

高性能多核種除去設備に使用する材料の耐食性について
(選定材料である二相ステンレス鋼の海水由来成分
を含む水環境における耐食性)

2013/11/29

日立GEニュークリア・エナジー株式会社

1. 従来知見の整理

二相ステンレス鋼の特徴

1. 物理的性質や機械的性質は、オーステナイト系(SUS304等)とフェライト系(SUS430等)のほぼ中間的性質を示す
2. 耐孔食・耐すきま腐食性はオーステナイト系やフェライト系よりもすぐれた特性を示す(表1)
3. 海水ポンプ材料は、2,000年頃を契機に、海水環境における耐食性が明かにされてきた二相ステンレス鋼が主流になりつつある(図2)

表1 ステンレス鋼の特性別鋼種選択指針 [1]

特性		マルテンサイト系	フェライト系	オーステナイト系	二相系	備考
耐食性	汎用性(大気中)	○	◎	◎	◎	合金元素による
	耐酸性	○	◎	◎	◎	合金元素による
	耐孔食・すきま腐食	○	◎	◎	◎	合金元素による
	耐応力腐食割れ	○	◎	○	◎	塩化物SCC
耐熱性	高温強度	◎	△	◎	△*	*:高温脆化
	高温酸化、硫化	○	◎	◎	—	
	熱疲労	○	◎	○	—	
加工性	溶接性	○	○	◎	◎	
	冷間成形(深絞り)	△	◎	◎	△	
	冷間成形(張出し)	△	○	◎	△	
	快削性	○	○	○	○	快削元素による
強度	常温強度	◎	○	○	◎	
	低温強度、靱性	△	×	◎	×	
	疲労、切欠感受性	○	○	◎	○	
その他	非磁性	×	×	◎	×	
	電熱性	—	◎	○	—	

- DSS・SDSS(二相ステンレス鋼・スーパー二相ステンレス鋼): 第四世代
- Ni-Al-Bronze
- Ni-Resist Cast Iron: 第三世代
- SCS14(SUS316) } : 第二世代
- SCS13(SUS304) }
- Cast Iron: 第一世代

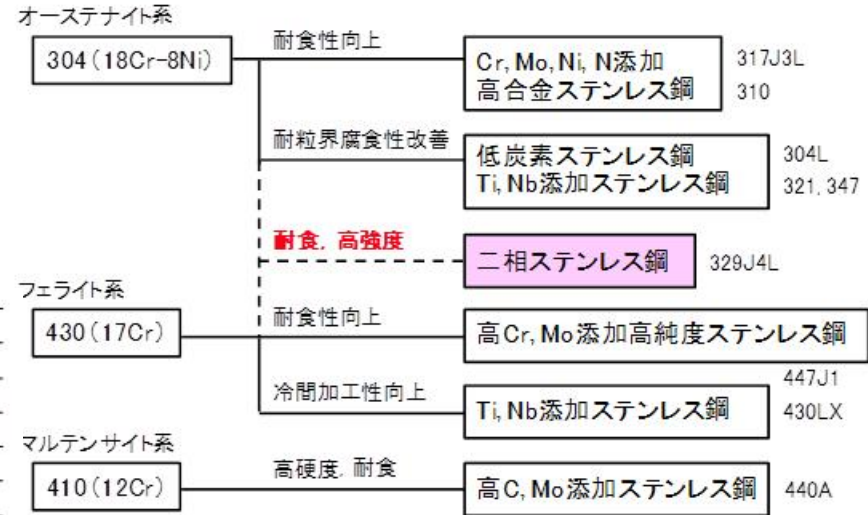


図1 汎用ステンレス鋼からの主な鋼種展開 [1]

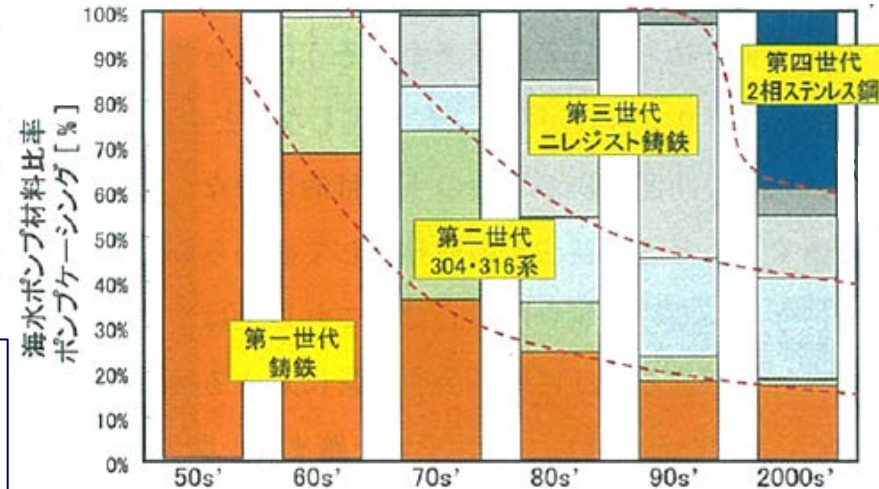


図2 海水ポンプ材料の変遷(荏原製作所実績から)[2]

【参考文献】 [1] ステンレス協会編, ステンレス鋼便覧(第3版), 日刊工業新聞社.
[2] 宮坂 松甫: 材料と環境, 第61巻(2012)p464.

1. 従来知見の整理

二相ステンレス鋼の化学組成と耐食性



表1 二相ステンレス鋼の化学組成

	C max	Si	Mn	P max	S max	Cr	Ni	Mo	N
候補材: UNS S32750	0.030	< 0.80	< 1.20	0.035	0.020	24.0 ~26.0	6.0 ~8.0	3.0 ~5.0	0.24 ~0.32
(参考) SUS329J4L	0.030	≦1.00	≦1.50	0.040	0.030	24.00 ~26.00	5.50 ~7.50	2.50 ~3.50	0.08 ~0.30

候補材の化学組成範囲は、厳しい環境であってもすきま腐食なしの領域にある

耐食性指標が約35以上で、孔食電位が大きく上昇
⇒ 耐孔食性の向上(耐局部腐食性向上)

候補材の脱不動態化pHは1以下と評価される

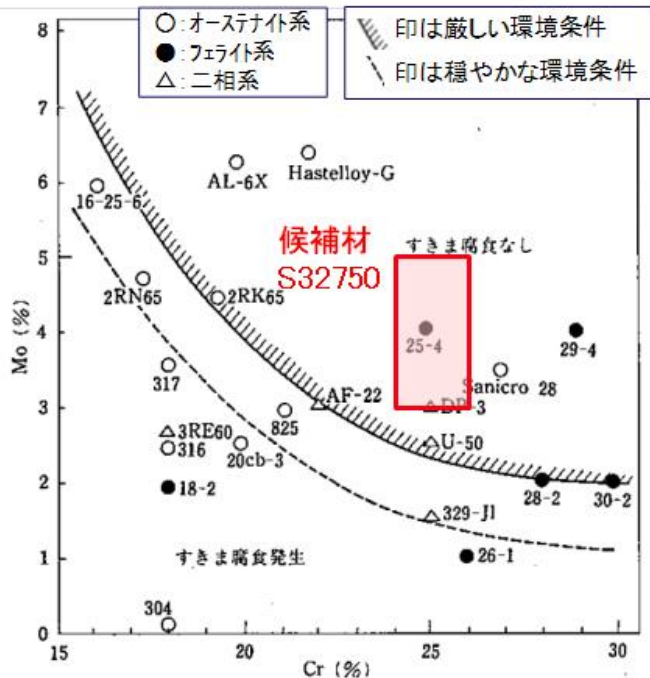


図1 海中における各種ステンレス鋼の耐食性 [1]

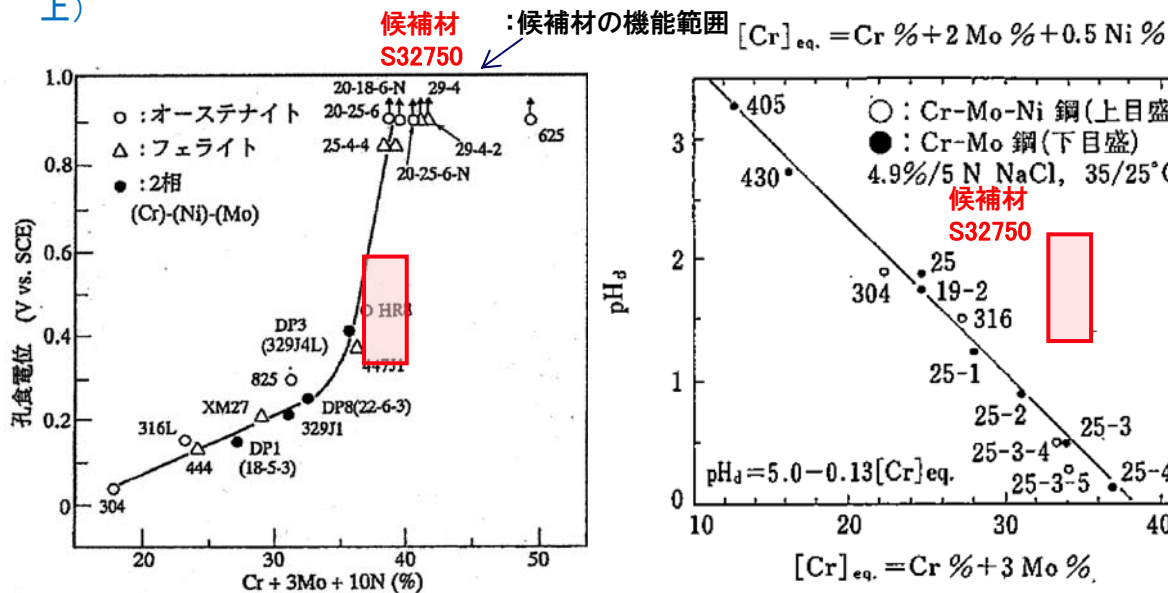


図2 各種ステンレス鋼および高合金の耐食性指標と孔食電位の関係(人工海水, 80°C [2])

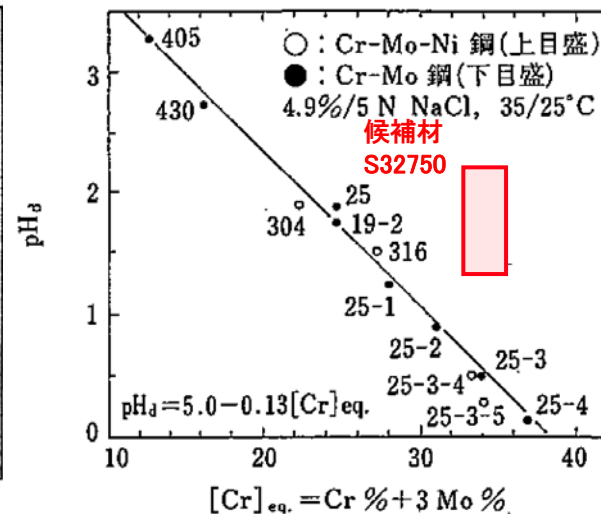


図3 各種ステンレス鋼の脱不動態化pH (pHd) に対する合金元素の影響(脱気塩化物水溶液中) [3]

[参考文献] [1] 小若 正倫: 金属の腐食損傷と防食技術(新版), アグネ社(2000)p 312.

[2] 東 茂樹, 長野 博夫: 日本海水学会誌, 第52巻 第6号 (1998)p 367.

[3] 小野山 征夫, 辻 正宣, 志谷 健才: 防食技術 第28巻 (1979) p 532.

1. 従来知見の整理

局部腐食発生の可能性検討(Ⅰ)－評価手法

- 海水由来成分を含む水環境中におけるステンレス鋼の全面腐食は、実用上無視できるほど小さい[1]
- 局部腐食の可能性があるため、孔食よりも発生しやすい、すきま腐食の可能性を電気化学的手法により評価

定常腐食電位 E_{SP} が局部腐食臨界電位 V_C を上回ると、局部腐食が発生し得る条件となる。

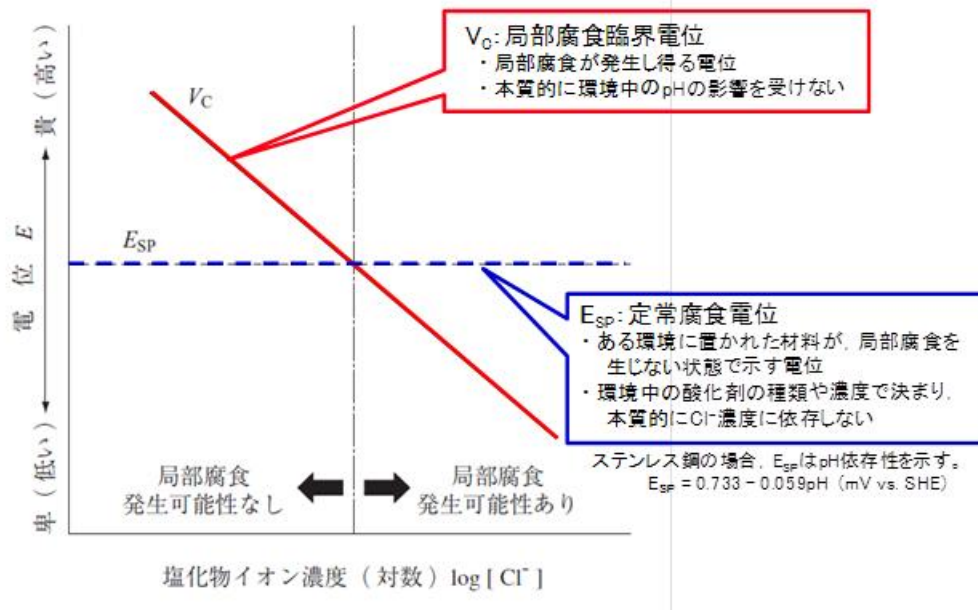


図1 局部腐食臨界電位 V_C と定常腐食電位 E_{SP} との比較による材料の可使用条件の評価 [1]

評価例 (SUS304)

- 定常腐食電位 (E_{SP}) を 320 mV vs SHE に設定
- $E_{R,CREV} > E_{SP}$ を満足する限界塩化物イオン濃度を評価

← : すきま腐食発生可能性がない範囲

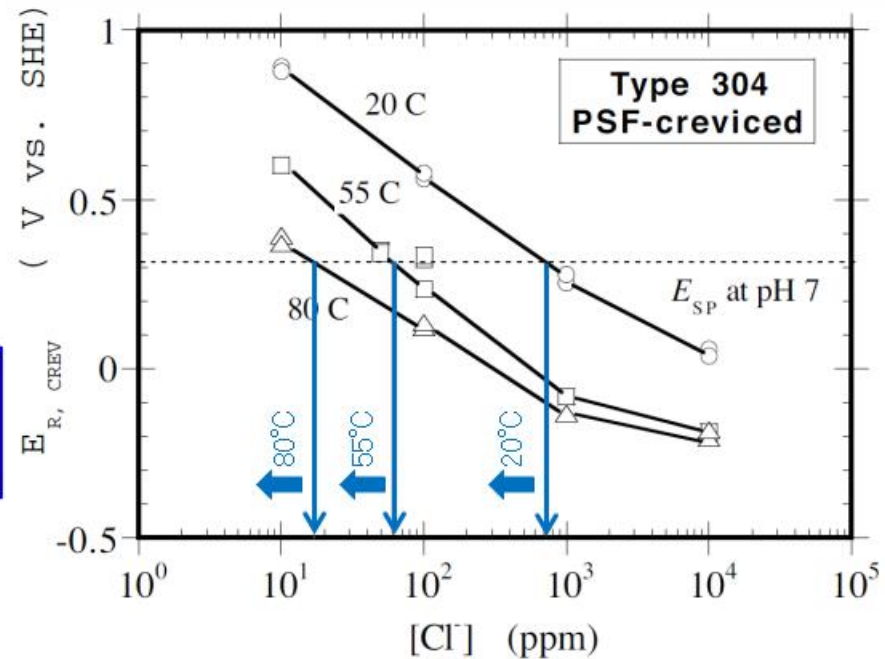


図2 20°C、55°Cおよび80°CのSUS304鋼の腐食すきま再不動態化電位 ($E_{R,CREV}$) と塩化物イオン濃度の関係 [2]

【参考文献】 [1] 深谷 祐一他: IHI技報, Vol.47, No.4 (2007-12) p162.
 [2] 福田 敬則, 明石 正恒: 腐食防食'96講演集, 腐食防食協会 (1996) p83.

1. 従来知見の整理

局部腐食発生の可能性検討(Ⅱ) — 母材

1. 二相ステンレス鋼(SUS329J4L)は、溶液温度 40°Cおよび塩化物イオン濃度 6,000 ppmの条件では、すきま腐食が発生しないとは言えないが(図1)、すきま腐食が発生するまでに80年以上を要する評価結果が示されている(図2)
2. 以上の評価から、SUS329J4Lの母材は、海水成分を含む水環境中でも、すぐれた耐食性を有すると考えられる

二相ステンレス鋼(SUS329J4L)のすきま腐食発生限界条件
 温度 40°C ⇒ <1,500~1,700 ppm
 塩化物イオン濃度 6,000 ppm ⇒ ~20°C

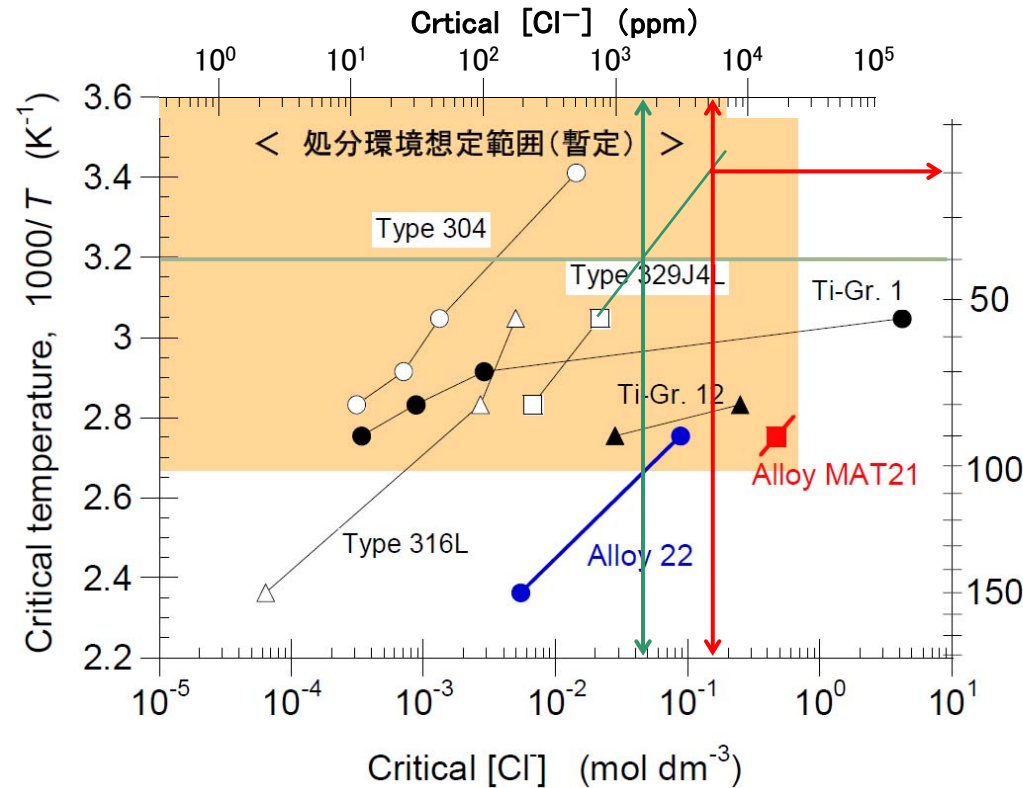


図1 各種ステンレス鋼(母材)のすきま腐食に対する限界塩化物イオン濃度と温度の関係 [1]

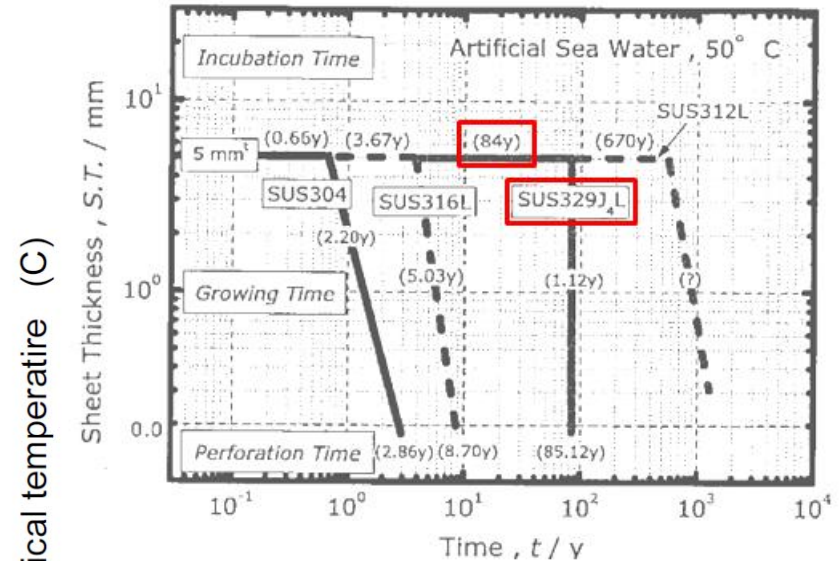


図2 各種ステンレス鋼(母材)のすきま腐食発生時間および進展速度の評価例(人工海水, 50°C) [2]

参考文献

- 革新的原子力技術開発フェーズビリティースタディー分野, 平成14年度HLW処分容器材料としてのニッケル基合金の耐食性評価研究成果報告書概要版, 財団法人エネルギー総合研究所(2002)p 14.
- 松橋 亮他: 第167回腐食防食シンポジウム資料(2010)p 20.

1. 従来知見の整理

局部腐食発生の可能性検討(Ⅲ)－溶接金属

1. 溶接時に生成した表面酸化スケールにより, 1) 溶接部では孔食電位低下(図1), 2) 溶接部では定常腐食電位が上昇(図2)する傾向を示す. したがって局部腐食に対する耐食性が低下する可能性がある
2. バックシールドの徹底等, 溶接施工要領を適正化するとともに, 腐食試験による溶接部健全性評価を実施予定

【試験材の化学組成 (wt%)】

Alloy	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	N	W
SUS316L	0.016	0.46	1.49	0.025	0.003	-	14.0	16.4	2.12	-	-
SUS444	0.009	0.10	0.14	0.035	0.001	-	0.77	18.2	2.20	0.010	-
SUS329J2L	0.010	0.40	0.91	0.001	0.001	0.47	7.32	25.1	3.09	0.15	0.33

【試験材の溶接】

エメリ紙(#320)で研磨した各種ステンレス鋼(4mmt)をノンフィルターTIG溶接. 大気に晒された溶接部裏面を対象に電位を測定.

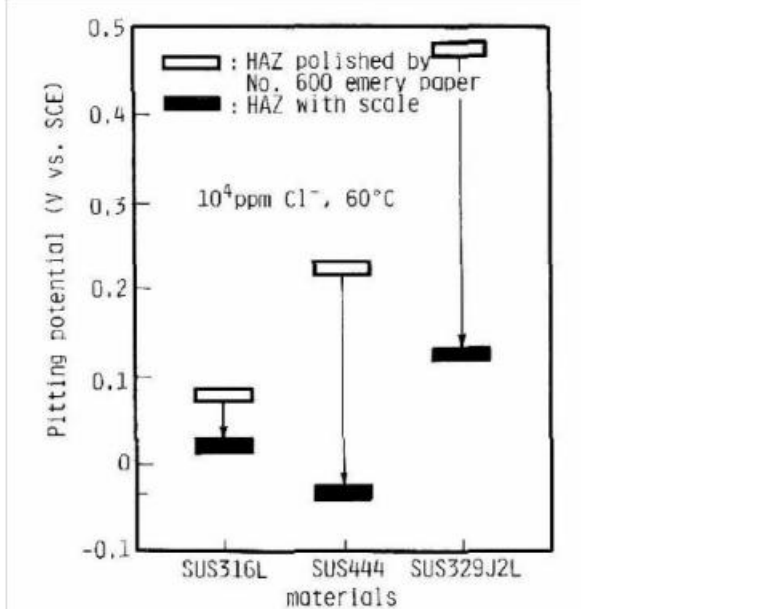


図1 各種ステンレス鋼の孔食電位に及ぼす溶接時に生成した表面酸化スケールの影響 [1]

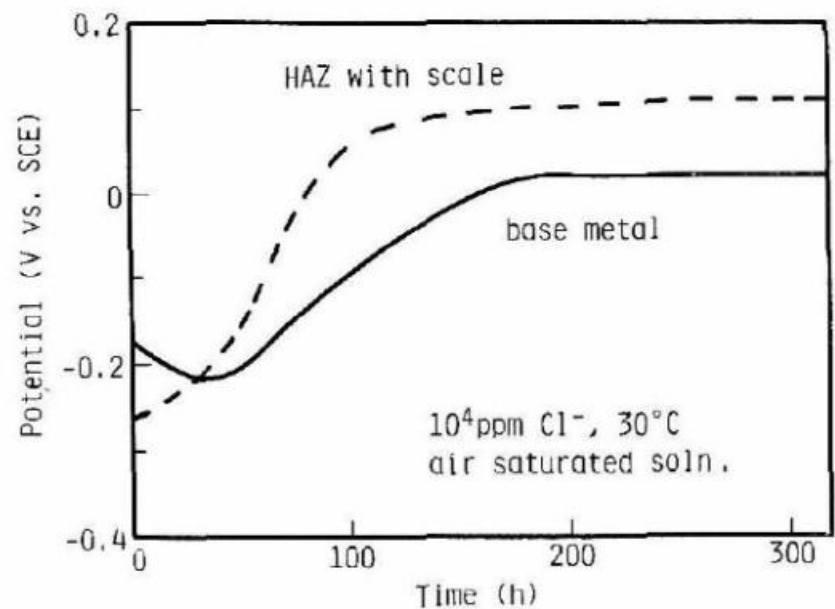


図2 SUS316L鋼の腐食電位に及ぼす溶接時に生成した表面酸化スケールの影響 [1]

1. 従来知見の整理

σ相形成による耐食性低下の可能性

1. 耐孔食性を評価する塩化第二鉄腐食試験では、二相ステンレス鋼のσ相面積比が増加するほど腐食速度が上昇(図1)
2. 適用を予定している二相ステンレス鋼(SAF2507 = UNS S32750)は、約1125K(約850°C)にσ相析出のピークを示すが、
ピーク温度である850°Cであっても、σ相の析出には60秒以上の保持時間が必要(図2)
3. 溶接熱によるσ相析出は、生じても軽微と推定されるが、この点は、モックアップ試験体による組織観察および腐食試験により確認する

T.P.No.	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	N	Ferrite phase
Steel A	0.019	0.41	1.48	0.018	0.005	5.8	21.3	2.9	0.15	52
Steel B	0.024	0.45	1.11	0.017	0.003	4.9	22.8	2.9	0.10	69
Steel C	0.018	0.48	1.01	0.015	0.001	7.2	24.3	3.0	0.11	56
Steel D	0.008	0.006	tr.	tr.	0.001	6.9	23.6	3.1	0.14	44

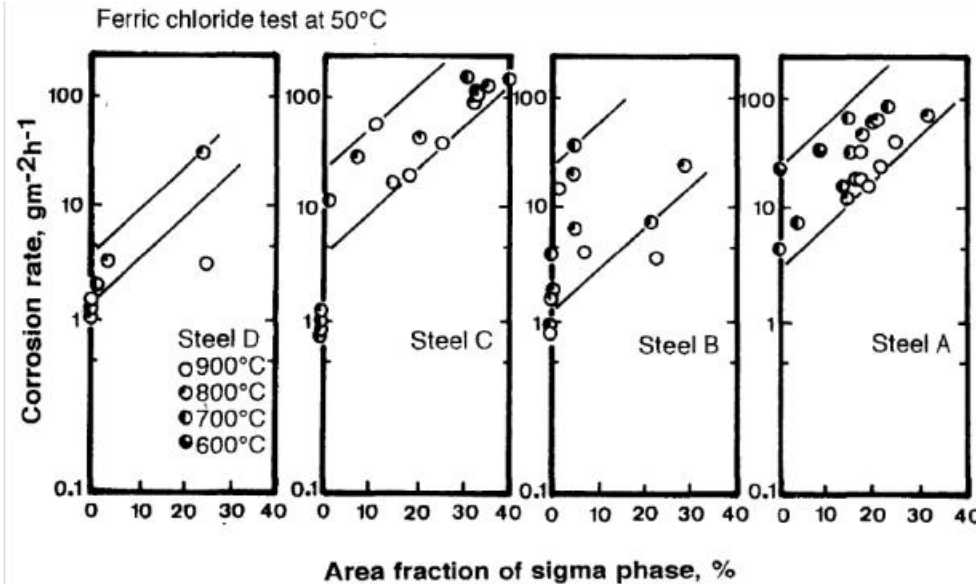


図1 塩化第二鉄腐食試験に供した二相ステンレス鋼のσ相面積率と腐食速度の関係 [1]

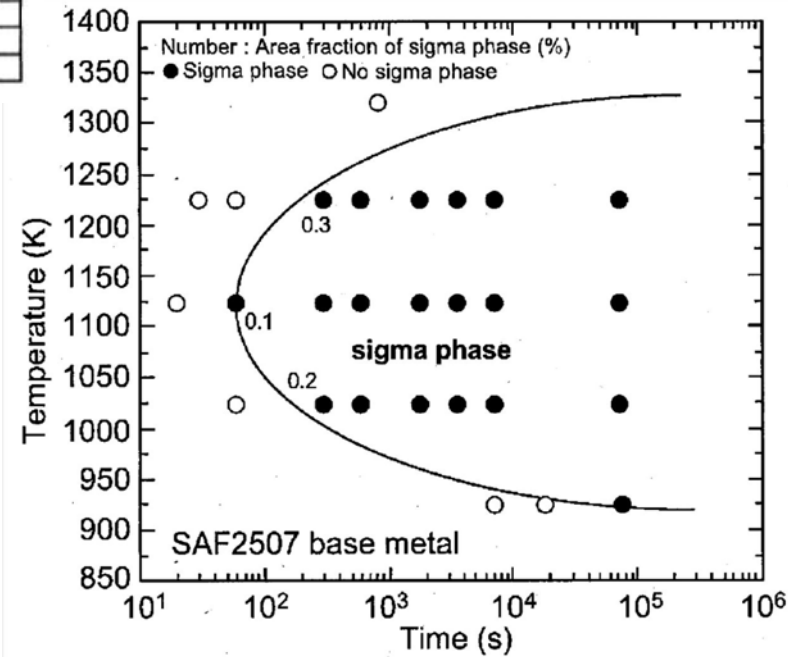


図2 二相ステンレス鋼(SAF2507)のσ相析出のTTP (Time-Temperature-Phase)ダイアグラム [2]

【参考文献】 [1] 橋爪修司他: Zairyo-to-Kankyo, 第45巻(1996)p83
[2] 中出 且之他: 高温学会誌 第33巻 第2号(2007年3月)p95

2. 溶接部の耐食性評価試験

試験の全体概要

【目的】

1. 第2ALPSでは、塩化物イオンを約 6,000 ppm(平均値)含む水溶液(≦40℃)が通水されるため、金属材料では、塩化物イオン溶液中での耐食性にすぐれた二相ステンレス鋼(SAF2507)を使用
2. これまでの検討から、二相ステンレス鋼の母材は、塩化物イオン水溶液中でも高耐食性を示すことがわかったが、溶接部は、母材よりも耐食性が劣ると考えられること、耐食性評価データが限られていること、溶接施工条件等に依存することなどから、溶接部の耐食性を評価しておくことが重要
3. 実機で使用される配管材料を、実機施工条件で溶接して配管継手を製作し、それより試験片を採取して耐食性評価試験を実施
4. 予備試験として、組織観察と電気化学試験(孔食電位 ($V_{C,PIT}$))は実施済み(表1 赤字)

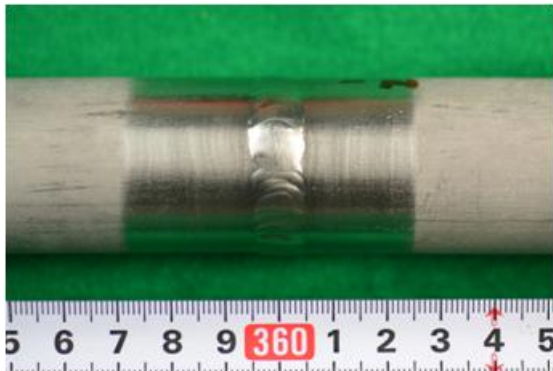
【試験項目】

表1 耐食性評価試験項目

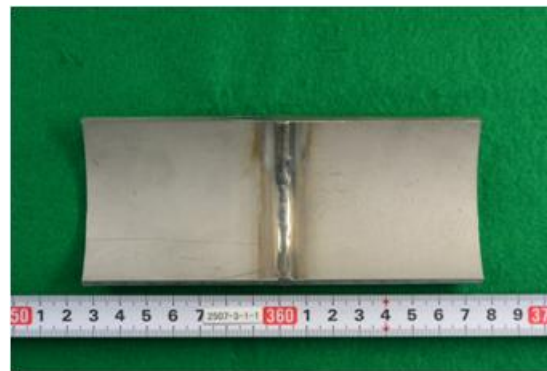
試験項目	試験の目的	備考
組織観察	σ 相の析出等、組織に異常がないことの確認	溶接部, HAZ, 母材
電気化学試験	・腐食が発生する可能性を評価 ・溶接部形状の影響の評価	孔食電位 ($V_{C,PIT}$)
		腐食すきま再不動態化電位 ($E_{R,CREV}$)
		定常腐食電位 (E_{SP})
腐食試験	溶接部の腐食発生時間の評価	加温による加速試験

赤字: 予備試験として実施済み

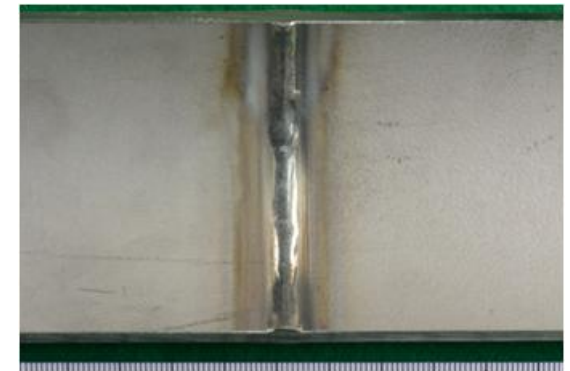
【試験体】



(a) 試験体の継手部(外面)



(b) 溶接部(内面)



(c) 溶接部拡大(内面)

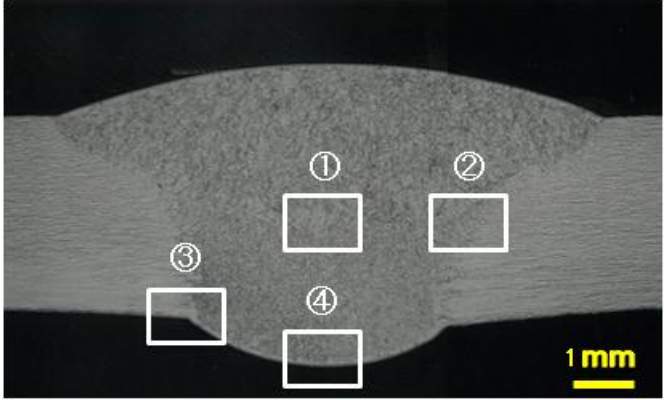
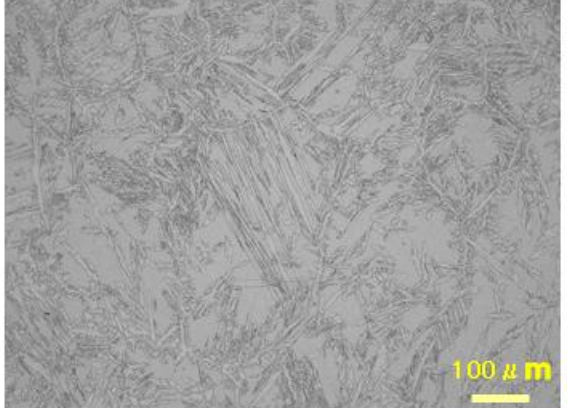
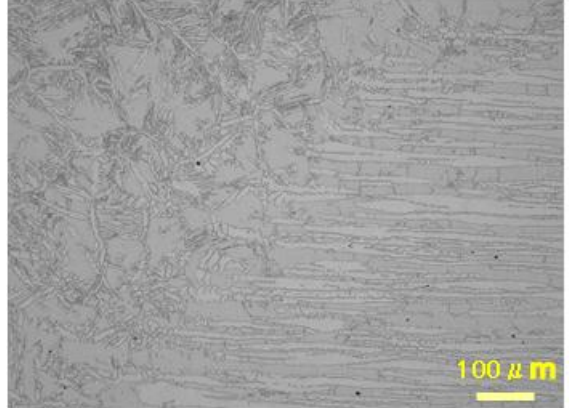

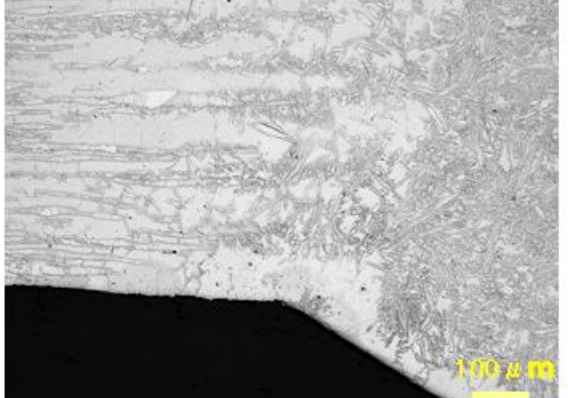
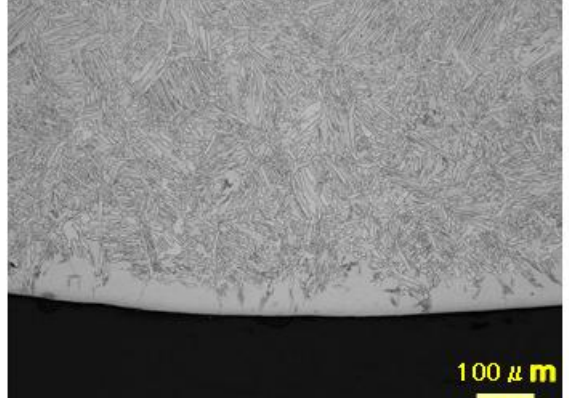
図1 試験体の外観

2. 溶接部の耐食性評価試験 予備試験－溶接部の組織観察（Ⅰ）

TP No. 2507-3-1-2

- 母材部および溶接部の組織は、二相ステンレス鋼の特徴を示すものであり、異常は認められない
- オーステナイト相は白く見られる。母材のオーステナイト相は配管軸方向に伸びた集合組織の様相を示す

エッチング液：王水

溶接部の断面マクロ写真	① 溶接金属	② 溶融線近傍(2層目)
		
組織観察例 溶融線近傍 [1]	③ 溶融線近傍(1層目)	④ 溶接金属 接液面近傍
		

2. 溶接部の耐食性評価試験

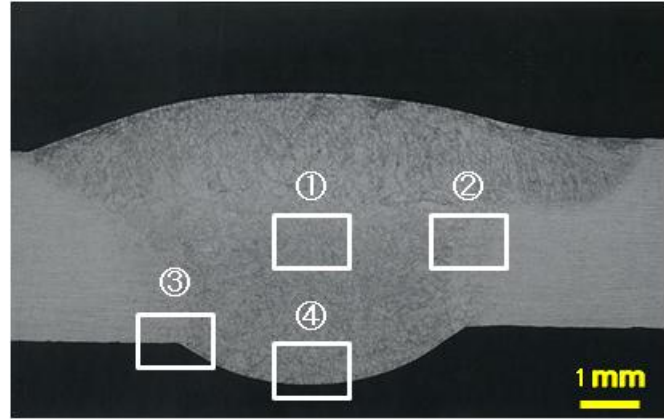
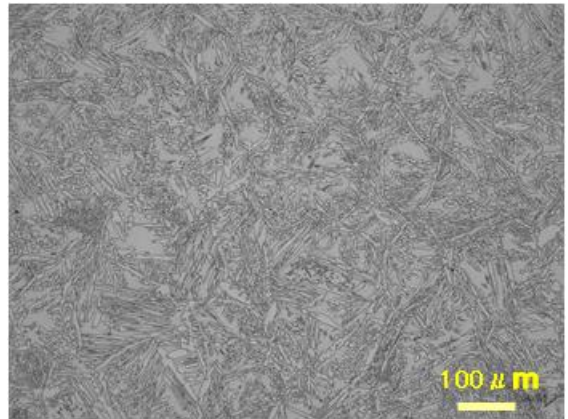
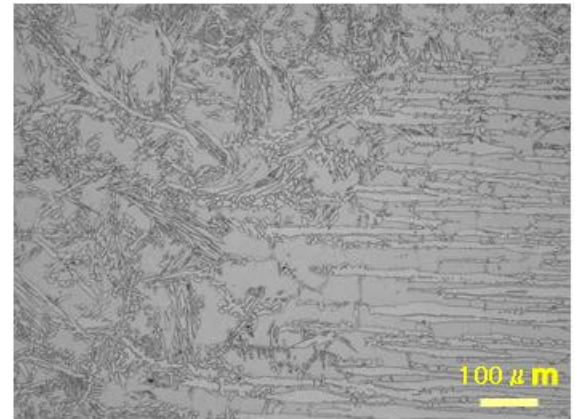

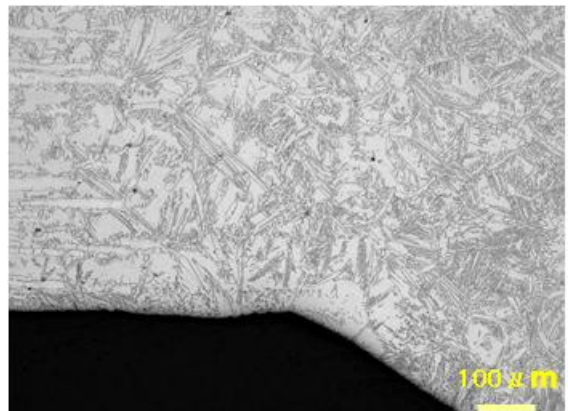
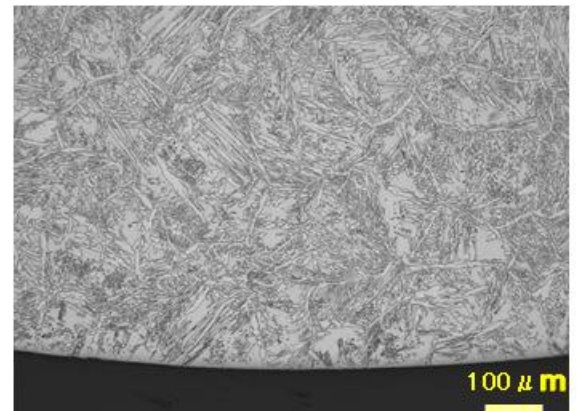
予備試験－溶接部の組織観察(Ⅱ)

TP No. 2507-3-2-3

溶接部の組織観察(Ⅰ)と同様に,

1. 母材部および溶接部の組織は、二相ステンレス鋼の特徴を示すものであり、異常は認められない
2. オーステナイト相は白く見られる。母材のオーステナイト相は配管軸方向に伸びた集合組織の様相を示す

エッチング液: 王水

溶接部の断面マクロ写真	① 溶接金属	② 溶融線近傍(2層目)
		
<p>組織観察例 溶融線近傍 [1]</p>	<p>③ 溶融線近傍(1層目)</p>	<p>④ 溶接金属 接液面近傍</p>
		

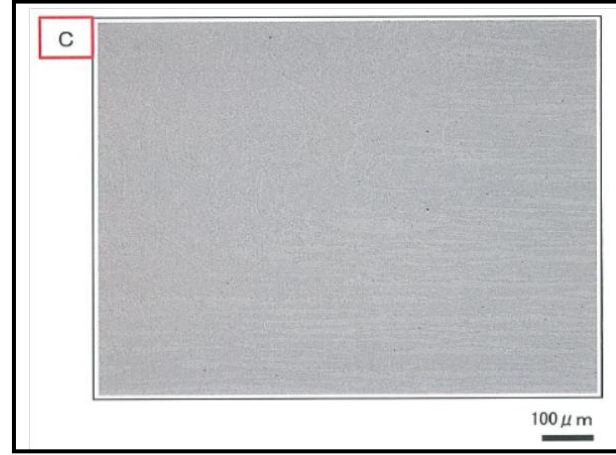
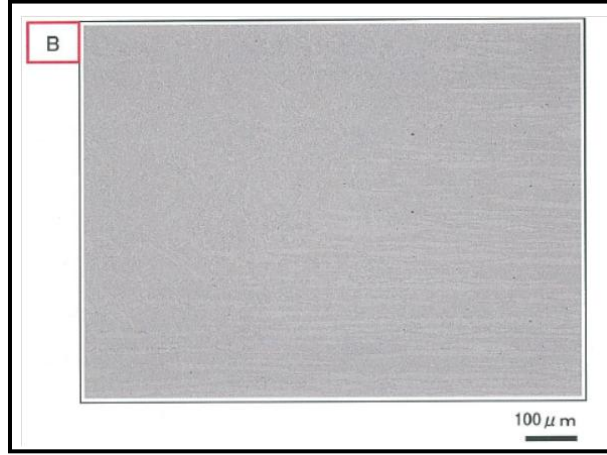
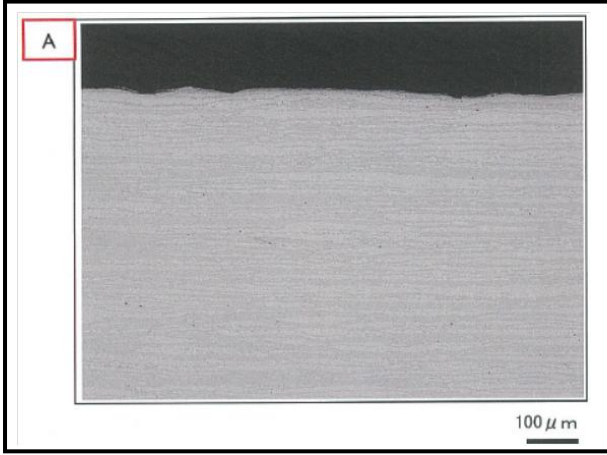
【参考文献】[1] “Duplex Stainless Steels” edit by Robert Gunn, Abington Publishing.

2. 溶接部の耐食性評価試験 予備試験－溶接部の組織観察(Ⅲ)

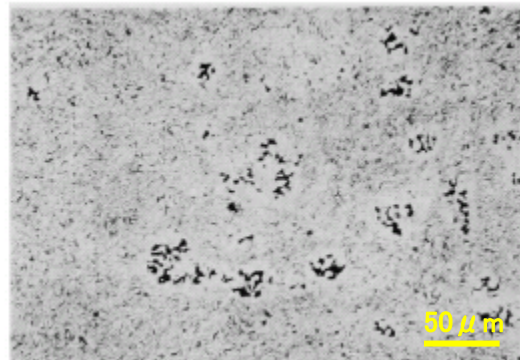
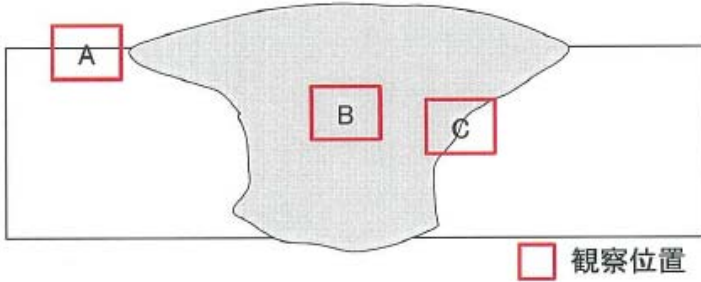
TP No. 2507-3-1-2

- 1. Murakami試薬でエッチングした母材および溶接金属に、 σ 相を示す黒色の組織は見られなかった
- 2. 耐食性に影響する σ 相の析出は無いと判断できる

エッチング液: Murakami試薬



観察位置



参考図 Murakami試薬でエッチングした二相ステンレス鋼における σ 相の観察例(黒色に見られる部分)

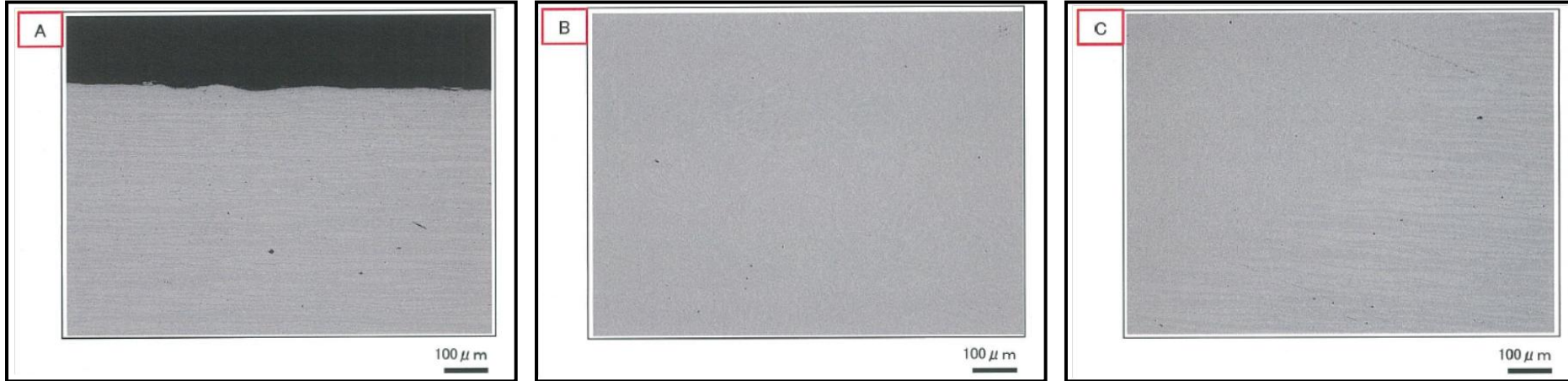
2. 溶接部の耐食性評価試験 予備試験－溶接部の組織観察(Ⅳ)

TP No. 2507-3-2-3

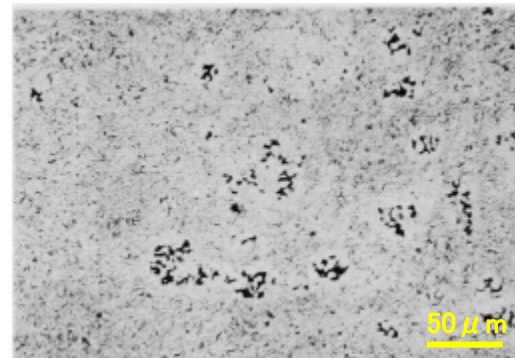
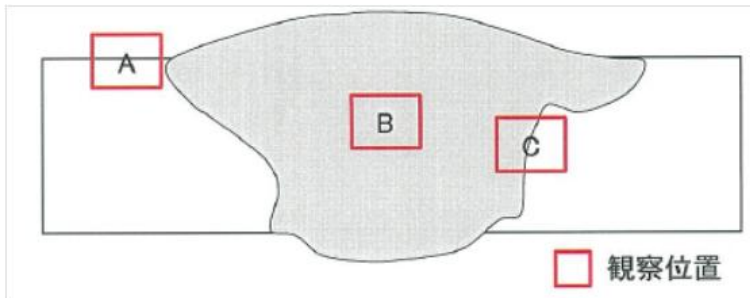
溶接部の組織観察(Ⅲ)と同様に、

1. Murakami試薬でエッチングした母材および溶接金属に、 σ 相を示す黒色の組織は見られなかった
2. 耐食性に影響する σ 相の析出は無いと判断できる

エッチング液: Murakami試薬



観察位置



参考図 Murakami試薬でエッチングした二相ステンレス鋼における σ 相の観察例(黒色に見られる部分)

2. 溶接部の耐食性評価試験

予備試験－孔食電位の測定方法

HITACHI



- ・母材部および溶接部の孔食電位を、JIS G 0577に準拠して測定
- ・二相ステンレス鋼(S32750)の母材部の耐孔食性は良好と判断

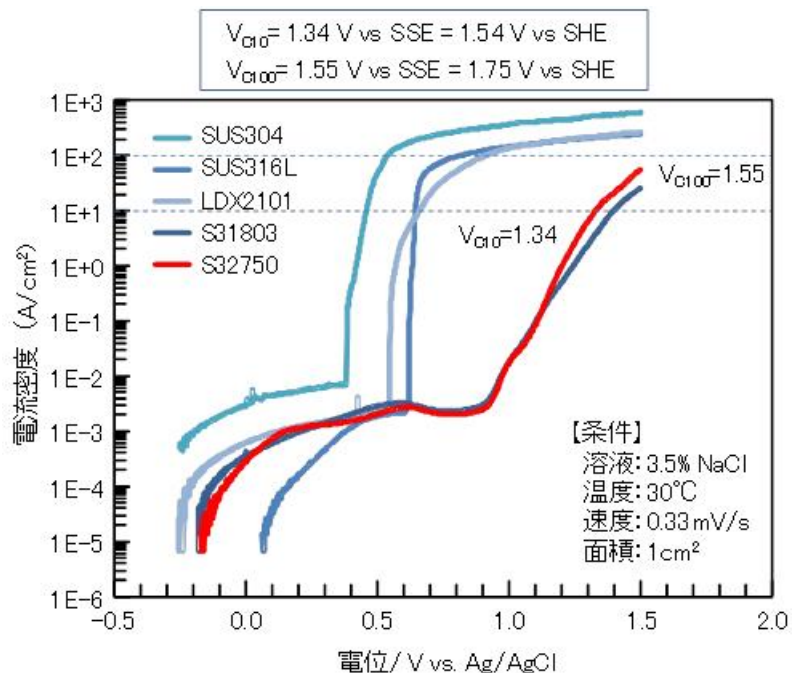
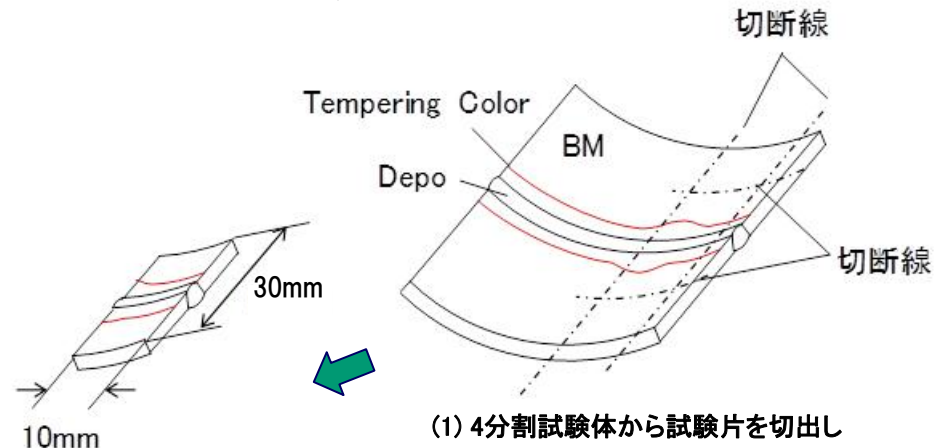


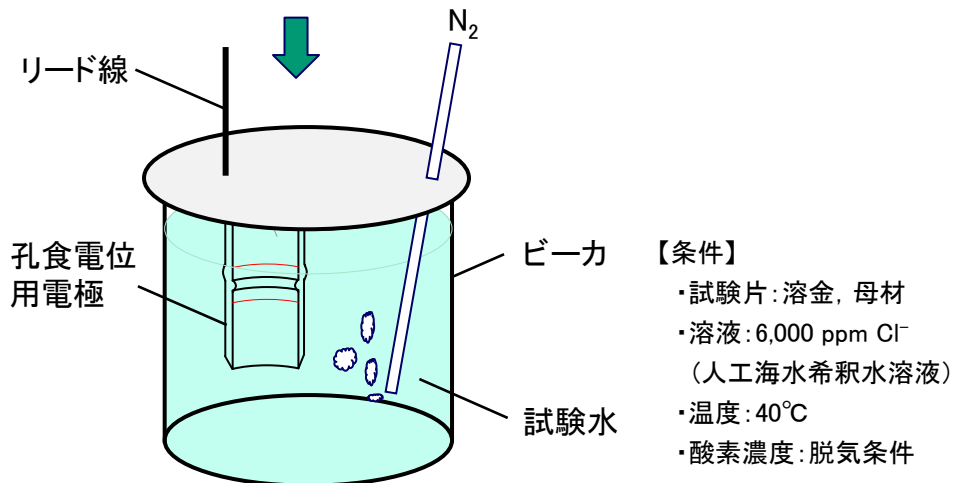
表1 孔食電位測定マトリックス(案)

温度 (°C)	Cl ⁻ 濃度 (ppm)			試験片
	1,000	3,000	6,000	
40	○	○	○	1) 溶金 (As-Received, HAZ含) 2) 母材 (As-Received)

【試験片製作と試験体系】



(2) 孔食電位測定用試験片
(溶金試験片の例)



(3) 孔食電位測定体系

【条件】

- ・試験片: 溶金, 母材
- ・溶液: 6,000 ppm Cl⁻
(人工海水希釈水溶液)
- ・温度: 40°C
- ・酸素濃度: 脱気条件

2. 溶接部の耐食性評価試験

予備試験－孔食電位の測定結果

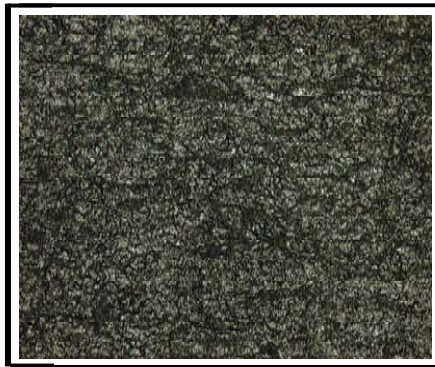
母材部と溶接部の V_{C10} および V_{C100} に有意な差は見られなかったため、**溶接部の耐食性は母材に近いことが期待される**(図1, 表1)

今後の予定 

1. 孔食よりも発生し易い、すきま腐食に対する溶接影響を確認
2. 実機部材の寿命評価 すきま腐食発生時間の評価

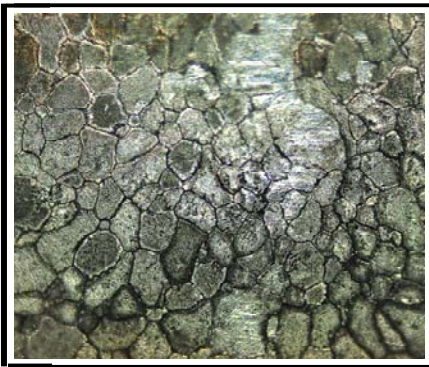
表1 孔食電位 (V_{C10} , V_{C100}) の測定結果

孔食電位	母材部 (V)		溶接部 (V)	
	(vs SSE)	(vs SHE)	(vs SSE)	(vs SHE)
VC100	1.10	1.30	1.13	1.33
	1.15	1.35	1.17	1.37
	1.07	1.27	1.13	1.33
VC10	0.96	1.16	0.93	1.13
	0.96	1.16	0.96	1.16
	0.91	1.11	0.95	1.15



200μm

(a) 母材部試料の表面



200μm

(B) 溶接部試料(HAZ)の表面

図2 孔食電位測定後の溶金試料の表面性状

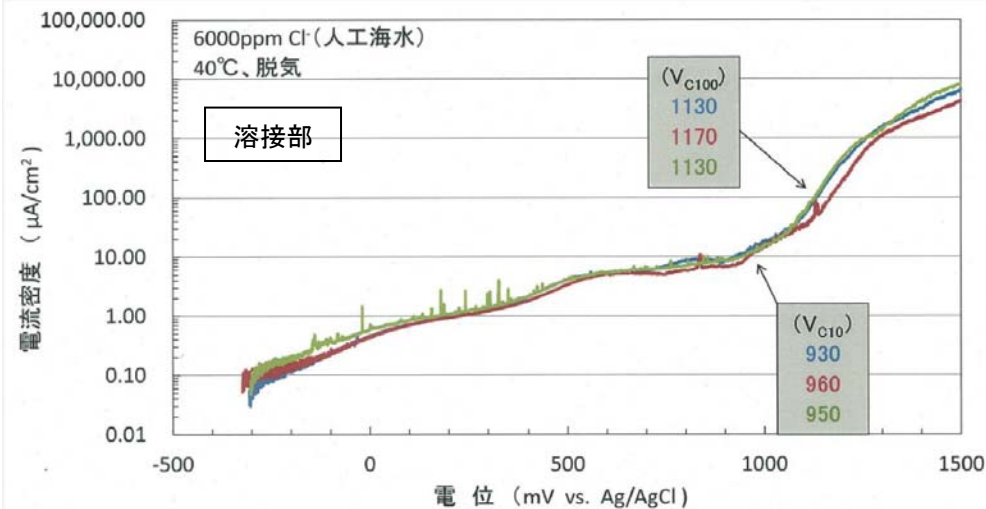
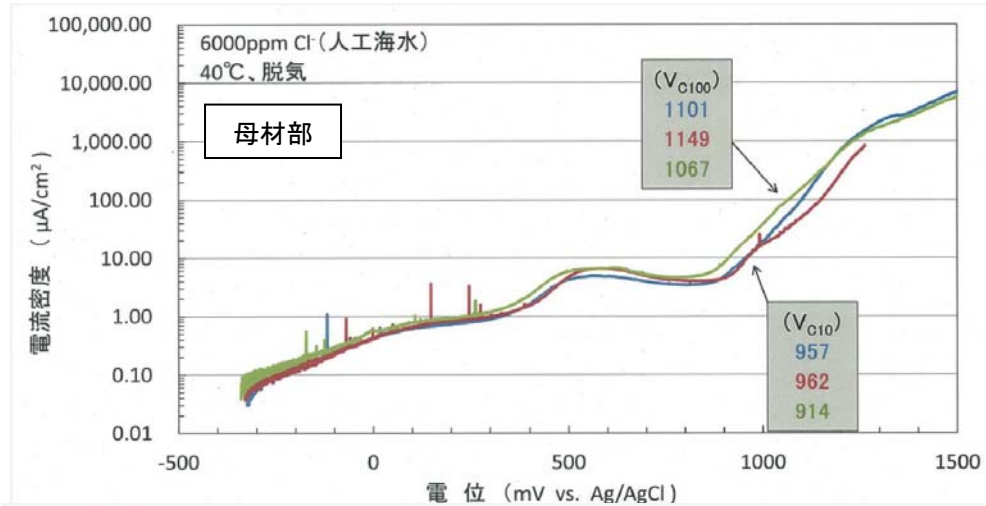


図1 分極曲線から求めた母材部および溶接部の V_{C10} および V_{C100}

2. 溶接部の耐食性評価試験

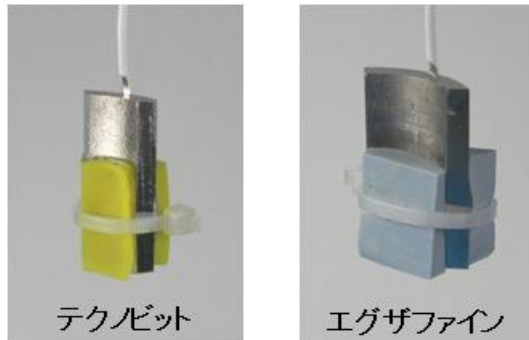
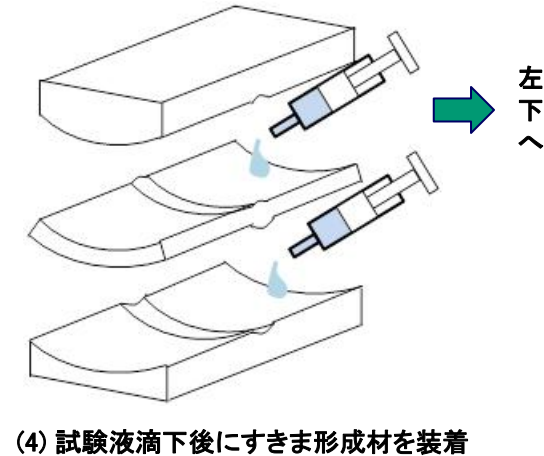
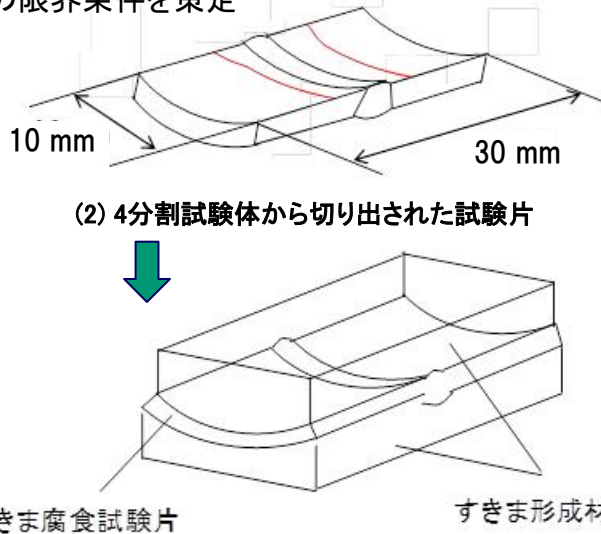
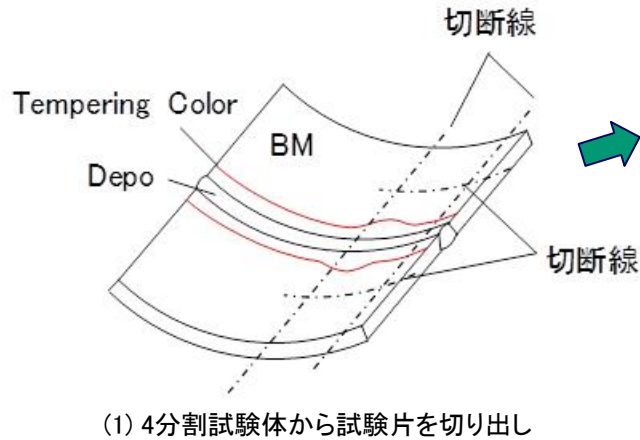
試験計画 - $E_{R,CREV}$ * の測定方法(案)

HITACHI



* $E_{R,CREV}$: 腐食すきま再不動電位

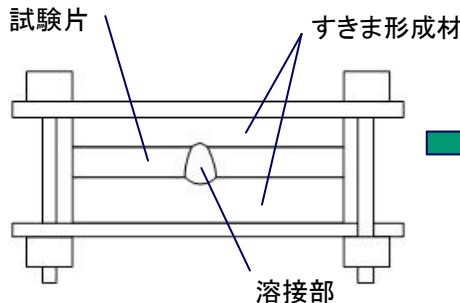
- 母材部および溶接部の $E_{R,CREV}$ を、JIS G 0592 に準拠して測定
- 溶接影響を評価するとともに、すきま腐食発生の限界条件を策定



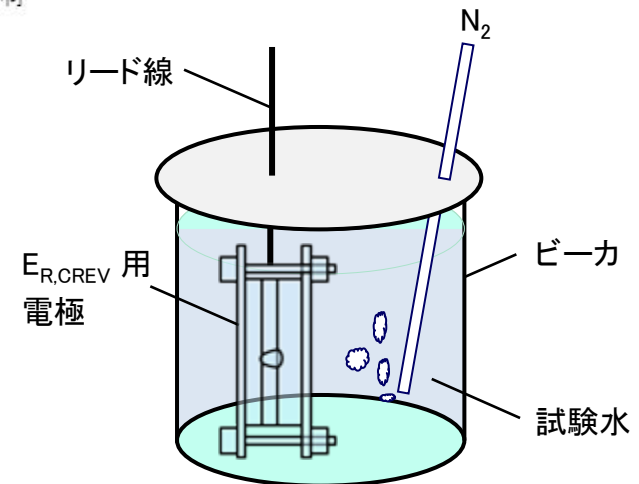
(5) すきま形成材の装着状況(仮止め)

- テクノピット: 樹脂製で硬いですが反転させた後の剥がすのにやや手間がかかります。
- エグザファイン: 歯科での歯型用となります。マイクロセットよりは硬い材質です。

(3) 試験片の表裏からすきま形成材を押し付けてすきま型取り



(6) すきま形成材装着後に固定具で締結



(7) 腐食試験の実施イメージ

2. 溶接部の耐食性評価試験

試験計画－ $E_{R,CREV}$ * の測定マトリックス(案)

HITACHI



* $E_{R,CREV}$: 腐食すきま再不動態化電位

表1 $E_{R,CREV}$ の測定マトリックス(案)

		Cl ⁻ 濃度 (ppm)					試験片
		800	1,500	3,000	6,000	19,000	
試験温度 [°C]	25	○			○		1) 溶金 (As-Received, HAZ含む) 2) 母材 (As-Received)
	40	○	○	○	○	○	1) 溶金 (As-Received, HAZ含む) 2) 母材 (As-Received) 3) 溶金 (SUS316L, As-Received)
	60	○			○		1) 溶金 (As-Received, HAZ含む) 2) 母材 (As-Received)

表2 定常腐食電位の測定マトリックス(案)

	試験雰囲気	試験片
pH 7	40°C 純水	1) 溶金 (As-Received, HAZ含む) 2) 母材 (As-Received)
pH 2	40°C 塩酸水溶液	1) 溶金 (As-Received, HAZ含む) 2) 母材 (As-Received)

2. 溶接部の耐食性評価試験 試験計画－腐食試験のマトリックス(案)

- 母材部および溶接部を対象としたすきま腐食加速試験を実施
- 母材部および溶接部のすきま腐食発生時間を評価

- 試験片: $E_{R,CREV}$ の測定試験片と同形状
 - 溶金部 (As-Received, HAZ含む)
 - 母材部 (As-Received)
 - 溶金部 (SUS316L, As-Received)
 - SUS304母材(すきま腐食試験片):基準材 [1]
- 塩化物イオン濃度: 6,000 ppm

表1 すきま腐食試験のマトリックス(案)

試験温度	腐食試験時間 (hr)			
	500	1,000	2,000	3,000
80 °C	○	○	○	○

○ 加速率の検討

- 各種ステンレス鋼のすきま腐食発生時間は、高温ほど短くなる(図1)
- すきま腐食発生評価の基準とするSUS304鋼のすきま腐食発生時間として、50°Cの人工海水中で0.66年(4ページ目 図2参照)とした評価例がある[1]
- SUS304鋼のすきま腐食発生時間は、試験温度を80°Cとすることによって、40°Cよりも、1/20に短縮されるとした評価例がある(図1)
- 二相ステンレス鋼(S32750)でも、図1に示したような温度依存性データを採用することによって、温度に対するすきま腐食加速率を評価する

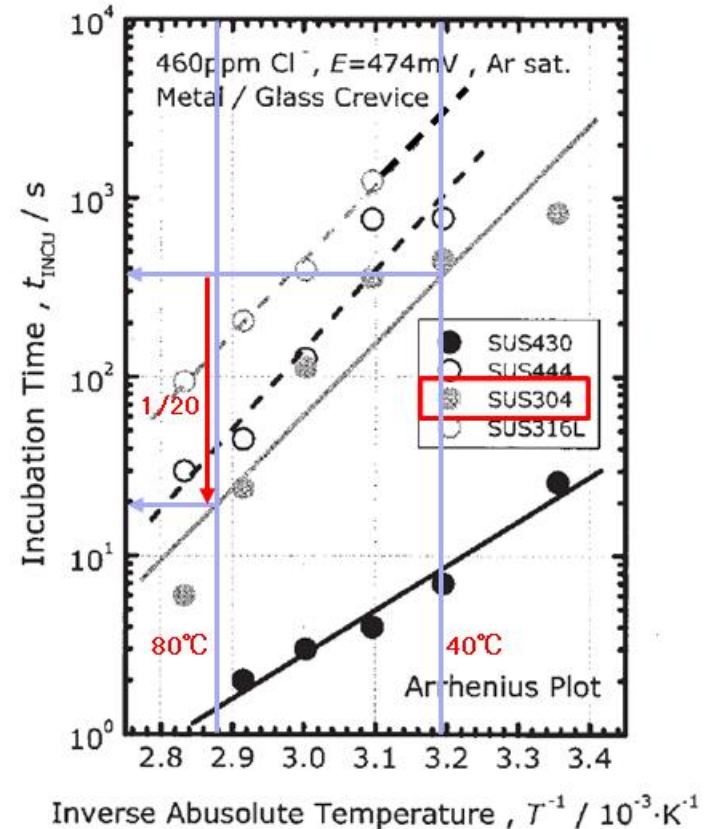


図1 各種ステンレス鋼(母材)のすきま腐食発生時間と温度の関係 (人工海水) [1]

[1] 松橋 亮他: 第167回腐食防食シンポジウム資料(2010)p 20.