

304ステンレス鋼の応力腐食割れ感受性に及ぼす 粒界Cr濃度プロファイルの影響

島貫 静*・仲田 清智*

Effect of Grain Boundary Cr Concentration Profiles
on Stress Corrosion Cracking Susceptibility in 304 Stainless Steel

Shizuka SHIMANUKI and Kiyotomo NAKATA

Synopsis : Very narrow chromium (Cr) depletions with widths below 10nm were produced by a heat treatment which controlled a growth of Cr carbides at a grain boundary (GB) in type 304 stainless steel. A Correlation between the Cr depletion profile and intergranular stress corrosion cracking (IGSCC) susceptibility in a high temperature water was investigated. IGSCC susceptibility was affected especially by the Cr concentration as compared with the Cr depletion width at GB. The susceptibility increased at the Cr concentration below about 15mass%. No IGSCC susceptibility was observed when there was no Cr depletion at GB. The above mentioned results in heat treated materials almost corresponded with that in neutron irradiated materials.

Key words : grain boundary ; Cr depletion ; intergranular stress corrosion cracking ; high temperature water ; SUS304.

1. 緒言

オーステナイトステンレス鋼は耐食性にすぐれていることから種々の環境下で構造部材として用いられている。しかし、中性子照射を受ける環境では照射誘起偏析によって粒界近傍にCr濃度の低い領域が形成されるため、耐食性の劣化が考えられる^{1,2)}。この観点から、粒界でのCr欠乏と耐食性の関係を明らかにすることは重要であるが、両者の関係についての検討はまだ少なく、定量的に明らかでない。

ところで、上記の照射誘起偏析によって形成される粒界Cr欠乏層は、例えば、561Kで $6.0 \times 10^{25} \text{ n/m}^2$ まで中性子照射されたSUS304の粒界でのCr濃度の変化が約5 nmの範囲に限られている³⁾ように、非常に幅が狭いことが特徴である。Bruemmerら⁴⁾は、SUS304を用いて、熱処理法によって数十nmの幅のCr欠乏層を形成させ、そのプロファイルと561K、大気飽和(～8 ppm DO)の高温水中におけるIGSCC感受性の関係を検討した。その結果、IGSCC感受性は< 4 nmの非常に狭いCr欠乏幅で発現し、Cr欠乏幅とともに増大した。また、粒界Cr濃度が12.5mass%から13.5mass%に増大したとき著しい感受性の低下が観察されたと報告している。本研究では、10nm以下の非常に幅の狭いCr欠乏層に注目し、後述する熱処理法によって形成させたそのCr欠乏域でのCr濃度プロファイルと電気化学的再活性化(EPR)試験による鋭敏化度およびダブルUバンド試験による高温水中でのIGSCC感受性の関係を検討した結果を述べる。また、近年

蓄積されつつある中性子照射材の粒界偏析およびIGSCC感受性データを用いて、本熱処理材の結果との対応を検討した結果を述べる。

2. 実験方法

2・1 供試材

供試材には0.06C-0.42Si-0.83Mn-0.028P-0.005S-8.41Ni-18.32Cr(mass%)組成のSUS304を用いた。本鋼は下記4段の熱処理を施して実験に供した。(1)溶体化処理；試料の均一化、(2)鋭敏化処理；粒界にCr炭化物を析出させ、幅の広いCr欠乏層を形成、(3)ヒーリング処理；上記の幅の広いCr欠乏層を解消(ただし、Cr炭化物は粒界に残留)、(4)時効処理；上記の粒界に残留した炭化物をゆっくり成長させ、幅の異なる、狭いCr欠乏層を形成させる。

ここでは、(1)-(3)の処理条件を、それぞれ、1323K×1.8ks、923K×90ksおよび1173K×90ksとした。また、(4)は、773Kで36ks以下の範囲で時間を変化させた。

2・2 粒界分析試験

本熱処理材の粒界でのCr濃度プロファイルを明らかにするために、エネルギー分散型X線分析装置を装備したフィールドエミッション型透過電子顕微鏡(FE-TEM/EDX、加速電圧200kV、プローブ径1 nm)によって粒界分析を行った。同時に、Ni、PおよびSiについても分析した。分析位置は、炭化物間(平均距離約500nm)のほぼ中央の粒界、およびその

片側に2.5nm, また, もう一方の片側に2.5, 5, 7.5および20nm離れた位置とした。一部, 2 nm間隔の分析も行った。

分析試料は約18°Cに保持した5%過塩素酸-酢酸溶液中での電界研磨により作成した。

2・3 EPR試験

本熱処理材のCr欠乏に起因する鋭敏化度を評価するために, EPR試験^{5,6)}を行った。本試験は, 0.5mol H₂SO₄+0.01N KSCN溶液に試験片を約300s浸漬後, -450mV(vs.SCE)から約1.7mV/sの掃引速度で400mV(vs.SCE)まで掃引し, ただちに同じ速度で逆掃引した。鋭敏化度は, この時の再活性化電流のピーク値(I_r)を活性化電流のピーク値(I_a)で割った再活性化率(RAR(%))=I_r/I_a×100; Reactivation ratio)によって評価した。

2・4 ダブルUベンド試験

本熱処理材のIGSCC感受性を評価するために, ダブルUベンド試験を実施した。本試験は, #800エメリー紙で湿式研磨した幅10mm, 長さ80mm, 厚さ2mmの試験片2枚を半径8mmの治具でU字型に曲げて拘束(内側試片の外表面歪約11%)した後, 561K, 大気飽和(~8 ppm DO)の高温水中に360ks浸漬する条件で行った。浸漬後, 内側試験片の板幅中央部を長手方向に切断し, その断面を光学顕微鏡により観察した。IGSCC感受性はその中の最大割れ深さ(a_{max})によって評価した。本試験での繰返し試験数は2本とした。

3. 実験結果

3・1 粒界分析結果

Fig. 1に, 粒界近傍でのCr濃度とともにNi, PおよびSi濃度について, 分析結果(773K×14.4s熱処理材)を示す。Cr濃度は粒界で低下し, 約12mass%を示す。マトリックスのCr濃度は約19mass%である。一方, NiとSi濃度の粒界での変化はほとんど認められず, マトリックスと同等の値であった。P濃度もCrと同様に粒界で変化し, 図に示すように粒界で富化する。このように熱処理によってPが粒界に富化する

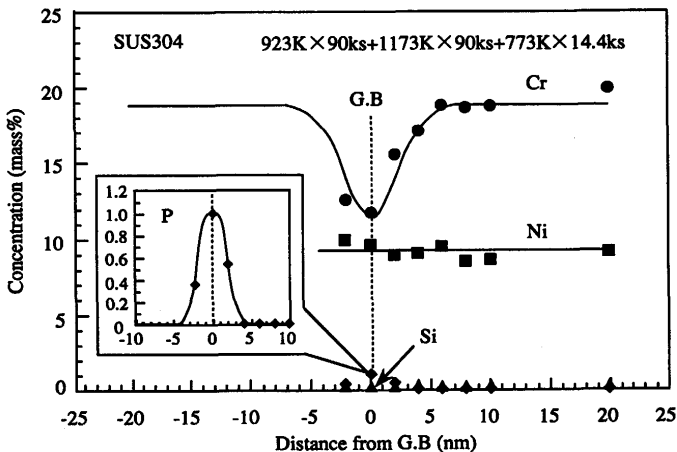


Fig. 1. Compositional profiles at a grain boundary.

る現象は他にも認められている⁷⁾が, 粒界に富化したPは高温水中での活性溶解に起因する腐食挙動にはほとんど影響しない^{8,9)}と考えられている。そこで, 以下では粒界でのCr濃度について, 分析結果を述べる。

Fig. 2 (a)-(g)は, 図中の各熱処理材について, その結果を示す。まず, (a)に示されるように, 923K×90ksの鋭敏化処理によって幅の広いCr欠乏層が形成されている。このCr欠乏層の粒界からの幅はおよそ25nm以上の値と推定される。粒界でのCr濃度も約8 mass%と低い。このCr欠乏層は, (b)に示されるように, 1173K×90ksのヒーリング処理によってほとんど解消されているが, (c)-(g)に示されるように, その後の773Kでの加熱処理によって再び現われ, 時間の経過とともにCr濃度の低下とCr欠乏幅の増大する様子が伺える。マトリックスの濃度は(b)-(g)においてほとんど変化なく, 約19mass%である。

Fig. 3は, 上記の(b)-(g)から求めた粒界でのCr濃度(C_{rd})とCr欠乏幅(W_d)の773Kでの加熱時間による変化を示す。W_dは, 正確に定めるために, 図中に示すように, マトリックスCr濃度(C_{rm})の95%回復した位置(Cr濃度約18 mass%相当)でのCr欠乏幅の片側幅と定義した。

C_{rd}は0hにおいて18mass%であり, 上記のマトリックスの値に近い。この値は時間の経過とともに漸次低下し, 36

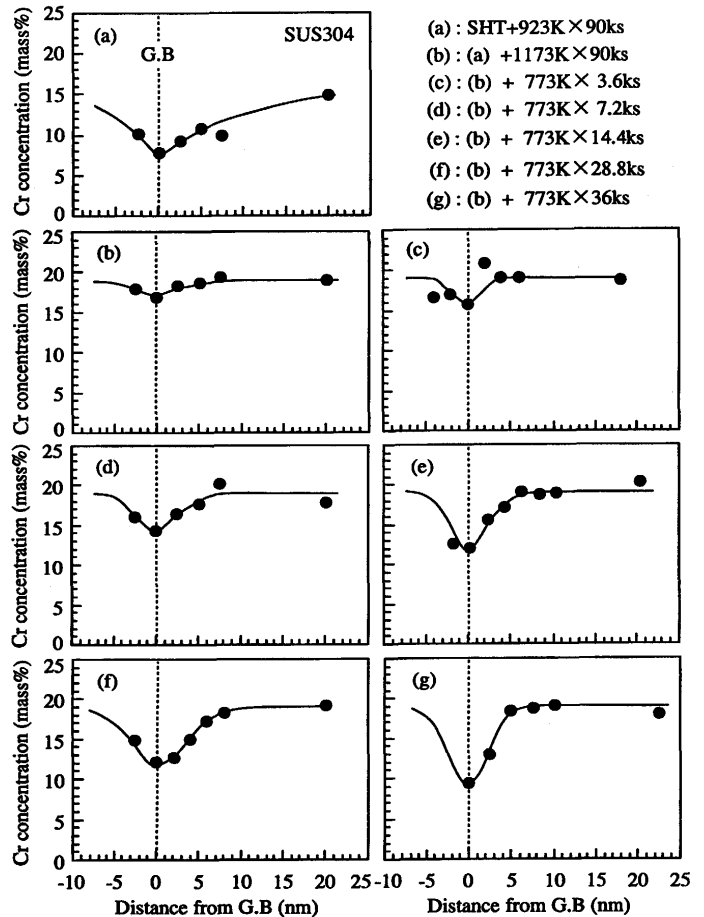


Fig. 2. Cr depletion profiles at grain boundaries.

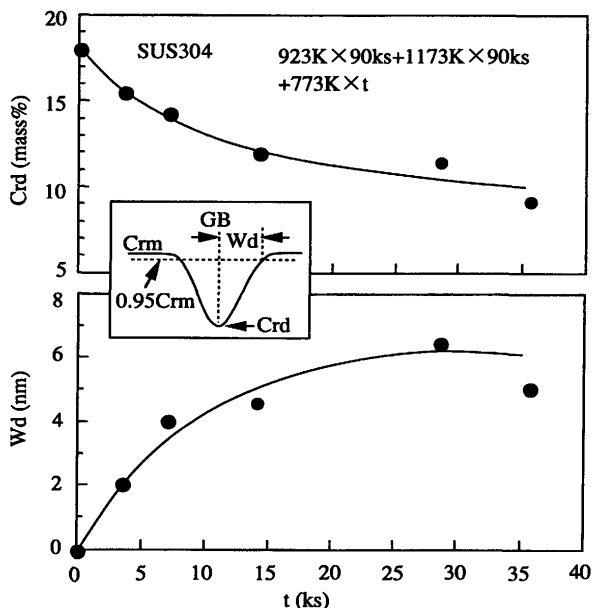


Fig. 3. Changes of Cr concentration (Crd) and Cr depletion width (Wd) at grain boundaries with heat treatment time at 773K.

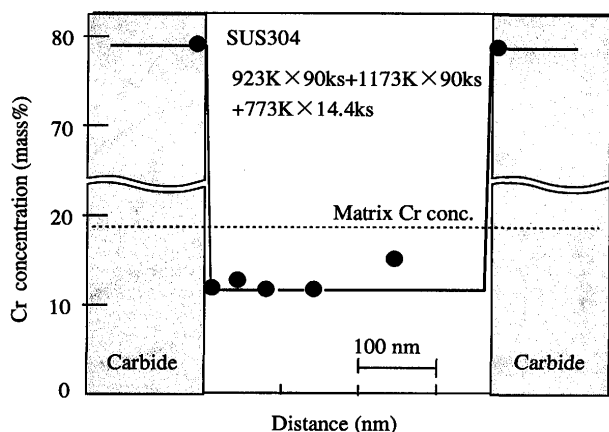


Fig. 4. Cr concentration profile along a grain boundary.

ksで約9 mass%になる。一方、Wdは、0hにおいて0で、その後時間の経過とともに増大する。この場合、36ksでの値(約5 nm)は28.8ksでの値(約6 nm)よりもやや小さく、Wdは、28.8ksの加熱で、図に示すように、飽和する傾向を示す。

以上の結果より、SUS304において、923K×90ksの鋭敏化処理後、1173K×90ksのヒーリング処理と773K×3.6-36ksの加熱処理によって、10nm以下の幅の狭い粒界Cr欠乏層を形成できることがわかった。

Fig. 4は炭化物を含む粒界上のCr濃度の分析結果(773K×14.4ks熱処理材)を示す。炭化物のCr濃度は78mass%と高いが、これから少し離れた(3 nm)位置のCr濃度は約11 mass%で、急減している。この値は粒界上でほとんど変化がなく、本熱処理では粒界に沿ったCrの拡散が一樣に生じていることを示している。

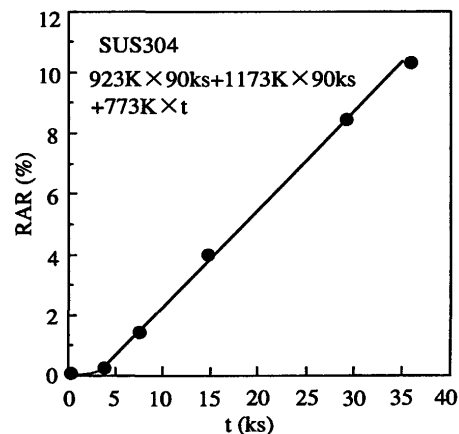


Fig. 5. Change of the reactivation ratio (RAR) with heat treatment time at 773K.

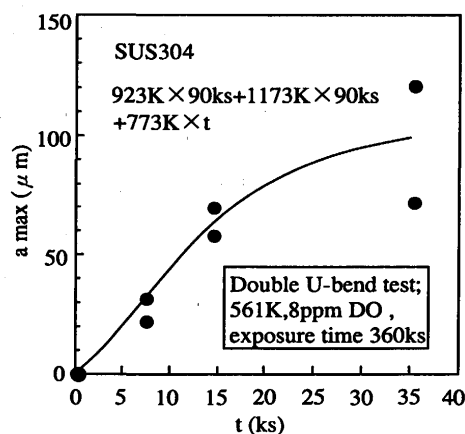


Fig. 6. Change of the maximum crack depth (a_{max}) with heat treatment time at 773K.

3・2 EPR試験結果

本試験においては往路時の電流のピーク値は773Kでの加熱処理によってほとんど変化せず、帰路時のピーク値のみが変化した。これは、往路時では全面溶解を生じ、一方、帰路時ではCr欠乏を生じた粒界上の皮膜が母材の皮膜よりも不安定なため、破壊され⁶⁾、粒界でのCr濃度に依存した活性溶解を生じたことを示すと考える。

Fig. 5は、再活性化率(RAR)の773Kでの加熱時間による変化を示す。RARは0-36ksの時間で約0-10%の範囲で変化する。また、この範囲でRARの直線的な増大が認められる。

EPR試験後の組織観察によれば、加熱時間の長いものほど粒界上の黒い線は濃く、また幅も太く、粒界侵食が大きかった。

3・3 ダブルUベンド試験結果

Fig. 6に、最大SCC深さ(a_{max})の773Kでの加熱時間による変化を示す。 a_{max} は各時間において2本繰返し試験したそれぞれの値をプロットした。この値は0hにおいて0で、その後時間の経過とともに増大し、36ksで約100 μ mになる。また、本試験における割れはいずれも粒界に沿って進展しており、IGSCCであった。

4. 考察

4.1 粒界Cr濃度およびCr欠乏幅と再活性化率の関係

再活性化率は、一般に、粒界でのCr欠乏に起因するIGSCCと関係する材料の鋭敏化度の評価指標として用いられている⁹⁾。この観点から、それはCr濃度とともにCr欠乏幅に影響されることが考えられるが、後者の影響についてはほとんど検討されていない。本熱処理材は、3・1項に示したようにCr濃度とCr欠乏幅がともに変化するが、ここでは、上記の観点から両者の関係を検討する。

Fig. 7に、粒界でのCr濃度(Crd)およびCr欠乏幅(Wd)と再活性化率(RAR)の関係を示す。RARは、Crd=18mass%およびWd=0nmにおいて0を示すが、Crdの低下とともに、一方、Wdの増大とともに大きくなる。しかし、それがCrdとWdのどちらに大きく支配されているかは明らかでない。そこで、データ数が6点で少ないが、下記の統計処理(RARへのCrdやWdの有意性をみるF検定¹⁰⁾)を試みた。

いま、RARに対するCrdの重回帰式が得られており、その予測値と実測値の残差平方和をScr、また、CrdにWdの効果を加味した重回帰式の残差平方和をScr+wdとすると、RARへのCrdにWdの効果を加味したFwd(添字wdはWdの効果を加味した意)は下式で示される。

$$Fwd = (Scr - Scr + wd) / (Scr + wd / fcr + wd) \quad \dots\dots (1)$$

上記と同様にして、RARへのWdにCrdの効果を加味した

Fcrが下式で示される。

$$Fcr = (Swd - Swd + cr) / (Swd + cr / fwd + cr) \quad \dots\dots (2)$$

(1)と(2)式において、Scr+wdとSwd+crは等しく、また、fcr+wdとfwd+crは重回帰式の残差自由度で、本データにおいては3である。

上記の予測式は下記のように求められた。

$$RAR_{cal} = 21.8769 - 1.3107Crd - 0.0464Wd \quad \dots\dots (3)$$

$$RAR_{cal} = 21.3035 - 1.2807Crd \quad \dots\dots (4)$$

$$RAR_{cal} = 1.5298 - 1.5354Wd \quad \dots\dots (5)$$

それぞれ、RARに対するCrdとWd、CrdおよびWdの重回帰式である。これらを(1)式と(2)式に代入し、FwdとFcrを計算した結果、それぞれ、0.0026および3.940となった。

F検定においては、F値がある程度以上ないとそれぞれの変数を加味した統計的意味がないとしており、その判断基準値として2.0が用いられている¹⁰⁾。Fcrはその基準値より大きい、Fwdは小さい。両値の差にはFig. 7のデータのばらつきが影響していることも考えられるが、明らかに差が大きいので、RARへのWdにCrdを加味した効果がその逆よりも大きい(有意である)ことが示唆される。

Fig. 8(a)-(c)は、上記の(3)-(5)式から算出したRARの計算値(RARcal)と実測値(RARobs)の相関を示す。図中には両者の相関係数(r)も併記した。rはいずれも0.8以上で、統計的には強い相関関係にはある¹¹⁾が、RARへのCrdとWd

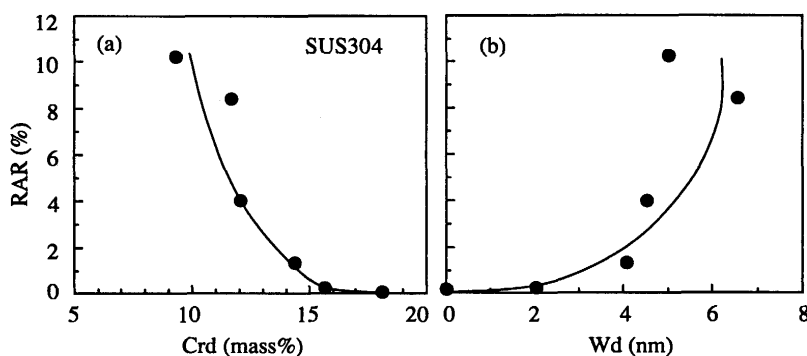


Fig. 7. Relations between (a)Crd and RAR, (b)Wd and RAR.

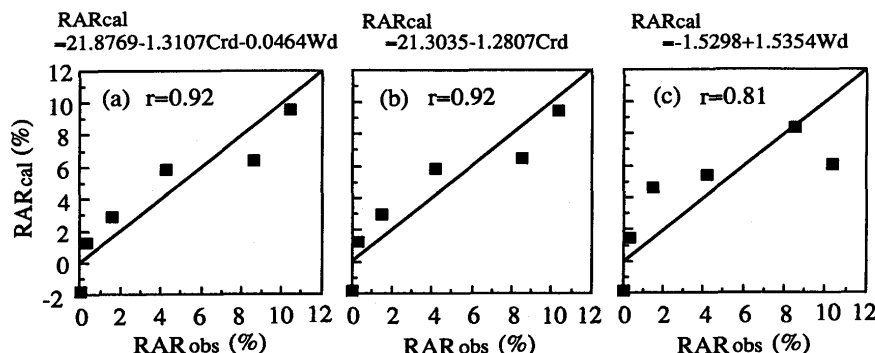


Fig. 8. Correlation between the observed value and calculated value for RAR.

の効果を表わす(a)と、RARへのCrdのみの効果を表わす(b)の r は0.92で等しく、この値はRARへのWdのみの効果を表わす(c)のそれ(0.81)よりも大きいことから、特に、RARとCrdの結びつきの強いことが示唆される。

以上の結果より、再活性化率に及ぼすCr濃度とCr欠乏幅の影響は特にCr濃度が大きく、Cr欠乏幅はそれよりも小さいことがわかった。

4・2 粒界Cr濃度とIGSCC感受性の関係

前項の結果より、本鋼種のCr欠乏に起因するIGSCC感受性は、特に、粒界のCr濃度を用いて評価できることが示唆される。そこで、CrdとIGSCC感受性の相関についてみる。

Fig. 9は、Crdと a_{max} の関係を示す。 a_{max} はCrd=18mass%において0で、その後Crdの低下とともに増大する。ここで、 a_{max} はCrd≒15mass%を境にして図に示すように変化し、Crd>15mass%では約20 μ m以下と小さいが、 \leq 15mass%では増大する。Bruemmerらは、緒言に述べたように、粒界Cr濃度が12.5mass%から13.5mass%に増大したとき著しい感受性の低下が観察されたと報告している。この感受性の低下するCr濃度は上記の値より約1.5mass%程度小さいが、両者のマトリックス濃度に約1mass%程度の差がある(筆者らのが高い)ことを考えると、相対的にはCr濃度とIGSCC感受性の関係に関しほぼ等価な結果を示していると判断される。この場合、粒界でのマトリックスからのCr濃度の低下量が約4mass%未満であればIGSCC感受性が低い。

また、上記のように、Cr欠乏とIGSCC感受性の関係においては感受性の大きく変化する粒界Cr濃度が存在することがわかった。

4・3 Cr炭化物とIGSCC感受性の関連

粒界に析出したCr炭化物はIGSCCを律速するとの報告がある。また、本熱処理材と中性子照射材との対応を考えると、前者では粒界にCr炭化物が生成され、一方、後者では生成されない(溶質原子の照射誘起偏析によってCr欠乏層形成)ので、この点が両者では異なる。したがって、本研究の結果においてはIGSCCへの炭化物の影響が懸念されるが、

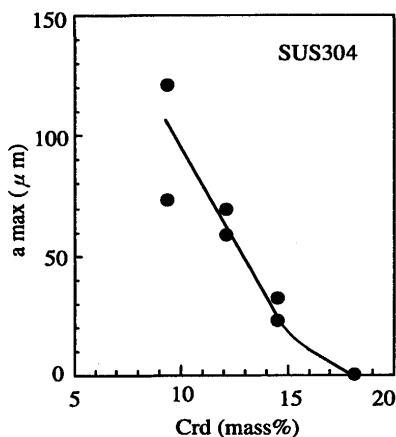


Fig. 9. Relation between Crd and a_{max} .

これに対しては下記のような結果が得られている。

その一つは、Fig. 7および9に示されたように、RAR=0%でCr欠乏を生じなかったヒーリング処理材の a_{max} が0になり、IGSCC感受性がまったく観察されなかった結果である。

またもう一つは、本報告では示していないが、561K、32ppm DOの高温水中でのSSRT試験(歪速度 $3 \times 10^{-7} s^{-1}$)において、773K \times 14.4ksおよび同28.8ks熱処理材でそれぞれ80および100%のIGSCC破面率が示されたのに対し、上記のヒーリング材では0%で、IGSCC感受性が示されなかった。

Fig.10は、上記ヒーリング処理材の炭化物の析出様相を示すが、明らかに、粒界に炭化物の析出が観察される。

以上の結果より、本研究の熱処理によって粒界に析出したCr炭化物はIGSCC感受性にほとんど影響を及ぼさなかったことが示唆される。

4・4 本熱処理材と中性子照射材との対応

中性子照射は、同鋼種について、原子炉炉心で $2 \times 10^{24} - 1.4 \times 10^{26} n/m^2$ ($E > 1$ MeV)の範囲で実施された^{3,12,13}。

Fig.11(a)-(c)は、中性子照射材のCr欠乏(Δ Cr)、再活性化率(RAR)およびIGSCC感受性(%IGSCC)に関する照射量依存性である。 Δ Crは、マトリックスのCr濃度が異なるため、粒界濃度との差を示す。この値は照射量 $2 \times 10^{24} n/m^2$ の Δ Crを基準にしてそれからの差をとった。RARは、値が広範囲にわたるのでその対数をとった。%IGSCCは561K、32ppm DOの高温水中におけるIGSCC破面率である。

Δ Crは照射量が増大するにしたがって低下し、一方、RARは増大する。また、%IGSCCは照射量 $1.2 \times 10^{25} n/m^2$ までは2%以下と小さいが、それよりも高い照射量で増大する。

Fig.12(a)および(b)は、それぞれ、Fig.11の(a)と(b)、および(a)と(c)から求めた Δ CrとRARおよび%IGSCCの関係を示す。前項の熱処理材の結果も併記した。図中の実線は下記のようにして照射材データを基準に示した。すなわち、 Δ Crと%IGSCCの照射量依存性を比較的よく表わすFig.11の(a)と(c)の実線から種々の照射量での Δ Crと%IGSCCの関

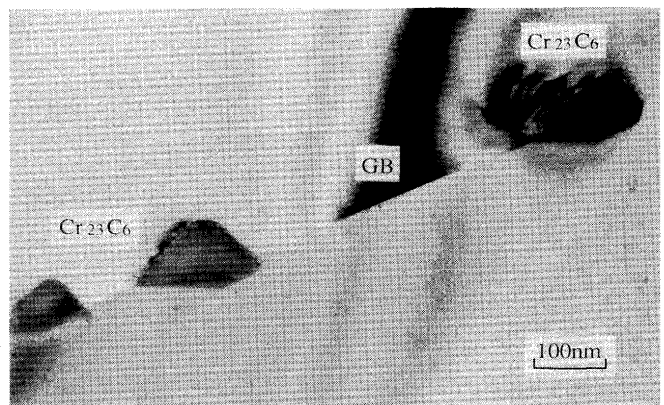


Fig. 10. TEM micrograph at the grain boundary with Cr carbides in 923K \times 90ks+1173K \times 90ks sample.

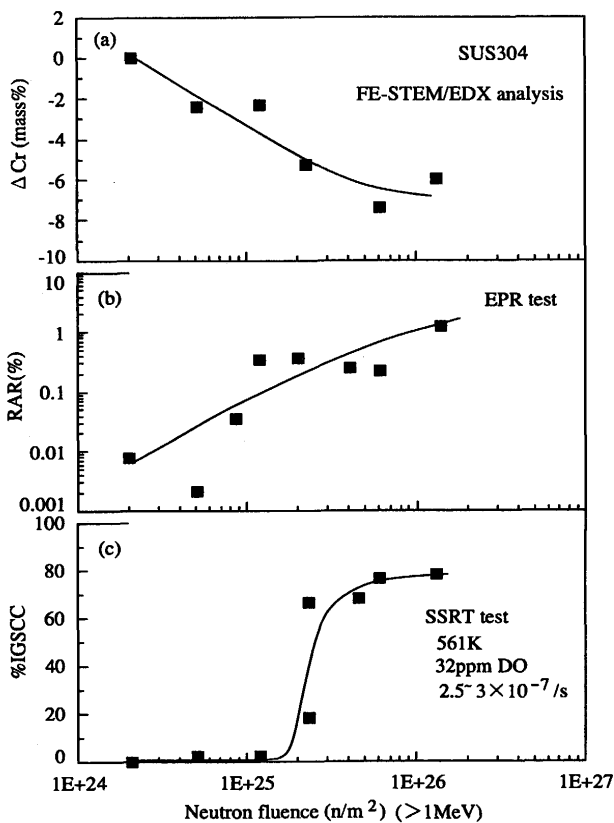


Fig. 11. Neutron fluence dependence of ΔCr , RAR and %IGSCC.

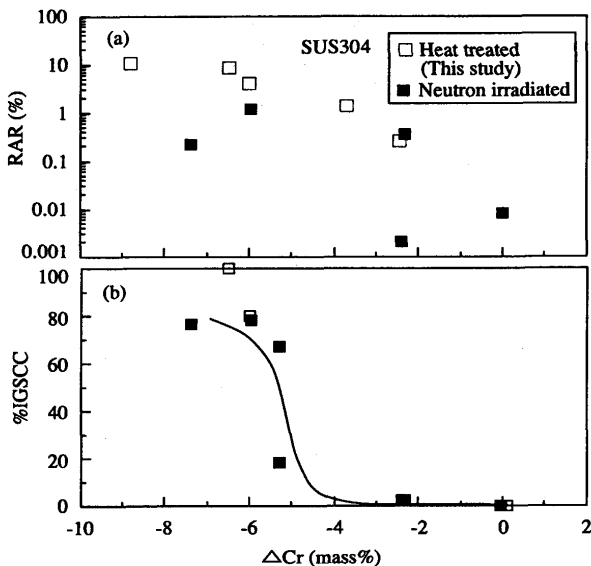


Fig. 12. Relations between (a) ΔCr and RAR, (b) ΔCr and %IGSCC.

係を求め、この関係を線で示した。

熱処理材と中性子照射材との対応をみると、RARは両者とも ΔCr (絶対値)の低下とともに低下するが、後者の値が前者の値よりも全体に低い。一方、%IGSCCは、両者の対応するデータ点が少ないが、 $\Delta Cr=0\text{mass}\%$ と同 $-6\text{mass}\%$ において、それぞれ、0%と約80%で一致している。

また、図中の実線に注目して%IGSCCの ΔCr 依存性をみると、%IGSCCは約 $-4\text{mass}\%$ 近辺で急変しており、この挙動は4・2項の熱処理材のそれとほぼ対応している。

以上の結果より、熱処理材と中性子照射材の再活性化率には差異がみられたが、両者のCr欠乏とIGSCC感受性の関係にはよい対応があることが確認された。

5. 結論

中性子照射を受けることによってオーステナイトステンレス鋼の粒界に形成される10nm以下の非常に幅の狭いCr欠乏層に注目し、SUS304を用いて熱処理法によって形成させたそのCr欠乏域でのCr欠乏プロファイルと561K、大気飽和($\sim 8\text{ppm DO}$)の高温水中における粒界型SCC(IGSCC)感受性の関係を検討した。その結果を下記に要約する。

(1)上記の狭いCr欠乏層は下記の熱処理によって形成される。 $1323\text{K} \times 1.8\text{ks} + 923\text{K} \times 90\text{ks} + 1173\text{K} \times 90\text{ks} + 773\text{K} \times 3.6 - 36\text{ks}$ 。本熱処理により、粒界Cr濃度(Crd)およびCr欠乏幅(Wd)は、それぞれ、約16-9mass%および2-6nmの範囲で変化する。

(2)IGSCC感受性は特に、Crdによって影響される。感受性は $\text{Crd} > 15\text{mass}\%$ では低いが、 $\leq 15\text{mass}\%$ では増大する。

(c)粒界Cr欠乏の観察されなかった試料ではIGSCC感受性を示さなかった。

(d)以上の結果と中性子照射材の結果は比較的よく一致した。

文 献

- 1) S.M.Bruemmer, L.A.Charlot and E.P.Simonen: Proc.5th Int. Sym. Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, ANS, (1991), 821.
- 2) A.J.Jacobs, G.P.Wozadro, K.Nakata, S.Kasahara, T.Okada, S.Kawano, and S.Suzuki: Proc. 6th.Int. Sym. Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, San Diego, (1993), 597.
- 3) K.Asano, K.Fukuya, K.Nakata and M.Kodama: Proc.5th Int. Sym. Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, ANS, (1991), 838.
- 4) S.M.Bruemmer, B.W.Arey and L.A.Charlot: Corrosion, **48** (1992), 42.
- 5) 梅村文夫, 明石正恒, 川本輝明: 防食技術, **29** (1980), 163.
- 6) 梅村文夫, 川本輝明: 日本金属学会会報, **22** (1983), 894.
- 7) C.L.Briant and P.L.Andresen: Metall.Trans., **19A** (1988), 495.
- 8) S.M.Bruemmer and G.S.Was: J. Nucl. Mater., **216** (1994), 348.
- 9) P.Scott: J.Nucl.Mater., **211** (1994), 101.
- 10) 芳賀敏郎: 多変量解析入門, 日本科学技術連盟編, 東京, (1988), 5-1.
- 11) 森口繁一: 新編統計的方法, 日本規格協会, 東京, (1991), 199.
- 12) M.Kodama, R.Katsura, J.Morisawa, S.Nishimura, S.Suzuki, K.Asano, K.Fukuya and K.Nakata: Proc. 6th Int. Sym. Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, TMS, Warrendale, (1993), 583.
- 13) R.Katsura, M.Kodama and S.Nishimura: Corrosion, **48** (1992), 384.