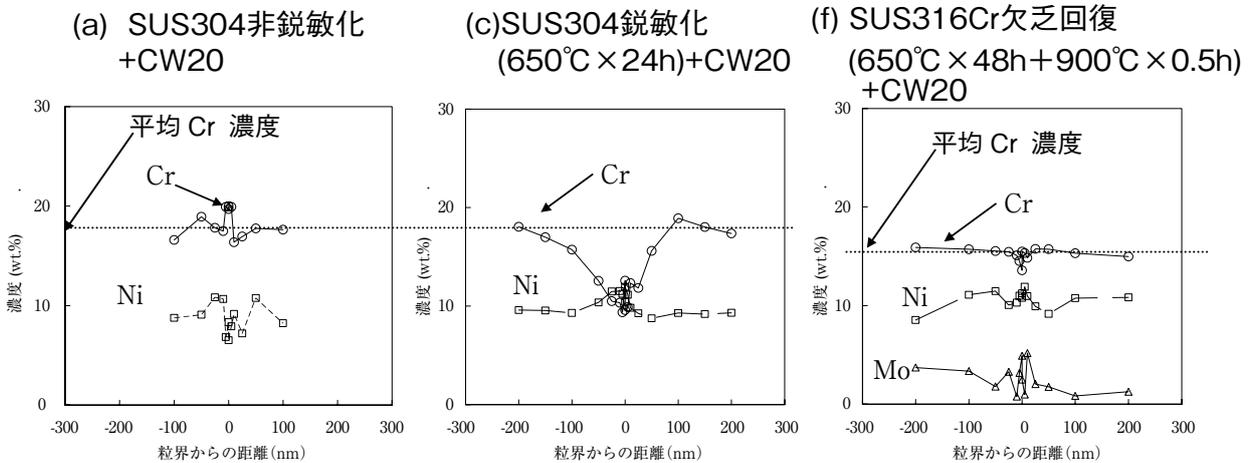


図10 TEMによる粒界組成線分析の代表例

表5 粒界のEDX分析結果の代表例(wt%)

元素	Fe	Cr	Ni	Mn	Si	Mo
SUS304 非鋭敏化材	69.93	19.98	6.52	1.71	1.10	—
SUS304 鋭敏化(650°C × 1h)材	71.51	17.74	8.90	0.74	0.59	—
SUS304 鋭敏化(650°C × 24h)材	76.15	9.59	11.95	0.24	1.47	—
20Cr316 非鋭敏化材	65.80	19.35	11.64	0.96	0.65	1.29
20Cr304 非鋭敏化材	73.77	14.21	10.06	0.00	0.86	—
SUS316Cr 欠乏回復 (650°C × 48h + 900°C × 0.5h)材	68.27	13.57	11.24	0.74	0.93	4.91

(非鋭敏化材についてはCr濃度の最も高い値、鋭敏化材およびCr欠乏回復材については、Cr濃度の最も低い値を記載した)

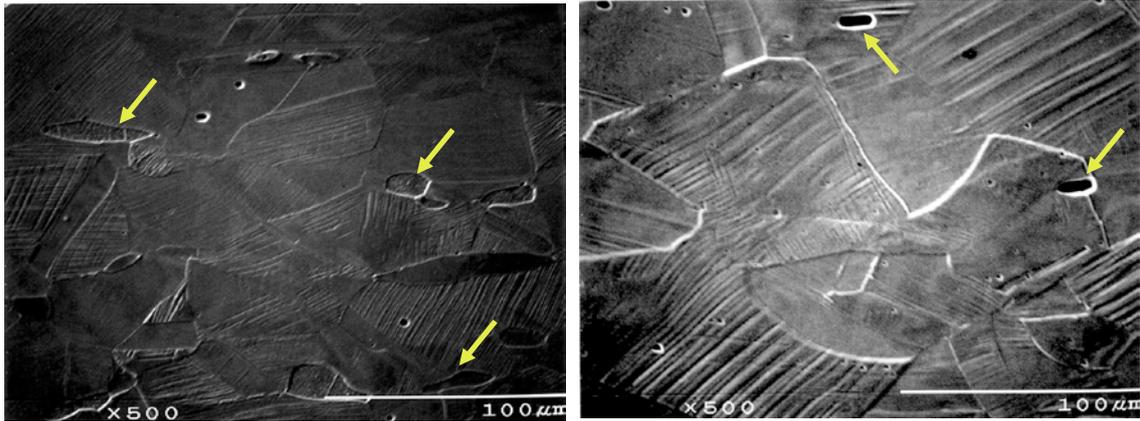


図11 エッチング後のSEM組織
 (左) 20%CW20Cr316 材, (右) 20%CW20Cr304
 (フェライト相と思われる部位を黄色矢印で示した.)

(d) 20Cr316非鋭敏化+CW20

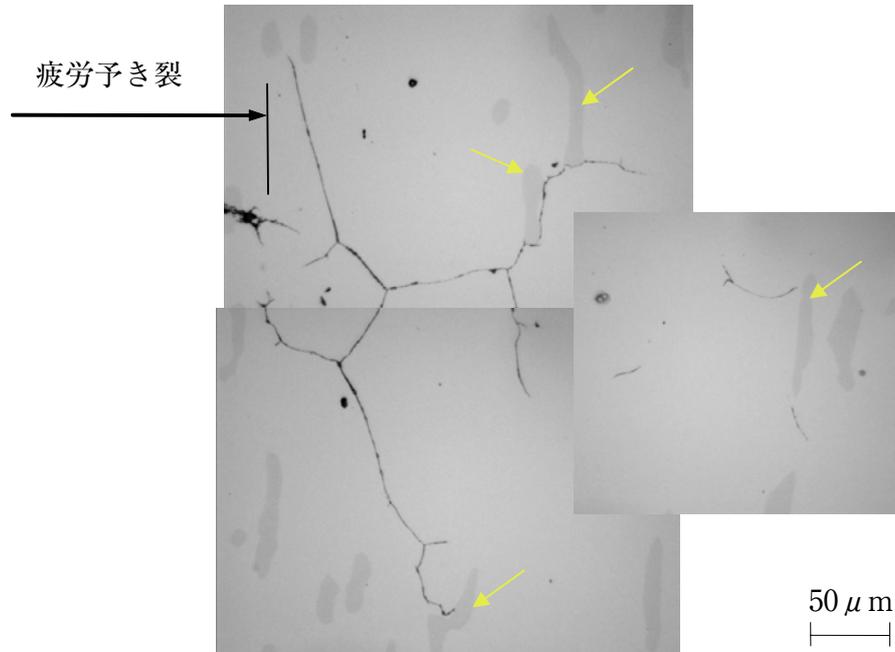


図12 き裂進展試験後の破面断面観察結果 (図5(d)の拡大)
 試験環境: 320°C, 溶存水素 (0.3ppm) 純水 $0.1\mu\text{S}/\text{cm}$, $K \approx 30\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, 30日
 (フェライト相を黄色矢印で示した)

敏化していることが確認されたので、炭化物および粒界組成について検討する。図9に示すように、SUS304 鋭敏化 (650°C × 24h) 材における粒界の析出物は $M_{23}C_6$ 型の炭化物で、その回折図形は母相 A の回折図形と面方位が一致することから、片側の母相と整合析出している。前報で使用した SUS316 鋭敏化 (650°C × 48h) 材も同様の結果であった。表4にこれら析出の確認された炭化物の EDX 分析結果を一覧として示す。SUS316 鋭敏化 (650°C × 48h)

材では、炭化物中にはクロムおよびモリブデンが多く含まれている。SUS304 では母相中に Mo が含まれないので、炭化物中にも Mo は存在しないが、Cr については SUS316 系と同様に多く含まれている。炭化物中の Mo 量等、炭化物の組成は若干異なるが、SUS316 および SUS304 の粒界炭化物は、ともに $M_{23}C_6$ 型の炭化物で片側の母相と整合析出していた。粒界組成については、図10に示すように、SUS304 非鋭敏化材では極狭い領域で Cr の濃縮が観察され、

SUS304 鋭敏化 (650°C × 24h) 材では広範囲の Cr の欠乏が観察され、Mo 以外の傾向は SUS316 と同様であった。

以上の結果とき裂進展速度の結果から、SUS316 と SUS304 のき裂進展挙動は、Mo の有無にかかわらずほぼ同様であり、また 1% 程度の加工誘起マルテンサイトの存在も、き裂進展速度に影響しない。

(2) 母材中 Cr の影響

次に、材料中の Cr 濃度の影響について検討するために、高 Cr 濃度材の結果について検討する。図 11 にそれぞれエッチング後の 20Cr316 非鋭敏化材および 20Cr304 非鋭敏化材の金相組織の代表例を示す。両材は溶体化熱処理材なので、粒界に特異な腐食は見られない。ただし、両材料の磁性体組織量の測定結果は、それぞれ約 9% と 1% であった。これらの数値は冷間加工前から検出されたこと、金相組織中にも一部フェライト相が確認されたこと、ASTM-A800⁽²⁶⁾ の Schoefer 線図から予測される両材のフェライト相量がそれぞれ 9% と 3% で、上記フェライトメータの実測値とほぼ一致することから、これらの磁性体組織量の実測値はほぼフェライト相量に対応するものと考えられる。各試験材の結晶粒度は同程度であり、前述のフェライト相以外は、通常の SUS316 非鋭敏化材と SUS304 非鋭敏化材の金相組織とほぼ変わらない。また表 3 に示したように各試験材のビッカース硬さ (HV(1kg)) は約 260 ~ 280 程度で、特に大きな違いはない。

20Cr316 非鋭敏化材の場合、上記のようにフェライト相が約 9% 含まれているが、図 12 に示したように、そのき裂断面観察結果から、き裂はオーステナイト相とフェライト相の界面においても進展していること、20Cr304 非鋭敏化材の場合はフェライト相が約 1% 程度しか含まれていないことから、フェライト相による抑制効果とは考えられない。

粒界組成については、表 5 にその代表例を示したように、20Cr316 非鋭敏化材の粒界 Cr 濃度はほぼ 20% と母材組成とほぼ同じ値であったが、20Cr304 非鋭敏化材の粒界 Cr 濃度は 14.2% と弱い Cr 欠乏が検出された。3.1 節で示したように、この両材料のき裂進展速度は通常の SUS316 非鋭敏化材および SUS304 非鋭敏化材に比べて少しの抑制効果が確認されている。粒界 Cr 濃度で比較するとその Cr 濃度は大きく変わらないかあるいは低いので、その抑制効果が説明できない。しかし、比較した粒界組成は

数 nm 範囲の極狭い範囲での組成であるため、耐食性に影響する Cr 濃度は母材中から粒界に安定的に供給される Cr の総量であると考えるのが妥当であると推察されるが、この点についてはさらなる検討が必要と思われる。

(3) Cr 欠乏層の影響

本節では、Cr 欠乏層のみを回復させ粒界炭化物析出を残存させた Cr 欠乏回復材の材料因子について検討した。図 2(b) 上段に示したように SUS316Cr 欠乏回復 (650°C × 48h + 900°C × 0.5h) 材の金相組織は、20% の冷間加工を加えたことによる加工組織が見られる以外、加工誘起マルテンサイト等の組織は観察されなかった。フェライトメータによる磁性体組織量の測定値は 0% であったので、熱処理過程や冷間加工過程で微量存在しうるフェライト相やマルテンサイト相はこの材料には含まれていない。また、結晶粒度は他の材料と同程度であり、また各試験材のビッカース硬さ (HV(1kg)) は約 274 で、こちらも他の材料と比べて特に違いはなかった。

図には示さないが、この材料中に含まれる炭化物は SUS316 鋭敏化 (650°C × 48h) 材と同様に、M₂₃C₆型で、片側の母相に整合析出していた。また表 4 に示したようにその化学成分についても大きな違いはなかった。図 10(f) に示した粒界組成分析結果から、粒界 Cr 濃度は 13.6 % 程度で弱い低下が見られ、Mo 濃度に関しては逆に濃化の傾向が見られた。

ともに著しいき裂進展の抑制が観察された SUS316 鋭敏化 (650°C × 48h) 材と SUS316Cr 欠乏回復 (650°C × 48h + 900°C × 0.5h) 材において、鋭敏化度と Cr 欠乏層については大きな違いがあるが、硬さ、金相組織および粒界炭化物はほぼ同じである。前節に示した母材中 Cr 濃度の影響評価から、本試験のような低電位環境下においても、粒界 Cr 濃度の低下は応力腐食割れを促進するものと推察されるが、炭化物析出による抑制の効果の方が大きいことを示している。

4. まとめ

- (1) 冷間加工した SUS316 および SUS304 は鋭敏化のない溶体化状態でも応力腐食割れの進展が観察され、破面形態は粒界型であった。
- (2) SUS316 鋭敏化 (650°C × 48h) 材と SUS304 鋭敏化 (650°C × 24h) 材では、両者ともき裂進

展がほとんど観察されなかった。

- (3) SUS316 と SUS304 のき裂進展挙動は、非鋭敏化および鋭敏化条件ともに大きな違いは見られなかった。
- (4) 高 Cr 濃度材 (20Cr316 非鋭敏化材, 20Cr304 非鋭敏化材) は、通常のステンレス鋼に比べて、SCC 抑制効果が少し見られるが、その効果は炭化物析出によるものよりも小さい
- (5) SUS316 鋭敏化 (650°C × 48h) 材, SUS304 鋭敏化 (650°C × 24h) 材および SUS316Cr 欠乏回復 (650°C × 48h + 900°C × 0.5h) 材では、多数の $M_{23}C_6$ 型の粒界炭化物の存在を確認した。この溶体化材と鋭敏化材の粒界型き裂進展挙動の違いと粒界の炭化物析出状況から、少なくとも水素添加 (0.3 ppm) 純水中でのステンレス鋼の粒界型応力腐食割れき裂進展は、母材中の Mo と Cr 量および粒界の Cr 欠乏層の有無にかかわらず、粒界炭化物析出によって抑制されることが確認された。
- (6) 今後、この抑制効果が酸素を含む高電位環境においても有効であるかどうかを確認する必要がある。

謝辞

本研究は独立行政法人原子力安全基盤機構平成 16～17 年度「原子力安全基盤調査研究の公募研究」として実施した。また、本研究の遂行にあたり、(株)日立ハイテクマニファクチャ & サービスの植木泰光氏には粒界組成分析に関する有益な助言を頂いた。さらに、腐食試験等の遂行に当たっては、(株)関電プラントの村上公治氏、辻井克実氏、平尾充司氏の多大な協力があった。以上この場を借りて謝意を表します。

文献

- (1) 経済産業省 原子力安全・保安院, 「炉心シールドおよび原子炉再循環系配管の健全性評価について－検討結果の整理－」, 経済産業省白書・報告書, (2004).
- (2) C.M. Pezze and I.L. W. Wilson, Proceedings of the Forth International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems, Jekyll Island GA, pp.4-164-4-179 (1989).
- (3) G.V. Rao, D.E. Boyle and R. Phillips, Proceedings of International Symposium on Fontevraud IV, SFDN (1998).
- (4) N. Totsuka and Z. Szklarska-Smialowska, Corrosion, 44[2], pp.124-126 (1988).
- (5) Z. Szklarska-Smialowska, Z. Xia and S.W. Shakawy, Corrosion, 48[6], pp.455-462 (1992).
- (6) 金島慶在, 戸塚信夫, 中嶋宣雄, INSS JOURNAL, Vol.8, p.118 (2001).
- (7) 金島慶在, 戸塚信夫, 有岡孝司, INSS JOURNAL, Vol.9, p.109 (2002).
- (8) 有岡孝司, INSS JOURNAL, Vol.9, p.116 (2002).
- (9) K. Arioka, K. Kaneshima, T. Yamada, Proceedings of the 11th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems, Steevenson, WA, pp.18-26 (2003).
- (10) 有岡孝司, 金島慶在, 山田卓陽, INSS JOURNAL, Vol.10, p.125 (2003).
- (11) T.M. Angeliu, P.L. Andresen, E. Hall, J.A. Sutliff, S. Sitzman, R.M. Horn, Proceeding of the ninth international symposium on environmental degradation of materials in nuclear power systems-water reactor, Newport Beach, CA, p.311 (1999).
- (12) P.L. Andresen, T.M. Angeliu, W.R. Catlin, L.M. Young and R.M. Hprn, "Effect of Deformation on SCC of unsensitized stainless steel," Corrosion/2000, paper No. 203 (2000).
- (13) P.L. Andresen, T.M. Angeliu and L.M. Young, "Effect of martensite and hydrogen on SCC of stainless steel and alloy 600," Corrosion/2001, Paper No. 01228 (2001).
- (14) P.L. Andresen, "Similarity of cold work and radiation hardening in enhancing yield strength and SCC growth of stainless steel in hot water," Corrosion/2002, Paper No. 2509 (2002).
- (15) P.L. Andresen, L.M. Young, W.R. Catlin and R.M. Horn, "Stress corrosion crack growth rate behavior of various grades of cold worked stainless steel in high temperature water," Corrosion/2002, Paper No. 2511 (2002).

- (16) T. Shoji, G. Li, J. Kwon, S. Matsushima and Z. Lu, Proceedings of the Eleventh International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems, Stevenson, WA, pp.834-844 (2003).
- (17) M.L. Castano Marin, M.S. Garcia Redondo, G. de Diego Velasco and D. Gomez Biceno, Proceedings of the Eleventh International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems, Stevenson, WA, pp.845-854 (2003).
- (18) K. Arioka, T. Yamada, T. Terachi, G. Chiba, Proceedings of the 12th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power System-Water Reactors-TMS, pp.1061-1066 (2005).
- (19) 有岡孝司, 山田卓陽, 寺地巧, 千葉吾郎, INSS JOURNAL, Vol.12, p.190 (2005).
- (20) 寺地巧, 山田卓陽, 千葉吾郎, 有岡孝司, INSS JOURNAL, Vol.13, p.179 (2006).
- (21) 有岡孝司, 山田卓陽: 日本原子力学会春の年会, 056 (2003).
- (22) 有岡孝司, 山田卓陽: 材料と環境 2003 講演集, C306 (2003).
- (23) 山田卓陽, 有岡孝司: 高温ほう酸水中のステンレス鋼の粒界型応力腐食割れ感受性に及ぼす粒界炭化物析出の影響, 日本金属学会 (2004 年春期大会) 概要集, (542), p.296, (2004).
- (24) K. Arioka, T. Yamada, T. Terachi and R.W. Staehle, Corrosion, Vol.62, No. 1, pp.74-83, (2006).
- (25) 山田卓陽, 寺地巧, 有岡孝司, INSS JOURNAL, Vol.13, p.194 (2006).
- (26) Standard Practice for Steel Casting, Austenitic Alloy, Estimating Ferrite Content Thereof, ASTM-A800