鋳造2相ステンレス鋼のPWSCC感受性に及ぼす熱時効の影響

Influence of Thermal Aging on Primary Water Stress Corrosion Cracking of Cast Duplex Stainless Steels

> 山田 卓陽 (Takuyo Yamada)* 根岸 和生 (Kazuo Negishi)** 戸塚 信夫 (Nobuo Totsuka)* 中島 宣雄 (Nobuo Nakajima)*

要約 加圧水型原子力発電所の1次冷却材主配管に使用されている2相ステンレス鋳鋼の1次冷 却材中における応力腐食割れ感受性を調べるため、1次冷却材模擬水中360 でその試料の低歪 み速度試験(SSRT)と定荷重試験(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PWSCC感受性に及ぼす、フェライト含有量およ び時効時間による影響に着目し、フェライト量の異なる3種類の試料(23%,15%および8%)を準 備した.

360 の1次冷却材模擬水中SSRT後の絞りは,同温度の大気中の引張試験結果に比べて小さくなった.また,耐力の2倍の荷重条件で約3,000時間CLT後の未時効材および400 で10,000時間時効材の試料表面に微小亀裂が観察された.SCC感受性は,SSRT後の絞りを大気中引張試験後の絞りで割った絞り率により評価した.この絞り率は,フェライト含有量の少ないものでは明瞭でないが,フェライト含有量が多い23%フェライト材では時効時間が長いほど低くなった.この時効時間による変化は,未時効材では主としてオーステナイト相の擬劈開割れのものが,時効材ではフェライト相およびオーステナイト相の擬劈開割れ,および相境界割れが混合した破壊形態になったためと推定される.

キーワード 2相ステンレス鋳鋼,熱時効,低歪み速度試験,定荷重試験,1次冷却材中における応力腐食 割れ(PWSCC)

Abstract In order to evaluate the SCC susceptibility of cast duplex stainless steels which are often used for the main coolant piping of pressurized water reactors (PWRs), the slow strain rate test (SSRT) and the constant load test (CLT) of the materials were performed in simulated primary water at 360C. The stainless steel contains ferritic 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 stainless steel and prepared three kinds of specimen with different ferrite contents (23%, 15% and 8%).

The reduction in area observed by the SSRT in simulated primary water at 360 was smaller than that obtained by the tensile test in air at the same temperature. Microcracks were observed on the unaged specimen surfaces and aged ones at 400C for 10,000 hours after 3,000 hours of the CLT with the load condition of two times of yield strength. The SCC susceptibility was evaluated by reduction ratio defined by the ratio of the reduction in area by the SSRT to that by the tensile test. The reduction ratio was not clear for low ferrite specimens, but apparently decreased with increasing aging time for the specimen with 23% ferrite. This change by aging time can be explained as follows: (1) the brittle fracture in the unaged specimens is mainly caused by quasi-cleavage fracture in austenitic phase. (2) After aging, it becomes a mixture of quasi-cleavage fracture in both austenitic and ferritic phases and phase boundary fracture of both phases.

Keywords Cast duplex stainless steel, Thermal aging, Slow strain rate test(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

^{**(}株)原子力安全システム研究所 技術システム研究所 現(株)青森原燃テクノロジーセンター

1.はじめに

加圧水型発電所(PWR)の1次冷却材主配管とし て使用されている2相ステンレス鋳鋼は,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,靭性等の機械的性質が低下すること が知られている.この熱時効による材料特性変化に ついては多くの報告⁽¹⁾⁻⁽⁴⁾があり,靭性,シャルピー 衝撃値等の機械的性質に関する経年劣化過程はほぼ 明らかになっている.しかし,このように供用期間 中に諸性質が変化する材料については,熱時効によ り経年変化した状態においても疲労,熱疲労,腐食 疲労,応力腐食割れ(Stress Corrosion Cracking: SCC)に対する構造材料としての健全性が保障され る必要がある.

オーステナイト系ステンレス鋼の脱気水に水素を 添加した条件における応力腐食割れに関する研究で は,Totsukaら⁽⁵⁾,Smialowskaら⁽⁶⁾⁽⁷⁾および Andresenら[®]によりそれらがSCC感受性を持つこ とが指摘されている.2相ステンレス鋳鋼は,フェ ライト相を含み鋳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, この材料は熱時効の影響で諸特性が変化するので, その感受性は熱時効により影響を受ける可能性も考 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環境中の応力腐食割れ特 性については多くの報告⁽⁹⁾⁻⁽¹²⁾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⁽¹¹⁾⁽¹²⁾.しかし,PWRの1次冷却材模擬水中で の2相ステンレス鋳鋼の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.

そこで本研究では,2相ステンレス鋳鋼の PWSCC 感受性を実験的に評価するため,1次冷却 材模擬水中において,その供試材の低歪み速度試験 (Slow Strain Rate Test: SSRT)および定荷重試験 (Constant Load Test: CLT)を実施した.また,そ の SCC 感受性に及ぼすフェライト含有量や熱時効 の影響についても評価を行った.

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 ス遠心鋳造管(JIS SCS14A, ASTM CF8M 相当)で あり、フェライト目標含有量を8,15,23%(以降それ ぞれF8,F15,F23と呼ぶ)の3種類を用意した.供 試体製作時の化学組成を表1に示す.オーステナイ ト生成元素であるNiとフェライト生成元素である Cr がフェライト量調節のため、F23,F15,F8 で微妙 に異なっている.また、Si量がF8 < F15 < F23 の順に、Mn量はF8 > F15 > F23の順になってい る.その他の含有元素に化学組成の大きな違いはな かった.

各相における化学成分のエネルギー分散型 X 線 (EDX)分析結果を表 2 に示す.Cr, Mo はフェラ イト相に, Ni はオーステナイト相に多く固溶する 傾向がみられた.フェライト相とオーステナイト相 中の Cr,Ni 量は,3試料でほぼ同程度であった.Si と Mn はフェライト相,オーステナイト相ともに, 初期組成と同様の傾向でそれぞれ F8 < F15 < F23 と F8 > F15 > F23 の順になっている.オーステナ イト相の組成は,SUS316 の組成とほぼ同程度であ った.

表 1 化学組成^a (mass%)

	С	Si	Mn	Р	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(F2	23,F15,F8)の各相の化	,学組成 ^b ([mass%)
-----	-------	-----------	--------	---------------------	------------------

	Fe	Ni	Cr	Si	Mo	Mn
F23	63.78	5.57	25.52	1.67	2.91	0.55
F15	64.67	5.17	24.62	1.35	3.39	0.80
F8	63.55	5.54	25.32	1.05	3.65	0.89
F23	66.28	9.46	20.13	1.40	1.84	0.89
F15	66.98	9.15	19.64	1.24	2.02	0.97
F8	65.83	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体のミクロ組織を写真1~ 3に示す.F23,F15,F8はともに典型的な2相ステン レス鋳鋼の組織を呈していることが分かる.

2.2 時効処理

前述の SCS14A 遠心鋳造材の供試材について, 400 で最長 20,000 時間までの時効熱処理を施した.



(b)

写真1 F23 材の光学顕微鏡組織



写真 2 F 15 材の光学顕微鏡組織



写真3 F8材の光学顕微鏡組織

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1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1 SSRT 試験用試験片の寸法(単位: mm)

供試体を上記寸法の試験片に加工し,表面をエメ リー紙#1200まで研磨したものを各試験に供した. SSRT 試験および CLT 試験は,PWR 1 次冷却材 を模擬した水質の 500 ppm B + 2 ppm Li 水溶液で, 溶存水素濃度 2.75 ± 0.3ppm の条件で行った.引張 試験は大気中,360 で行った.CLT 試験荷重は, 360 大気中引張試験により求めた耐力(2)の 2 倍とした.各試験条件を表3に示す.

各試験片は,走査型電子顕微鏡(SEM)にて,試 験片表面観察,破面観察,絞り評価等を行った.い くつかの特徴的な破面については,EDX分析によ リフェライト相,オーステナイト相どちらの相で割 れているかを特定した.

3.実験結果

3.1 SSRT 試験

写真4に,360 環境中 SSRT 試験後の破面観察

結果の代表例を示す.また比較のため,同じ温度に おける大気中引張試験後の破面の代表例を写真5に 示す.大気中引張試験後の破面はほぼ全面が延性破 面であったが, SSRT 試験後の破面内には脆性破面 が存在した.写真4の中に白抜きの矢印で示したよ うに,その脆性破面は未時効材においては,ほぼオ ーステナイト相の擬劈開割れ破面であったが,時効 材ではそれに加えてフェライト相の擬劈開破面(写 真4中,囲み(2)参照),フェライト相とオーステナ イト相の相境界割れ破面(写真4中,囲み(1)参照) が見られた.その特徴的な破面として,写真4中の 囲み(1)と(2)の拡大写真を, それぞれ写真6と7に示 す.これらの写真は,破面形態をより詳細に特定す るために,破断面の両側をそれぞれ観察し EDX 分 析したものである.写真6のように,破面を両側で 観察すると, 矢印で示したようなフェライト相(写 真中 と示した)/オーステナイト相(写真中 と 示した)の相境界割れが見られる.写真7では,フ ェライト相,オーステナイト相ともに擬劈開破面を 呈している.また延性破面と見られる部分において も,フェライト相/オーステナイト相の2相組織に 対応すると見られる層状の破面形態(写真4中,囲 み(3)参照)になっている.以上のようにSSRT 試験 後破面は,破面形状が複雑で脆性破面率を精度よく 求めることが困難であった.そこで本報告では,破 面率ではなく絞りにより SCC 感受性を評価するこ ととした.

写真4と5に示した破面観察結果から破断後の断 面積を求め,破断前の断面(2×4)からの断面 収縮率(絞り)を算出した.この絞りを時効時間に 対してプロットしたものを図2に示す.図2におい て,引張試験後破面の絞りは,F8,F15,F23(図中そ れぞれ緑四角,青三角,赤丸で示した)ともに時効 時間が長くなるにつれて小さくなっている.これは 熱時効により材料の延性が低下したためである.一 方,SSRT 試験後破面の絞りも時効時間が長くなる につれて小さくなり,加えてそれぞれ同じ時効条件

表3 試験条件の一覧

	試験温度	水質	歪み速度	荷重条件	
SSRT	360	PWR1次冷却材模擬水	5.0 × 10 ⁻⁷ s ⁻¹	-	
CLT	360	PWR1次冷却材模擬水	-	耐力の 2.0 倍	
引張試験	360	大気中	8.3 × 10 ⁵ s ⁻¹	-	

の大気中引張試験後破面の絞りに比べて小さくなっ ている.これは SSRT 試験後破面観察結果で脆性 破面が見られることから, SSRT 試験後絞りは環境 の影響で脆性的な破壊をしたため小さくなったと考 えられる.SSRT 試験後破面の絞りも引張試験後破 面の絞りと同様,時効時間につれて小さくなってい る.これは,熱時効および環境の影響,両方の要因 による.そこで(1)式のように,各時効条件で絞 り率を算出し,環境の影響を勘案した PWSCC 感受 性評価の指標とした.

この絞り率を時効時間に対してプロットしたもの

を図3に示す.この図で絞り率が1より小さければ, 環境の影響を受け, PWSCC 感受性を持つものと判 断できる.400 時効の F23 材(図中白抜きの赤丸 で示した)の絞り率は,未時効材においても1以下 であり,またばらつきは大きいが時効時間が長くな るにつれて小さくなる傾向がある.一方フェライト 含有量の少ない F15,F8(図中それぞれ白抜きの青 丸,白抜きの緑四角で示した)では,時効による影 響は明確でないが、フェライト含有量で比較すると、 F8 に比べて F15 と F23 の方が絞り率が小さい傾向 がある.従って, PWSCC 感受性は, フェライト含



- (a) 未時効
- (b) 3,000 h
- (c) 10,000 h
- (d) 20,000 h
- 写真4 F 23 材の PWR 水質中 360 における SSRT 試験後破面 矢印は 相の擬劈開,囲み(1)は / 相境界割れ,囲み(2)は 相, 相の擬劈開割れ, 囲み(3)は層状の延性破面を示す. はフェライト相, はオーステナイト相を示す.





(a) 破面 A(b) 破面 Aの反対側写真 6 写真 4 (b) 3,000h 時効材の(1)部の拡大観察,矢印は / 相境界割れを示す.





(a) 破面 A
(b) 破面 A の反対側
写真 7 写真 4 (c) 10,000h 時効材の囲み(2)部の拡大観察
写真中 と は,それぞれフェライト相とオーステナイト相の擬劈開割れを示す.

絞り率 = SSRT 試験絞り値(環境中試験)/引張試験絞り値(大気中試験)・・・(1)





図 3 時効時間に対する絞り率(環境中絞り/大気 中絞り)の変化

有量がある一定量を越え(8~15%の間),かつ時 効時間が長くなるほど増大するものと考えられる. このことは2相ステンレス鋳鋼のPWSCC感受性 が,熱時効によるフェライト相の変化に影響される ことを示唆している.

3.3 CLT 試験

耐力の2倍の荷重条件における約3,000時間CLT 試験後の試料表面の光学顕微鏡観察結果を写真8に 示す、写真に示すように,CLT 試験後の試料表面 には多数の微小亀裂が存在する、微小亀裂は,未時 効材では主としてオーステナイト相粒内に存在し, 時効材ではフェライト相とオーステナイト相の相境 界に多く存在した、亀裂発生場所のこの傾向は SSRT 試験における破面形態の傾向に対応している.

SSRT 試験だけでなく,一定荷重による腐食試験 においても,その試料表面ではあるが亀裂の発生が 確認できた.従って,SSRT 試験の絞り率で示した PWSCC 感受性は,未時効材ではオーステナイト相 の粒内割れ,時効材ではフェライト相およびオース テナイト相の粒内割れ,および相境界割れに起因す るものと考えられる.また,この割れ形態の違いが, 絞り率が時効時間により小さくなる要因と推定される.

3.4 機械的性質

400 の各時効時間のフェライト相の硬さ(荷重 25g),オーステナイト相の硬さ(荷重 25g),シャ ルピー衝撃値(常温)を表4に示す.

表から,シャルピー衝撃値は400 の熱時効によ り,時効時間につれて低下する.その低下量はフェ ライト含有量の多いF23 が顕著であり,F8 ではそ れほど影響しない.フェライト相の硬さは熱時効に より上昇し,その硬化量はF8,F15 とF23 でほぼ 同程度である.オーステナイト相の硬さは,F8, F15 とF23 いずれも200HV 程度で熱時効によりほ とんど変化しない.これら熱時効による経年変化は,

		未時効	3,000h	10,000h	20,000h
	F23	316	510	686	616
フェライト相の硬さ	F15	287	461	596	631
	F8	С	460	604	675
	F23	217	226	210	205
オーステナイト相の硬さ	F15	217	214	201	200
	F8	190	203	189	180
シャルピー衝撃値(1)	F23	226	52	32	d
(IIS4号試験片)	F15	291	215	138	d
(3-0 - 3 - 200	F8	267	217	225	d

表4 各試験片のフェライト相の硬さとシャルピ -衝撃エネルギー値

[°]:圧痕がフェライト中におさまらないため測定不能, [°]:未測定



(a)F23の未時効材 荷重条件:42.2kg/ (_{0.2} × 2 倍)



(b)F23の400 10,000h 時効材 荷重条件:49.8kg/ (_{0.2}×2倍)

写真8 約3,000時間定加重試験後の試料表面観察結果 / 相境界亀裂部を白線で示した

フェライト相中での相分離による局部的な Cr 濃度 上昇とG相の析出によるものである.また,その微 細組織変化がフェライト相の硬さを上昇させ,その フェライト相の硬さ上昇とフェライト含有量により シャルピー衝撃値の低下はほぼ説明できる⁽¹³⁾.

4.考察

ここで,2相ステンレス鋳鋼のPWSCC 感受性が 熱時効により変化した理由について考える.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(14).従って,2相ステンレス鋳鋼のオー ステナイト相は時効により硬さがほとんど変化しな いので,感受性もほとんど変化しないものと推定さ れる.一方,フェライト相は熱時効により硬さが上 昇するので,そのため PWR の1次冷却材模擬水中 で SCC 感受性が増大し, PWSCC を起こすものと 考える. 絞り率で示される PWSCC 感受性は,フェ ライト含有量の少ない F8 と F15 ではその時効の影 響が明確でないが、これはフェライト相の含有量が 少ないためと考えられる.これは F8 のシャルピー 衝撃値の時効時間による変化が明確でないこととも 矛盾しない.オーステナイト相とフェライト相の相 境界での割れの発生についても,フェライト相の硬 度上昇が何らかの影響を与えていると推定される が,その熱時効による材料特性の変化との関連性は 現状では不明である.この点については今後より詳 細な検討が必要と考える.

5.まとめ

PWR の 1 次冷却材主配管でよく用いられる SCS14A 遠心鋳造 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 20,000 時間までの時効材に対し,1次冷却材 模擬水中において SSRT 試験と CLT 試験を行い, PWSCC に関し以下の成果を得ることができた.

 (1) SSRT 試験により, SCS14A 遠心鋳造材の 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.

- (2) SSRT 試験による破面形態は,未時効材では 主としてオーステナイト相の擬劈開割れを呈し,時効するとそれに加え,フェライト相の 擬劈開破面,フェライト相/オーステナイト 相の相境界割れ破面が観察される.
- (3) CLT 試験により, F23 材は未時効材,時効材 ともに耐力の2倍の荷重条件で試料表面に微 小亀裂が観察された.その微小亀裂は,未時 効材では主としてオーステナイト相粒内に, 400 10,000時間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見られた.
- (4)フェライト含有量や時効時間により PWSCC 感受性が変化するのは,フェライト相の粒内 割れおよびフェライト相/オーステナイト相 の相境界での割れが,破壊モードに加わるた めと推定されるが,これについてはさらに検 討が必要である.

文献

- (1) A.Trautwein and W.Gysel: Stainless Steel Castings, ASTM STP 756, pp.165-189 (1982).
- (2) O.K.Chopra : SMiRT 13, pp.349-354(1995).
- (3) T.Tanaka, S.Kawaguchi, N.Sakamoto and K.Koyama : ASME, PVP-Vol.318,pp.141-146 (1995).
- (4) L.Mraz, F.Matsuda, Y.Kikuchi, N.Naruo and S.Kawaguchi: Trans. JWRI, Vol.23, No.2, pp.213-222 (1994).
- (5) N.Totsuka and Z.Szklarska-Smialowska: Corrosion, Vol.44, No.2, pp.124-126 (1988).
- (6) Z.Szklarska-Smialowska, Z.Xia and S.W.Shakawy: Corrosion, Vol.48, No.6, pp.455-462 (1992).
- (7) S.W.Shakawy, Z.Xia and Z.Szklarska-Smialowska: Journal of Nuclear Materials 195, pp.184-190 (1992).
- (8) P.L.Andresen, T.M.Angelium, W.R.Catlin, L.M.Young and R.M.Hprn: Corrosion/2000, Paper No.203.
- (9) R.Oltra, A.Desestret, E.Mirabal and P.Bizouard:

Corrosion Science, Vol.27, No.10/11, pp.1251-1269 (1987).

- (10) A.A.EL-Yazugi and D.Hardie: Corrosipn Science, Vol.40, No.6, pp.909-930 (1998).
- (11) 滝沢貴久男,志水康彦,樋口義弘,田村今男:鉄と鋼,第67年,第2号,pp.353-361 (1981).
- (12) 滝沢貴久男,志水康彦,樋口義弘,田村今男:鉄と鋼,第69年,第7号,pp.829-836 (1983).
- (13) 山田卓陽,根岸和生,工藤大介,桑野寿:Journal of the Institute of Nuclear Safety System 2000, No.7, pp.145-158 (2000).
- (14) 下平三郎:「腐食・防食の材料科学」, アグネ 技術センター (1995).