

塑性加工を受けたオーステナイト系ステンレス鋼のSCC感受性評価

SCC Susceptibility Evaluation of Plastic Deformed Austenitic Stainless Steels

金島 慶在 (Yoshiari Kaneshima)* 戸塚 信夫 (Nobuo Totsuka)* 有岡 孝司 (Koji Arioka)*

要約 PWR 1次系模擬環境水中におけるSUS316ステンレス鋼加工材の応力腐食割れ感受性を予びずみを付与した試験片を用いた低歪速度試験により測定し、SCC感受性に及ぼす材料の硬さと温度の影響を調べた。その結果、以下の結果が明らかになった。(1)塑性変形により硬さが増加するにつれて、全SCC感受性およびIGSCC感受性はいずれも単調に増加し、250~300HV以上でその傾向は大きくなる。(2)硬さに対して絞り率をプロットすると、絞り率は300HVまではほぼ一定を保ち、それ以上で減少し、SCC感受性を増加させる傾向にある。(3)温度320℃、340℃および360℃に対し、全SCC感受性とIGSCC感受性を求めると、前者は漸減であるのに対し、後者は顕著に増加する。このことから、TGSCC感受性の温度依存性も緩やかであることがわかる。また、全SCC感受性とIGSCC感受性の活性化エネルギー値を得た。

キーワード SUS316, SCC, 塑性加工, 硬さ, SSRT, PWR, 試験温度

Abstract Slow strain rate technique (SSRT) tests were carried out to evaluate the SCC susceptibility of deformed SUS316 stainless steel in simulated primary water of pressurized water reactor (PWR). The influence of material hardness and temperature on SCC susceptibility was studied. From these tests following results were obtained. (1)Both of the total SCC and IGSCC susceptibilities increased as the hardness of deformed specimens increased. Especially over 250~300HV area, this tendency remarkably increased. (2)The reduction ratio showed a plateau under 300HV area. However, over 300HV area, it decreased remarkably as the hardness increased, that is, the SCC susceptibility remarkably increased. (3)Based on the SSRT test results conducted at 320,340 and 360℃, the total SCC susceptibility dependence on temperature was small and the IGSCC susceptibility was dependent on the temperature. From these results, the TGSCC susceptibility dependence on temperature was also small. The activation energy of total SCC and IGSCC susceptibility were calculated.

Keywords SUS316, SCC, plastic deformation, hardness, SSRT, PWR, test temperature

1. はじめに

高温高圧水中でのオーステナイト系ステンレス鋼(以下、ステンレス鋼と略称)の応力腐食割れ(SCC)は、塩化物イオンや溶存酸素を含む系での研究は多いが、加圧水型原子炉(PWR)では実機プラントで発生事例がなかったこともあり、PWR 1次系環境での研究は非常に少なかった。その中で、Coriouらは、脱気高温高圧水中ではステンレス鋼はSCCを起こさないと報告しているが⁽¹⁾⁽²⁾、著者の1人やSmialowskaら⁽³⁾⁽⁴⁾⁽⁵⁾はステンレス鋼の1次冷却水応力腐食割れ(PWSCC)感受性を示唆している。

一方、KanazawaとTsubota⁽⁶⁾は加工度とSCC感受性の関連を検討した結果、BWR環境下では材料の硬度上昇によりSCC感受性が増大することを報告してい

る。Speidel⁽⁷⁾は冷間加工による硬さの上昇によりき裂進展速度が速くなることを示している。また、最近の米国General Electric社の研究により、PWR 1次系環境により近い条件(脱気水+水素添加条件)で、冷間加工により硬度の高くなったステンレス鋼がSCC感受性を持つことが示され、水素添加高温高圧水中でのSCC感受性について十分注意を払う必要があることを指摘している⁽⁸⁾⁽⁹⁾。さらに、加工材のき裂進展試験と照射材データから、加工や照射に関わらず、SCCの発生にはき裂先端の塑性歪を決定する耐力が大きく関与するとの報告がある⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾。このように、ステンレス鋼の強加工材についてのSCCに関する従来の見解を見直す動きがある。著者らはこの問題に取組み、すでに前報⁽¹²⁾において、板厚減少率を加工度の指標として、SCC感受性に及ぼす鋼種、加工の影響

* (株)原子力安全システム研究所 技術システム研究所

を定性的に評価した結果を示した。

本研究では、前報の結果を踏まえて、より工学的な評価を行うことを目指して、加工度の指標をビッカース硬さ（以下、硬さと略称）としてSCC感受性評価を実施した。PWR 1次系での使用頻度の高いSUS316の加工材を用いて、低歪速度引張試験（SSRT試験）を実施して、全SCC感受性とIGSCC感受性に及ぼす硬さの影響を評価した。また、全SCC感受性とIGSCC感受性に及ぼす温度の影響を評価し、それぞれの活性化エネルギーを算出した。

2. 実験の方法

2.1 供試材

本研究に用いたSUS316供試材の化学組成および機械的特性を表1と表2に示す。供試材は真空溶解炉を用いて溶製して鋼塊にし、熱間圧延により板厚20mmまで粗圧延して板厚5mmまで熱間仕上げ圧延を行った後、溶体化処理（溶体化処理温度1150℃×10分後、水冷）を行った。加工度は、温間圧延（300℃）により板厚減少率20%（板厚4mm）、50%（板厚2.5mm）と温間圧延の圧下率を変えることで変化させた。なお、板厚減少率0%（板厚5mm）のものは、溶体化処理材のままとした。

表1 SUS316供試材の化学組成

鋼種	化学成分（重量%）								
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	O(ppm)
SUS316	0.049	0.45	1.46	0.027	0.005	12.01	17.05	2.09	38

表2 SUS316供試材の機械的特性（室温）

鋼種	板厚減少率 (%)	0.2%耐力 (N/mm ²)	引張強さ (N/mm ²)	伸び (%)
SUS316	0	220	518	70.8
	20	574	653	39.5
	50	850	930	15.6

2.2 SSRTによるSCC試験

2.2.1 SSRT試験片

ステンレス鋼のSSRT試験には、平板試験片および促進SSRT試験片⁽³⁾を用いた。平板試験片は板材より圧延方向に切り出し、図1の寸法の試験片に加工し

て表面をエメリー研磨紙で#1200まで研磨して作製した。また、促進SSRT試験片は、平板試験片の中央に図2に示す金型を用いてプレス加工を加えて作製した。

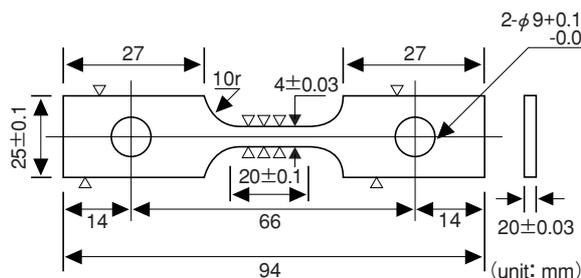
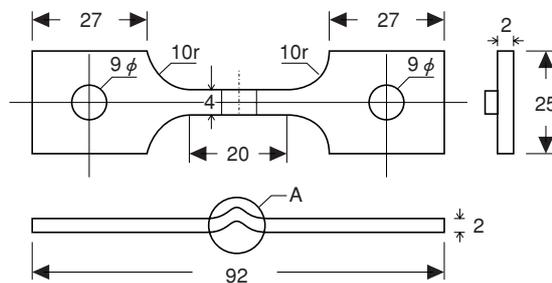
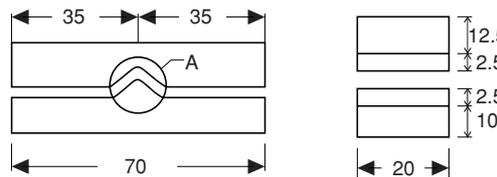


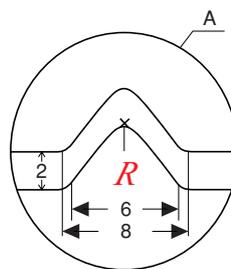
図1 SSRT試験片の形状



促進SSRT試験片形状



プレス用金型形状



R: 曲げ半径
×測定点: 曲げ内面より0.1mm内側

図2 曲げ試験片の形状

本研究では、加工度の指標として硬さを用い、硬さに対するSCC感受性を評価した。板厚減少率の変化による硬さの変化に加え、板厚減少率0%の供試材を用いて促進SSRT試験片の曲げ半径を変化させることにより、硬さ変化を細分化させた。図3は板厚減少率0%の供試材の曲げ半径0.3mmにおける試験片

の硬さ分布の例を示したものである。硬さは曲げ凹部の中心から0.1mmの位置より0.05mmピッチで中心線に沿って外面側に測定した。また、曲げ凹面側の硬さ分布として、内表面から0.1mmの位置の硬さを0.1mmピッチで測定した。中心線上においては、試験片の内部に比べて内外表面側の方が硬さは大きく、また試験片内表面では、中心から離れるほど硬さは小さくなっていった。各試験片において硬さ分布を測

定した結果を図4に示す。各試験片とも、硬さは試験片の中心より表面側の方が大きく、凹部側の方が凸部側よりも大きかった。さらに、促進SSRT試験片を使用した場合、き裂は全て凹部より発生して進展していた。これらの結果より、本研究での試験片の硬さは、曲げの内表面から0.1mmの硬さ、つまり、最大硬さを代表値とした。表3に各試験片の曲げ半径と硬さの関係を示す。

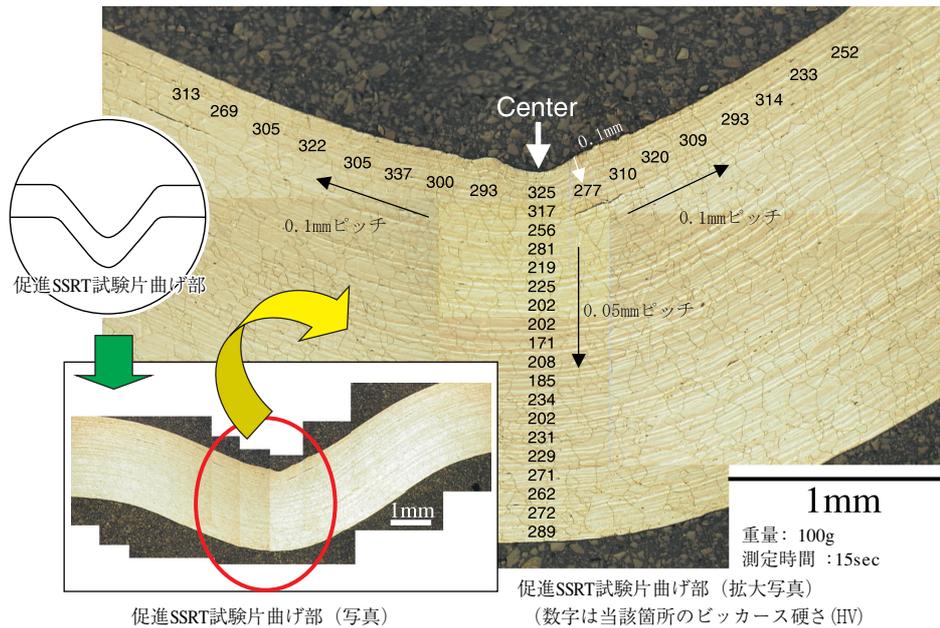


図3 促進SSRT試験片の曲げ部分における硬さ分布 (SUS316板厚減少率0%材 (曲げ半径0.3mm) の硬さ分布測定結果)

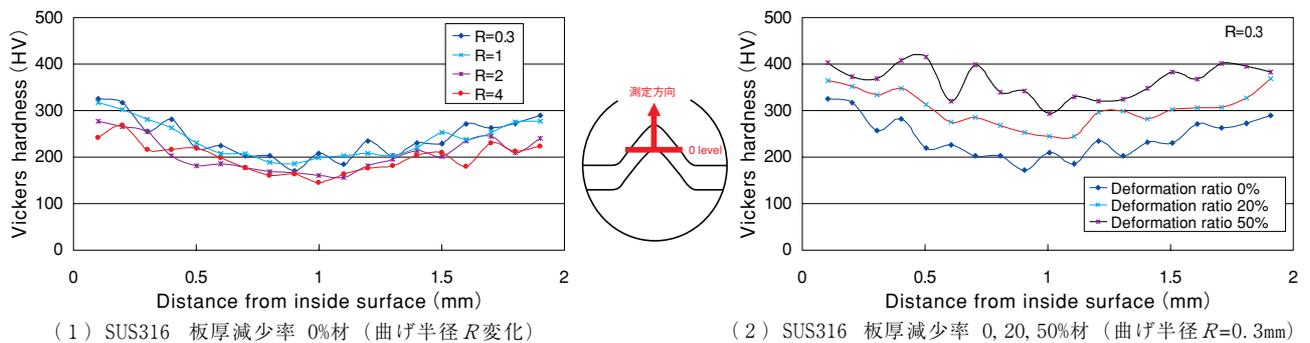


図4 各試験片における硬さ分布の測定結果

表3 SUS316供試材の曲げ半径とビッカース硬さとの関係 (R:曲げ半径 (mm))

ビッカース硬さ(HV)	板厚減少率 0%				板厚減少率 20%	板厚減少率 50%			
	曲げなし	R=4	R=2	R=1	R=0.3	曲げなし	R=0.3		
	133	241	277	317	325	248	364	336	402

2.2.2 SSRT試験装置及び試験条件

試験装置は循環ループ付の5連式オートクレーブを用い、本質はPWRの1次系模擬水質である500ppmB + 2 ppmLi水溶液とし、溶存水素は 2.75 ± 0.3 ppm、溶存酸素は1ppb以下の条件で試験を行った。図5にSSRT試験装置の概要図を示す。歪速度は $5 \times 10^{-7} s^{-1}$ とし、繰り返し数は3とした。

また、一部の供試材については大気中引張試験を実施した。試験にはSSRT試験に使用した試験片と同様のものを使用した。試験温度は360℃で、歪速度 $8.3 \times 10^{-4} s^{-1}$ とした。

破断した試験片は、走査型電子顕微鏡 (SEM) にて、試験片表面観察、破面観察及び絞り評価を行った。

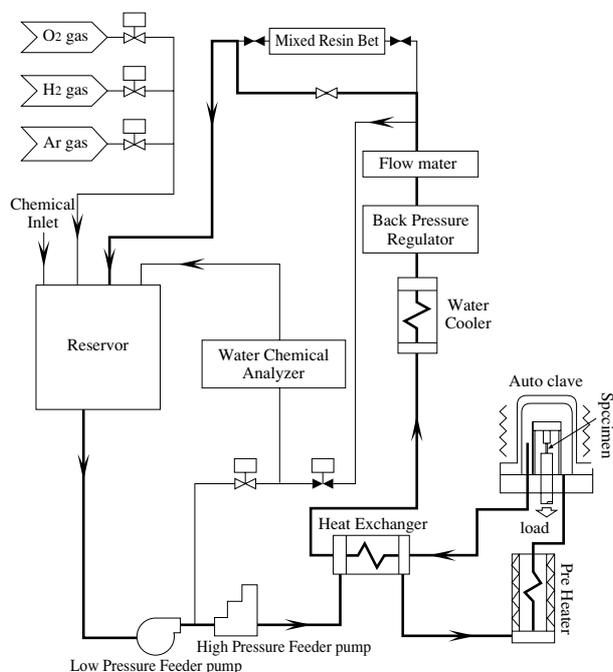
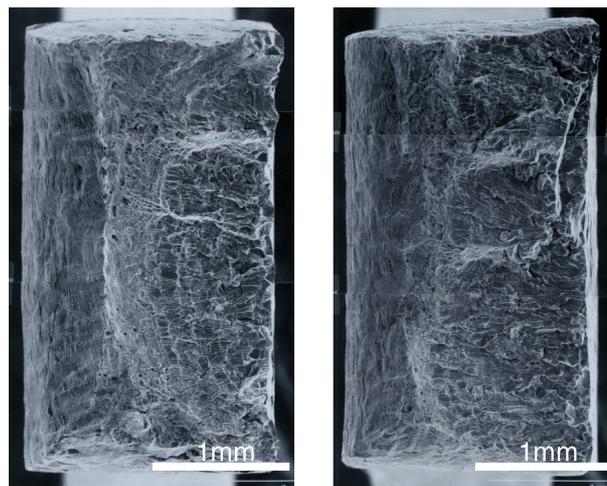


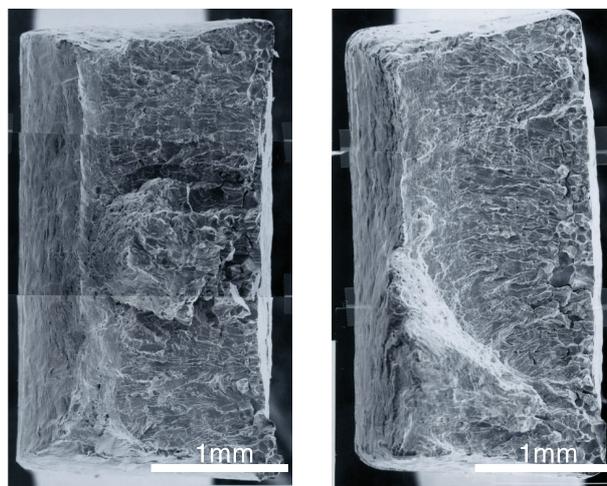
図5 低歪速度引張応力腐食割れ試験

れ (TG) 破面が主体であるが、局部的に粒界割れ (IG) 破面も見られた。曲げ半径が減少するに従い、TG破面、IG破面ともその割合は増加した。これらの破面観察結果より、SUS316材では、IGSCC感受性とTGSCC感受性の両方が存在することが考えられる。



(a) R=4mm

(b) R=2mm



(c) R=1mm

(d) R=0.3mm

図6 SSRT試験後の破面写真

3. 試験結果及び考察

3.1 SCC感受性に及ぼす加工 (硬さ) の影響

まず、SUS316材の溶体化材 (板厚減少率0%) の曲げ半径を変えて硬さを変化させた試験片を用いて評価を行った。はじめに、SSRT試験後の破面をSEMにより観察した。図6に各曲げ半径のSSRT試験後の破面写真を示す。各試験片とも、ほぼ全面に擬へき開型の脆性破面が見られ、破面形態としては粒内割

次に、SUS316材のSCC感受性に及ぼす硬さの影響を、き裂進展速度を指標として評価した。本研究では、通常の平板SSRT試験片及び平板試験片の中央に曲げ部を有する促進SSRT試験片を用いているが、SSRT試験を実施した場合、平板試験片は試験片の両側からき裂が発生している一方で、促進SSRT試験片では曲げ部の凹面側のみからき裂が発生し伝播していた。従って、き裂進展速度は、平板試験片では試験片両面より発生していることを考慮し、

$$\text{き裂進展速度} = \text{SCC破面率}(\%) \times \text{板厚} / \text{破断時間} \div 2$$

(平板試験片の場合)

促進SSRT試験片では、

$$\text{き裂進展速度} = \text{SCC破面率}(\%) \times \text{板厚} / \text{破断時間}$$

(促進試験片の場合)

とした。ここで、SCC破面率とは、SCCの面積を比較することによりSCC感受性を評価する指標であり、

$$\text{SCC破面率}(\%) = \text{SCC破面面積} / \text{全破面面積}$$
 と定義される。

本研究では、まず、全SCC進展速度を指標としてSCC感受性に及ぼす硬さの影響を評価した。硬さと全SCC進展速度の関係を図7に示す。本研究の試験結果では、硬さが大きくなると全SCC進展速度が大きくなる結果が示され、特に、硬さが250~300HVを超えると、その傾向は大きくなった。一方、BWR水質で得られたKanazawaとTsubota⁽⁶⁾のデータでは、硬さが270HV以上で最大き裂長さが大きくなり、SCC感受性が大きくなること示されていた。以上の結果より、硬さが大きくなるとSCC感受性が大きくなることが明らかとなった。

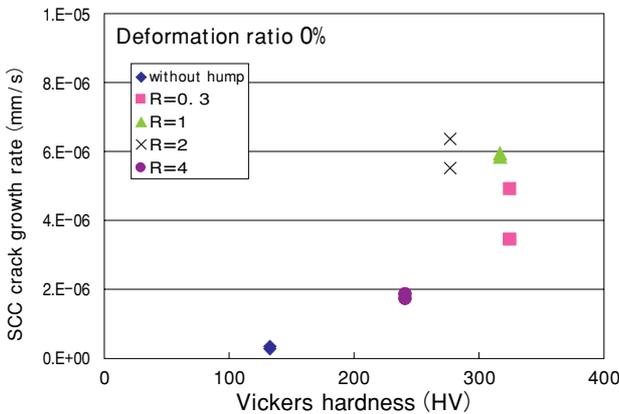


図7 硬さと全SCC進展速度との関係
 (板厚減少率0%のデータ (試験温度360℃))

次に、PWR及びBWRでは、ステンレス鋼については主にIGSCCに関する研究およびデータの蓄積が実施されている。そこで、本研究においても、IGSCC進展速度に着目した評価を行った。硬さとIGSCC進展速度の関係を図8に示す。全SCC進展速度に比べてIGSCC進展速度の値は小さいものの、硬さが大きくなるとIGSCC進展速度も大きくなっており、硬さが250~300HVを越えると、その傾向は大きくなった。このことから、硬さが大きくなるとIGSCC感受性も増加することが明らかとなった。

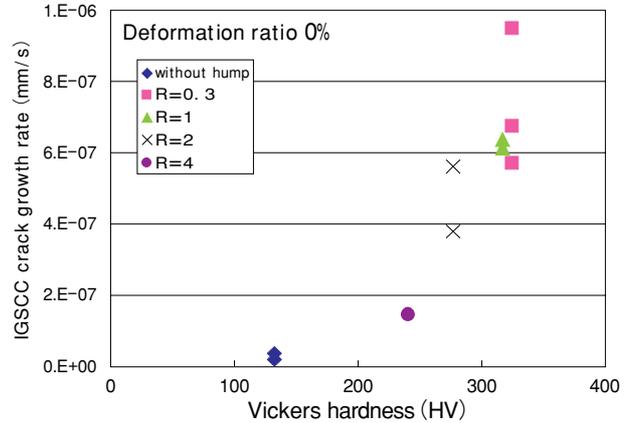


図8 硬さとIGSCC進展速度との関係
 (板厚減少率0%のデータ (試験温度360℃))

本研究では、さらに、板厚減少率を変えて硬さを変化させた試験片を加えて、SCC感受性に及ぼす硬さの影響を評価した。本評価には、SCC感受性の指標として全SCC進展速度を用いた。板厚減少率0%、20%、50%の試験片における硬さと全SCC進展速度の関係を図9に示す。各試験片において、硬さが大きいほど全SCC進展速度は大きくなる傾向が示された。なお、板厚減少率50%材の曲げ半径0.3mmの試験片においては、き裂進展速度は小さい値を示した。また、平板試験片は促進SSRT試験片に比べてき裂進展速度は小さい値を示した。これは試験片の採取方向が圧延方向のため、組織方向の影響により平板試験片の場合は、硬さ依存性があらわれにくかったためであると考えられる。一方、促進SSRT試験片は、試験片採取方向の影響は小さく、硬さ依存性を示す有効な試験と考えられる。また、この結果は、試験片の残留応力状態の違いが影響している可能性も考えられるため、今後さらなる検討が必要である。

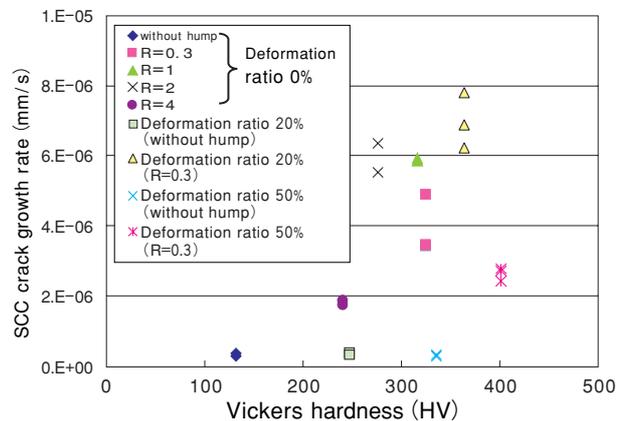


図9 硬さと全SCC進展速度との関係
 (板厚減少率0%、20%、50%試験片のデータ (試験温度360℃))

さらに、硬さとSCC感受性との関係を明確にするために、前報でSCC感受性評価指標として用いた絞り率による評価を試みた⁽¹²⁾⁽¹³⁾。

絞り率=SSRT試験後の絞り÷大気中引張試験後絞り
硬さと絞り率との関係を図10に示す。絞り率は、硬さが300HVまではほぼ一定を保ち、約300HV以上では減少する傾向が示された。

以上の結果を踏まえると、約300HV以上において、硬さがSSC感受性を増加させる傾向にあることが明らかとなった。

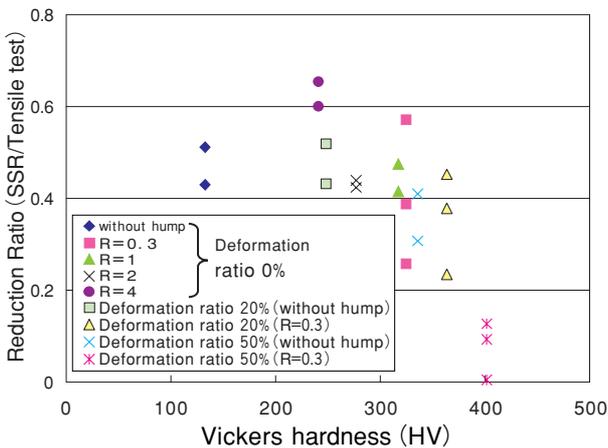


図10 硬さと絞り率との関係
(板厚減少率0%, 20%, 50%試験片のデータ
(試験温度360℃))

3.2 SCC感受性に及ぼす温度の影響

SUS316材の各加工材を用いて、SCC感受性に及ぼす温度の影響を評価した。本研究では、板厚減少率0%, 20%, 50%の供試材の曲げ半径0.3mmの試験片を用いて、320℃, 340℃, 360℃の試験温度でSSRT試験を実施し、活性化エネルギーを算出した。SCC感受性の活性化エネルギーは、SSRT試験で得られた全SCC進展速度に基づき算出した。また、板厚減少率0%の供試材については、IGSCC進展速度によるSCC感受性評価も実施した。各供試材における温度とき裂進展速度との関係を図11に示す。なお、図にはAndresen⁽⁸⁾⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾らとArioka⁽¹⁵⁾のIGSCC進展データをあわせて表記した。温度に対して、全SCC進展速度は緩やかにしか増加しておらず、IGSCC進展速度はより顕著に増加した。これより、全SCC感受性は温度の依存性は小さく、IGSCC感受性は温度の依存性が大きいことがわかった。一方、各試験片におけるき裂進展速度はアレニウスの式に従っていると考え

られるので、図11の直線の傾きから次式(1)(2)によりSCC感受性の活性化エネルギーを求めた。

$$V_1 = V_0 \exp \{-Ea / R * (1/T_1 - 1/T_0)\} \quad (1)$$

$$Ea = R * \ln (V_1 / V_0) / (1/T_1 - 1/T_0) \quad (2)$$

ここで、Ea:見かけの活性化エネルギー

R:気体常数=1.9862×10⁻³ kcal / (mol・K)

T₀, T₁:絶対温度

T₀=320+273=593K

T₁=360+273=633K

V₀=温度T₀の速度

V₁=温度T₁の速度

その結果、各試験片における全SCC感受性の活性化エネルギーは、

板厚減少率0%:1.88kcal/mol

板厚減少率20%:1.15kcal/mol

板厚減少率50%:8.84kcal/mol

となり、インコネルMA600材の活性化エネルギー⁽¹⁴⁾に比べて小さい値が示された。また、IGSCC感受性の活性化エネルギーについては、320℃のき裂進展速度が小さいデータ1点を除けば、これまで得られているAndresenらやAriokaのデータとほぼ一致した。これらの結果より、SUS316においては、全SCC感受性は温度依存性があるものの温度加速は小さく、全SCC破面に占める割合が大きいTGSCC感受性の温度依存性も小さいことが分かる。

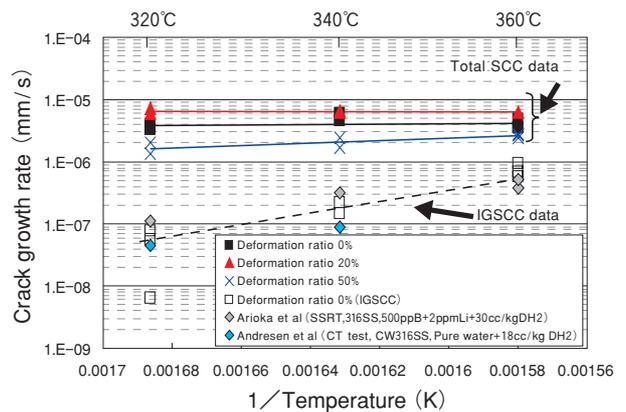


図11 試験温度と全SCC進展速度との関係
(板厚減少率0%, 20%, 50%試験片, R=0.3mmのデータ)
(IGSCCについては、Arioka, Andresenらのデータを加えて評価)

5. まとめ

PWR 1次系模擬環境水中におけるSUS316供試材の応力腐食割れ感受性を、低歪速度試験により測定し、SCC感受性に及ぼす材料の硬さと温度の影響を調べ

た結果、以下のような知見を得た。

- (1) 塑性変形により硬さが大きくなるにつれて、全SCC進展速度すなわち感受性が増加し、特に、硬さが250~300HVを超えるとその傾向が大きくなる。
- (2) 硬さが大きくなるにつれて、IGSCC感受性の値は小さいものの、やはり単調に増加し、硬さが250~300HVを超えるとその傾向が大きくなる。
- (3) 硬さに対して絞り率をプロットすると、絞り率は300HVまではほぼ一定を保ち、約300HV以上で減少する傾向があり、SCC感受性を増加させる傾向にあることが明らかとなった。
- (4) 温度320℃、340℃および360℃における全SCC感受性およびIGSCC感受性を求めてプロットすると、温度に対し全SCC感受性は緩やかにしか増加しないが、IGSCC感受性はより顕著に増加する。また、この値は従来のAndresenらおよびAriokaらの結果とほぼ一致する。これらの値から、各感受性に対する活性化エネルギーを求めることができた。さらに、上記の結果から、TGSCC感受性の温度依存性は小さいことがわかる。

文献

- (1) H.Coriou, L.Grall, Y.LeGall and S.Vettier: High temperature stress corrosion cracking of Inconel in water, Third Metallurgical Symposium on Corrosion, Saclay, North Holland Publishing Co., Amsterdam, (1959) 161.
- (2) H.Coriou, L.Grall, C.Mahieu and M.Pelras: Sensitivity to stress corrosion and intergranular attack of high-nickel austenitic alloys, Corrosion, 22 (1966) 280.
- (3) N.Totsuka and Z.Szklarska-Smialowska: Hydrogen induced IGSCC of two unsensitized austenitic stainless steels in high-temperature water, Corrosion, 44 (1988) 124.
- (4) Z.Szklarska-Smialowska, Z.Xia and S.W.Sharkawy: Comparative studies of SCC in two austenitic stainless steels and alloy 600 on exposure to lithiated water at 350℃, Corrosion, 48 (1992) 455.
- (5) S.W.Sharkawy, Z.Xia and Z.Szklarska-Smialowska: Stress corrosion cracking of AISI 304 and 316 stainless steels in lithiated water at 350℃, Journal of Nuclear Materials, 195 (1992) 184.
- (6) Y.Kanazawa, M.Tubota: Stress Corrosion Cracking of Cold Worked Stainless Steel in High Temperature Water, Corrosion '94, Nace, Baltimore, 1994, Paper No.237.
- (7) M.O.Speidel, Vortrag 5 VGB Konferenz : Korrosion und Korrosionsschutz in der Kraftwerkstechnik, Essen, 1995.
- (8) P.L.Andresen, T.M.Angeliu, W.R.Catlin, L.M.Young and R.M.Horn: Effect of deformation on SCC of unsensitized stainless steel, Corrosion/2000, Paper No.203.
- (9) 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.1228.
- (10) 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.
- (11) 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.
- (12) 金島慶在, 戸塚信夫, 中島宣雄: PWR 1次系におけるオーステナイト系ステンレス鋼のSCC感受性に及ぼす加工の影響, Journal of the Institute of Nuclear Safety System 2001, Vol. 8, 118-124 (2001).
- (13) 高野道典: SSRT法による応力腐食割れ, 日本金属学会会報, 第18巻, (1979) 566.
- (14) 酒井俊治, 戸塚信夫, 釜谷昌幸, 中島宣雄: MA600合金の1次冷却水中応力腐食割れ(PWSCC)進展速度に関する研究, Journal of the Institute of Nuclear Safety System 2000, Vol. 7, 129-136 (2000).
- (15) 有岡孝司: 316ステンレス鋼のIGSCC感受性に及ぼす水素濃度の影響, (社)日本原子力学会2002年春の年会要旨集 (第Ⅲ分冊), N 6, 736 (2002).