

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 10 日現在

機関番号：15401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26420704

研究課題名(和文) ボイラー水中における高強度低合金鋼のSCC発生機構の解明および発生条件マッピング

研究課題名(英文) Study on SCC Initiation Mechanisms and condition mapping of High-Strength Low Alloy Steel in Boiler Water Environments

研究代表者

磯本 良則 (Isomoto, Yoshinori)

広島大学・工学研究院・准教授

研究者番号：40127626

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：ボイラー水環境における高強度低合金鋼の溶接部に発生する応力腐食割れの発生条件および発生機構を解明するために、pHおよび溶存酸素濃度の異なるボイラー水模擬環境下における焼入処理された高強度低合金鋼のSCC試験を行った。その結果、SCCの発生条件としては、pHの依存性はむしろ少なく、溶存酸素濃度が高い環境でSCCが発生しやすいことが分かった。溶存酸素の低いpH 9の環境では焼入による材料硬度が高いほど荷重緩和が高く、水素脆性型SCCが発生しやすい。また、焼入後の硬度がやや低い低合金では活性経路型SCCが発生した。材料の組織状態、環境条件によってSCCの発生メカニズムが異なることが示唆された。

研究成果の概要(英文)：Tests on stress corrosion cracking (SCC) of high-strength low alloy steels in simulated boiler water environments were conducted in order to clarify initiation mechanisms and conditions of SCC in practical boiler super-heat tubes. The simulated boiler water environments were chosen in various pH values and dissolved oxygen contents. The applied stress values before corrosion tests or relaxation loads obtained from the measurements before and after corrosion tests showed susceptibility of the SCC initiation and progression. As results, the pH values showed little, but the high dissolved oxygen did much susceptibility on SCC. The crack initiation and progression caused by hydrogen embrittlement occurred in quenched hard alloys, and the crack initiation caused by active pass corrosion occurred in quenched but a little softer alloys. The SCC susceptibility depended both the conditions of material heat treatments and specified boiler water environmental conditions.

研究分野：化学工学，装置材料工学

キーワード：応力腐食割れ 低合金鋼 ボイラー水環境 SCC発生メカニズム

1. 研究開始当初の背景

ステンレス鋼における応力腐食割れ SCC (Stress Corrosion Cracking) に関する研究は非常に多い。一般に応力腐食割れは環境、材料および(引張)応力の3要素で決まる特異な劣化現象であると言われている。ステンレス鋼に含有する Cr が酸化クロムを主成分とする不働態皮膜が表面に形成することでステンレス鋼は耐食性を有するようになる。しかし、特に溶接部では、オーステナイト結晶粒界付近に炭化クロムが析出して酸化クロムの欠乏層を形成する鋭敏化現象が生じ、結晶粒界付近の耐食性が劣る。組織的にも不安定であり、残留応力もかなり高い。この溶接部が塩化物イオンや硫黄を含む環境に曝されることで SCC は発生しやすくなる。一方、塩化物イオンや硫黄を含まない環境として、ボイラー水環境で高強度低合金鋼に SCC が発生した事例が報告されている。

SCC の機構(発生因子)として、活性経路型、水素脆性型および変色皮膜破壊型の3つがある。活性経路型は粒界腐食や孔食を起点として割れに発展・進展するものである。水素脆性型は腐食反応で生じた水素が金属内に侵入することによる脆化を起点とする。変色皮膜破壊型は長い期間の皮膜形成によりくさび効果で材料が割れるものである。実際に生じた応力腐食割れが、3つの機構のどちらであるかの判断は難しく、割れの形態としての粒界型か粒内型との因果関係も明確ではない。この発生機構が明確にならなければ、より効果的な防止対策をとることはできない。

SCC の再現試験では、溶接施工や、鋭敏化など応力腐食割れ感受性を高めた材料に応力を負荷し、不働態皮膜を破壊する因子である塩化物イオン、チオ硫酸イオンを付与した特殊環境を用いる場合がある。応力負荷方式には曲げ試験や低歪速度法 SSRT (Slow Strain Rate Technique)があるが、現場の応力腐食割れ再現の有効性、試験的な難易度、試験に要する時間についてそれぞれの長所短所を有する。ボイラー水環境における高強度合金鋼の SCC 発生では、環境中に塩化物イオンやチオ硫酸イオンの存在は認められないので、現場と異なる環境を用いた SCC の再現試験では SCC 発生メカニズムを必ずしも解明することはできない。したがって、現場と同じ環境を模擬し、対象となる高強度低合金鋼を用いた SCC 試験を行う必要がある。

Cr, Mo を含有する低合金鋼はステンレス鋼に比べて安価であり、高温において高強度、耐クリープ性に優れているという特徴を有していることから、ボイラーなどの高温・高圧環境によく用いられている。しかし、劣化問題の大半は溶接部の残留応力に起因するため、溶接後熱処理が施される。現場ではこの処理は面倒であるため近年では溶接後熱

処理の不要な低合金鋼も開発されているが、ボイラー水環境におけるこれらの高強度低合金鋼の SCC 感受性、発生条件および発生メカニズムについては、十分な知見が得られているとは言えない。

2. 研究の目的

本研究では、今後需要が拡大するであろう高効率エネルギー回収を目標とする超々臨界圧ボイラーの水壁管など、高温・高圧ボイラー水環境に生じる高強度低合金鋼の腐食現象および応力腐食割れ機構の解明を、実際に用いられるボイラー水環境条件の試験から得ることを目的とする。応力の負荷方式として操作が容易な三点曲げ方式を採用して SCC を発生させ、SCC 発生に及ぼすボイラー水模擬環境条件としての pH および溶存酸素濃度の影響、および材料因子としての焼入・焼戻処理による組織の影響を求めた。

3. 研究の方法

(1) 試験片の準備

試験片はボイラー過熱器管に実際に使用する高強度低合金鋼 STBA24(2.25Cr-1Mo) および火 STBA24J1(2.25Cr-1.6W-V-Nb)を管材から放電加工により 29×4×3 mm³ に切り出して供した。その後溶接部の組織を模擬するために焼入および焼戻処理を行った。また、配管から切り出したままの試験片および焼入試験片の応力-ひずみ曲線も求めた。

(2) 三点曲げ試験装置および試験方法

応力負荷方法として三点曲げ試験法を用いた。試験片の中央にノッチを入れた。応力負荷方法の一つは、万能試験機により試験片に荷重をかけ、治具中のナットを用いて応力を負荷する方法である。もう一つは、ナットで荷重をかけた後に、ナットを緩め、緩んだときの荷重を測定する方法である。腐食試験前後でこの操作を同じにすることで、SCC の発生による荷重緩和を正確に求めることができる。

(3) SCC 試験装置および試験条件

SCC 発生試験装置として対流循環式浸漬試験装置を製作した。試験装置は内径約 70 mm の SUS316L 製円筒容器に試験液循環用のバイパス管を取り付けた。また、円筒容器上部にフランジを設け、安全弁、温度測定用熱電対鞘管、溶液の pH 調整用タンクを取り付けた。円筒容器およびバイパス管を加熱することにより、試験溶液を循環させながら所定の温度(基本条件として 423 K)に設定することができる。基本的な試験環境はイオン交換水およびアンモニア水で調整された pH 6~9 の水溶液、溶存酸素濃度(DO) 50 ppb 以下または以上である。試験時間は 48 h とした。

(4) SCC 試験、その他測定

試験片の質量測定の後三点曲げ試験治具に装着し所定の応力をかけた。同時に 6 個

の試験治具を円筒容器に入れた。試験溶液を入れフランジで容器を閉じ、所定の温度に昇温し浸漬試験を開始した。24 または 48 時間後に試験を終了し、試験治具を容器から取り出し、万能試験装置で荷重緩和を求めた。試験片の質量測定から腐食量を求めた後、試験片のノッチ表面及び断面観察を行った。

4. 研究成果

SCC 試験では、通常、試験環境に対する SCC 発生有無を応力の閾値として表す。しかし、外部から試験片にかけた応力負荷値が、材料に内在する残留応力値と同等である保証はないし、割れの発生・進展状況と応力負荷値の関連は簡単には見いだせない。従って試験的に応力負荷による SCC 発生の有無を見ていることになる。本研究では、応力負荷による SCC 発生の有無を見るだけでなく、ノッチを施した試験片を一度破断させた後に荷重をかけ、浸漬試験後の荷重緩和から SCC の発生・進展の感受性を荷重緩和比として表すことができるものである。

本研究で得られた結果を以下に示す。

(1) STBA24, 火 STBA24J1 の引張強度

万能試験機を用いた三点曲げ試験による応力 - ひずみ曲線から、STBA24 および火 STBA24J1 の引張強さは、配管から取り出したままの試験片ではそれぞれ 1.6 GPa, 1.7 GPa となり、火 STBA24J1 の方が高い値をとった。しかし焼入試験片では、破断するときの強度が極限強さとなり、それぞれ 2.0 GPa および 1.7 GPa となり STBA24 の方が高い強度を有することが分かった。外部から応力を負荷する場合、応力負荷値に注目すると強度の違いが SCC 感受性に影響を与えることになることと推察された。

(2) 応力負荷方法による SCC 感受性の評価

2 種類の材料の破断強度に対する応力負荷値の比である応力負荷比に対する試験環境液の影響を調べた。まず、STBA24, 火 STBA24J1 の破断強度は異なるものの、応力負荷比で整理すると、両者の間で SCC 発生の感受性は同じとみなされた。また、試験液の pH による SCC 発生の影響はほとんど見られないことが分かった。一方、溶存酸素濃度(DO)が高い方が低い応力負荷比で SCC が発生することが分かった。

(3) 荷重緩和比による SCC 発生・進展感受性の評価

pH 9 において溶存酸素濃度の低い (DO<50 ppb) 条件では、負荷荷重が高いほど負荷荷重に対する緩和した荷重の比、すなわち荷重緩和比は高く、最大で 10 %程度であるのに対し、DO>50 ppb では荷重緩和比は 20 %以上にも達した。この結果は(2)の応力負荷比を指標とした場合と一致していた。

(4) SCC 発生・進展感受性に及ぼす材料組織(硬さ)の影響

SCC 発生・感受性に対する材料組織の影響は溶存酸素濃度の大小によって傾向が異な

った。DO<50 ppb ではビッカース硬度 Hv が 400 以上の焼入された硬い材料で SCC 発生・進展感受性が高くなったのに対し、DO>50 ppb ではビッカース硬さ Hv が 300 当たりの焼入された材料の荷重緩和比が最大になる傾向を示した。また、ビッカース硬さ値が同じであれば、焼入を施した材料よりも焼戻を施した材料の方が荷重緩和比は低くなった。

(5) 腐食量に及ぼす酸素濃度および材料硬さの影響

試験片の腐食量は酸素濃度が高いほど多い結果となった。また、どちらの環境においてもビッカース硬さ Hv が 300 程度で腐食量が高い傾向を示した。腐食量は材料の組織に関連していると思われる。材料の組織によって硬さも異なる。Hv が 300 当たりに耐食性の落ちるベイナイト組織が形成されることが知られている。

(6) SCC 発生機構と環境条件

DO<50 ppb の環境で、腐食量の少ない硬い材料の荷重緩和比が高くなったことから、この環境で水素脆性型の SCC が発生したと判断された。また、DO>50 ppb の環境で、腐食量の多い Hv が 300 程度の材料の荷重緩和比が高くなったことから、この環境で活性経路型の SCC が発生したと判断された。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 0 件)

〔学会発表〕(計 3 件)

1. 岡 宏哉, 磯本良則, ボイラー水環境における高張力低合金鋼の応力腐食割れ感受性, 腐食防食学会中国・四国支部材料と環境研究発表会, 2017.3.3 広島。

2. 磯本良則, 三宅正紘, ボイラー水環境における高強度低合金鋼の応力腐食割れに関する研究, 腐食防食学会 材料と環境 2016, 2016.5.26, つくば。

3. 磯本良則, 今里雅司, ボイラー水環境における高強度低合金鋼の応力腐食割れに関する研究, 腐食防食協会 材料と環境 2014, 2014.5.18, 東京。

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況（計 0 件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

磯本 良則 (Isomoto Yoshinori)
広島大学・工学研究院・准教授
研究者番号：40127626

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：

(4) 研究協力者

()