EPR 法による鋭敏化ステンレス鋼の高温水応力 腐食割れ感受性の予測*

明 石 正 恒**, 服 部 和 治***

**石川島播磨重工業株式会社技術研究所

***東京芝浦電気株式会社重電技術研究所

EPR Method for Predicting Susceptibility of Sensitized Stainless Steels to Stress Corrosion Cracking in High Temperature Pure Water*

Masatsune Akashi** and Kazuharu Hattori***

**Ishikawajima-Harima Heavy Industries Co., Ltd. Research Institute

***Toshiba Corporation Heavy Apparatus Engineering Laboratory

The degree of sensitization was determined for sensitized stainless steel specimens by means of the EPR (Electrochemical Potentiokinetic Reactivation) measurement. Their susceptibility to intergranular stress corrosion cracking (IGSCC) was also evaluated by means of CBB (Crevice Bent Beam) test in simulated BWR environment.

A good correlation was observed between the activation ratio, R_a (=maximum activation current/critical passivation current), in the EPR measurement and the maximum crack depth in the CBB test. The EPR measurement was qualified to be able to used for screening the IGSCC susceptibility of material in simulated BWR environment. The screening criterion of $R_a=1\%$ was determined on the basis of the high reliability and the good screening ratio.

1. 緒 言

鋭敏化ステンレス鋼の粒界腐食感受性を調べる試験方法として、10% しゅう酸エッチ試験 (JIS G 0571), 硫酸・硫酸第二鉄腐食試験 (JIS G 0572), 硫酸・硫酸銅腐食試験 (JIS G 0575) 等が従来から用いられている。近年、ステンレス鋼の鋭敏化の程度を定量的に測定する方法として EPR (Electrochemical Potentiokinetic Reactivation) 法^{1),2)}が開発され、広く用いられている。

一方、沸騰水型原子炉配管系における 304 鋼の粒界応力腐食割れ (IGSCC)^{3),4)} ではクロム欠乏層の生成に起因する材料の鋭敏化が IGSCC 発生のための必要条件であることから、高温純水中におけるステンレス鋼の IGSCC 感受性の予測試験方法としての EPR 法の適用^{2),5)~8)}が検討されている。

筆者らは種々のステンレス鋼を供試材として、EPR 法による試験結果と高温水 SCC 試験結果との関係を調べ、高温水 SCC 試験に対するスクリーニング試験としての EPR 法の適用の可能性を検討したので報告する。

2. 実 験

2.1 供 試 材

表 1 の B~E, G, H, L~O および Q に化学成分を示す 11 ヒートのステンレス鋼管を供試材として、種々の鋭敏化熱処理を施した後、試験片を採取し、実験に供した。また、一部の供試材については突合せ溶接継手を製作し、溶接熱影響部より試験片を採取し、実験に供した。なお、前報⁹⁾の試験結果をも含めて検討したので、前報⁹⁾の供試材、A, F, I~K および P の 6 ヒートの化学成分も表中に併記した。

2.2 実験方法

EPR 法による試験は通常の方法^{2),5)}に従った。すなわち、30°C の脱気 [0.5 M H₂SO₄+0.01 M KSCN] 水溶液中で試料電極を腐食電位より貴方向に 6 V/h の電位送り

* (社)腐食防食協会 '80 春期学術講演大会(東京・機械振興会館)で一部発表

** 千135 東京都江東区豊洲 3-1-15 (3-1-15, Toyosu, Koto-ku, Tokyo, 135 Japan)

*** 千230 横浜市鶴見区末広町 2-4 (2-4, Suehiro-cho, Tsurumi-ku, Yokohama, 230 Japan)

Table 1 Chemical compositions (mass %).

		C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Nb	N
A	304	0.06	0.49	1.19	0.025	0.010	8.78	18.56			
B	304	0.068	0.50	1.57	0.030	0.004	9.77	18.50	0.10		0.030
C	304	0.060	0.57	1.75	0.025	0.006	9.34	18.59	0.05		0.037
D	304	0.045	0.50	1.60	0.019	0.005	9.10	18.16	0.06		0.021
E	304	0.06	0.59	1.84	0.020	0.005	9.65	18.70			
F	304L	0.018	0.59	0.96	0.025	0.015	9.91	18.19			
G	304L	0.018	0.51	1.73	0.030	0.010	11.25	18.35	0.13		0.022
H	304L	0.015	0.45	1.51	0.028	0.004	9.65	19.20	0.23		0.10
I	316	0.05	0.96	0.60	0.029	0.006	13.02	17.40	2.48		
J	316L	0.014	0.72	1.00	0.029	0.004	12.48	17.58	2.40		
K	316L	0.019	0.51	1.44	0.005	0.003	13.48	16.16	2.36		0.107
L	316L	0.023	0.45	1.39	0.028	0.006	13.45	16.75	2.17		0.021
M	316L	0.009	0.42	1.63	0.025	0.007	13.10	17.00	2.46		0.10
N	316L	0.017	0.58	1.88	0.022	0.010	12.25	16.55	2.14		0.055
O	316L	0.017	0.50	1.58	0.018	0.005	12.35	18.05	2.57		0.090
P	347	0.06	0.67	1.59	0.022	0.012	9.86	18.16		0.89	
Q	347	0.016	0.33	1.50	0.012	0.004	9.75	17.50		0.25	0.018

Fig. 1 Schematized polarization curve during EPR measurement.

速度で分極し、不動態域の +0.2 V (vs. SCE) で 2 分間保持した後、再び同じ電位送り速度で卑方向に分極し、分極曲線を測定した。分極曲線の模式図を図 1 に示す。

高温水 SCC 試験として CBB 試験^{9),10)}を行った。試験方法は既に報告^{9),10)}した方法によった。すなわち、短冊型試験片を試験治具に固定することによって、約 1% の変形とグラファイト・ファイバ・ウールの人工すきまとを付与して、20 ppm 溶存酸素を含む 250°C 純水中に 310 時間浸漬した後、試験片断面の光学顕微鏡観察により最大割れ深さを求めた。

また、参考のために、JIS G 5075 に従って硫酸・硫酸銅腐食試験をも行った。

なお、CBB 試験は全供試材について実施したが、EPR 試験は A, D~F, I~K, M~Q の 12 ヒートについてのみ実施し、硫酸・硫酸銅腐食試験は B~E, G, H, L および M の 8 ヒートについてのみ実施した。

2.3 EPR 法による試験結果の表示

前報⁹⁾で述べたように、モリブデン等の合金元素に依存しない鋭敏化度測定値として、活性化率によって試験結果を表示した。すなわち、図 1 の分極曲線模式図において往路の極大電流密度 i_{crit} および帰路の極大電流密度 i_a を求め、次式によって活性化率 R_a を決定した。

$$R_a = i_a / i_{crit} \times 100 \quad (\%)$$

3. 結果および考察

図 2⁹⁾に示すように EPR 法による活性化率と CBB 試験による最大割れ深さとの間に良い相関が認められる。CBB 試験における割れ成長限界深さが 50 μm ^{11),12)}であることから、CBB 試験において最大割れ深さが 50 μm 以下のものは合格と判定¹²⁾されるので、本図は活性化率 R_a が 1% 以下のものは CBB 試験に合格することを示

Fig. 2 Correlation between activation ratio (EPR) and crack depth (CBB) for sensitized stainless steels.⁹⁾

Fig. 3 Correlation between activation ratio (EPR) and crack depth (CBB) for sensitized 304 stainless steels (Heat D and E).

Table 2 Classification of the test results.

Material	Heat	EPR	CBB	Reliability ③ / ①	Screening Ratio ①/(③+⑤)
		① Pass ② Fail	③ Pass ④ Fail ⑤ Pass ⑥ Fail		
304	A,D,E	5	5 0 3	5 / 5	5 / 8
		38	35 10		
304L	F	10	0 2 2	10 / 10	10 / 12
		4	2 2		
316	I	2	2 0 0 5	2 / 2	2 / 2
		5	0 5		
316L	J,K,M,N,O	14	14 0 9 2	14 / 14	14 / 23
		11	2 11		
347	P,Q	11	0 0 0	11 / 11	11 / 11
		0	0 0		
Total		42	42 0	42 / 42	42 / 56
		58	14 44		

している。ヒートDおよびEについての結果は図3に示すようであって、図2の結果と矛盾しない。

高温水 SCC 試験に対するスクリーニング試験としての EPR 法の適用の可能性に着目して前報⁹⁾および今回の試験結果を表2に整理する。全100条件の試験結果のうち、56条件が CBB 試験に合格であって、そのうち42条件が EPR 試験で合格している。すなわち、信頼性 (EPR 試験に合格したものが CBB 試験に合格する確率) は100%であって、スクリーニング率 (CBB 試験に合格したものが EPR 試験に合格する確率) は75%であると計算される。

600°C で熱処理されたヒート D の EPR 法および CBB 試験の結果を熱処理時間の関数として図4に示す。CBB 試験の最大割れ深さは長時間後に減少する傾向が認められ、沖合からのクロム拡散によるクロム欠乏域の回復 (healing) に対応していると考えられるが、EPR 法における R_a は回復傾向を示さない。EPR 法による試験後の試料電極表面の光学顕微鏡観察結果の一例を10% しょう酸エッチ試験、硫酸・硫酸銅腐食試験および CBB 試験の結果と対比させて図5に示す。とくに600°C/4h 熱処理材の場合は10% しょう酸エッチ試験で混合組織であって、硫酸・硫酸銅腐食試験および CBB 試験で不合格になっている。これは、クロム炭化物の析出は不連続的であっても粒界に沿って連続的なクロム欠乏域が形成されていることに対応¹³⁾すると判断される。一方、EPR 法の試験後の表面観察結果からは、

Fig. 4 Aging time dependencies of the results of EPR measurement and CBB test in simulated BWR environment for 600°C sensitized 304 specimens (Heat D).

Fig. 5 Comparison of the results of EPR measurement with other test results.

粒界近傍が連続的に溶解した形跡は認められず、むしろクロム炭化物析出部を起点として溶解が進行しているように見える。また、森ら⁹⁾によると347鋼で粒内の析出物に起因した帰路活性化電流が観測される場合がある。

EPR 法における帰路極時の活性化電流はクロム欠乏域の depassivation と関連して説明される場合^{1),2),9)}が多いが、これらの結果から判断すると、むしろ析出物に起因していて、クロム欠乏域との直接の関係は薄いと考えられる。

硫酸・硫酸銅腐食試験と CBB 試験との関係を同様に整理すると、全64条件のうち31条件が前者に合格であ

って、そのうち9条件が後者に不合格であった。この結果は、前者で粒界腐食を生じるためにはある限度 (10~12%⁷⁾) 以下にクロムが欠乏した領域が粒界に沿って連続的に形成される必要があるのに対して、後者で SCC を生じるためには必ずしもその必要がないことを示唆している。従って、高温純水中におけるステンレス鋼の IGSCC 感受性の予測試験方法として硫酸・硫酸銅腐食試験を適用することは問題があると言える。

4. 結 言

種々のステンレス鋼を供試材として EPR 法と高温水 SCC 試験との関係を調べ、高温水 SCC 試験に対するスクリーニング試験としての EPR 法の適用の可能性を検討した。EPR 法による試験結果を活性化率(往路と帰路の分極時の極大電流密度の比)で表示し、1%を規準値とすることによって、信頼性の高いスクリーニングが可能であって、良好なスクリーニング率が得られる。

おわりに、本実験の一部を住友金属工業株式会社鋼管製造所の加藤信一郎氏および石川島播磨重工業株式会社技術研究所の梅村文夫氏に実施して頂いたことを付記し深謝致します。 (Received November 7, 1980)

文 献

- 1) P. Novak, P. Stepec & F. Franz: *Corrosion*, **31**, 344 (1975).
- 2) W. L. Clarke, R. L. Cowan & W. L. Walker: ASTM STP 656, p. 99 (1978).
- 3) H. H. Klepfer et al.: "Investigation of Cause of Cracking in Austenitic Stainless Steel Piping", General Electric Company Report, No. NEDO-21000-1 (1975).
- 4) 明石正恒: 防食技術, **29**, 142 (1980).
- 5) 浜田幾久, 薬師寺善雄, 仲尾元六, 丸山武志: 腐食防食協会 '77 春期学術講演大会講演予稿集, p. 4 (1977).
- 6) 森 康彦, 服部成雄, 深井 昌, 幡谷文男, 佐々木良一: 腐食防食協会 '79 春期学術講演大会講演予稿集, p. 11 (1979).
- 7) 梅村文夫, 川本輝明: 防食技術, **28**, 24 (1970).
- 8) 梅村文夫, 明石正恒, 川本輝明: 防食技術, **29**, 163 (1980).
- 9) 明石正恒, 川本輝明: 石川島播磨技報, **17**, 472 (1977).
- 10) M. Akashi & T. Kawamoto: 防食技術, **27**, 165 (1978).
- 11) 明石正恒, 須藤高行, 川本輝明: 腐食防食協会 '79 春期学術講演大会講演予稿集, p. 29 (1979).
- 12) M. Akashi & T. Kawamoto: 未発表.
- 13) 遅沢浩一郎, 藤原最仁: 鉄と鋼, **66**, S24 (1980).