

金材技研 1977

科学技術庁

NO.7

ニュース

金属材料技術研究所

昇降温時のステンレス鋼の高温水応力腐食割れ

軽水炉等の安全な運転を確保する上からも冷却系配管等に用いられているステンレス鋼の応力腐食割れ防止対策は重要な課題の一つである。

腐食防食研究部ではオーステナイト系ステンレス鋼の高温水中応力腐食割れにおよぼす液温度の影響を検討し、炉の運転温度である300℃前後よりも、むしろ200～250℃の範囲で割れが起こりやすいことを明らかにした。配管部がこのような温度範囲になるのは炉の起動・停止時で、この時に温度的に最も割れが起こりやすい条件となる。そこで起動・停止時のように温度が変化する場合の高温水中での応力腐食割れを検討するために、試験液の昇降温速度の影響について調べた。

試験は、オートクレーブを用いて塩化物イオン30～300ppmを含む非脱気水中にU字曲げによって応力を附加した試験片を浸漬して行なった。

昇温速度の影響を調べるために、室温より300℃まで種々の速度で昇温し、直ちに急速に降温する試験を行なった。結果は表に示したように、同一合金、同一環境では昇温速度の遅い方が昇温中に割れを生じやすい。また同一昇温速度では塩化物イオン濃度が高い場合および鋭敏化処理によって、割れ感受性を高めた合金の方が割れを生じやすかった。これに対し、昇温中には割れが生じないように急速に昇温し、降温速度を変えて試験した結果は、いずれの場合も割れを生ぜず、降温速度の影響は見られなかった。また1回の昇降温でも割れが生じないような速い速度での昇降温でも

これを繰返すと割れが生じた。

一方、塩化物イオン300ppmを含む溶液中で、昇温中に割れが生じないように140℃/hrで昇温し、そのまま300℃に50時間保持したが割れは生じていなかった。これは300℃における50時間よりも、300℃に達するまでの数時間の方が割れに大きな影響を与えることを示している。さらに、試験片の伸びを測定して割れの発生および伝播を検出できる定荷重引張型応力腐食試験装置を用いて調べた結果も、割れの発生と伝播が起こるのは昇温中だけであることを示しており、その時間の長短が割れに対して大きな影響を持つことを確認した。これらの原因については未だ検討中であるが、軽水炉配管部等の応力腐食割れ防止対策は、定常運転時のみでなく、起動時をも対象として講じられるべきであることが認められよう。

表 ステンレス鋼の応力腐食割れにおよぼす昇温速度の影響

昇温速度 ℃/hr	割れ発生率*						
	300ppm		100ppm			50ppm	30ppm
	SUS 304	SUS 316	SUS 304	SUS 316	SUS 304鋭敏化	SUS 304鋭敏化	SUS 304鋭敏化
140	0/3	0/3	-	-	3/3	3/3	0/3
93	0/3	0/3	-	-	-	-	-
70	3/3	5/6	1/3	0/3	3/3	-	2/3
54	-	-	2/3	0/3	-	-	-
35	-	-	3/3	0/3	-	-	-

*：割れた試験片数/試験した試験片数

Pr_xCe_{1-x}Ru₂の超伝導と磁性

超伝導と強磁性は互いに相反する現象である。実際に磁性元素で超伝導になるものはない。また超伝導体に磁性不純物を入れると急激に超伝導遷移温度 T_s は低下する。これはいわゆるs-d相互作用により電子スピンの反転が生じ、超伝導電子対を壊すためである。しかしMatthias等は1958年にCeRu₂とGdRu₂の擬二元合金では、強磁性体GdRu₂の高濃度側のキュリー温度 θ を外挿するとある濃度範囲で T_s と θ を共に持つと報告した。これは磁性不純物の量としてはかなり高濃度であり、このような超伝導体ではかなり高い臨界磁場 H_{c2} を持つと予想される。均一相で T_s と θ を持つ(超伝導と強磁性が共存する)ことが事実ならば超伝導の発生と消滅に関して新しいメカニズムが考えられなければならないと思われる。金属物理研究部では均一相で超伝導と強磁性の共存が実際に存在するか否かの問題を取り上げ研究している。

現在まで T_s と θ を共に持つと報告されている物質のほとんどがCeRu₂(C15構造)とRRu₂(Rは重希土類元素, C14構造)から成る合金である。このことは試料が均一相であるか否かということに疑問をいだかせる。超伝導体CeRu₂と、ほぼ同じキュリー温度を持ちしかも構造の異なる強磁性体PrRu₂(C15)またはDyRu₂(C14)とより成る二つの擬二元系合金(C15-C15系またはC15-C14系)の諸物性を比べることによりこの問題を研究した。ここでは先ず均一相を作り易いと考えられる前者のPr_xCe_{1-x}Ru₂について調べた。

XMA, T_s 及び極低温比熱測定の結果を総合すると試料はアーク溶解後1350°Cで焼鈍する前に真空中で短時間電子ビーム溶解したものが最も均一性が良い。図に T_s , θ 及び磁化測定よりArrottの方法を用いて求めた強磁性キュリー温度 T_c の濃度依存性を示す。極低温比熱の測定結果によると $X=0.1$ を越えると磁性による比熱の増加が見られる。これは試料内部に局所的磁場が存在することを示す。磁気的には $X=0.4$ から磁氣的短範囲秩序が現われる。図からわかるようにこの合金系では磁氣的短範囲秩序が現われると超伝導は消滅し共存の可能性はない。図中 T_s の中は遷移中 ΔT_s を示し、 T_s が零となる臨界濃度近くで急激に増大する。

これはs-f相互作用と大きく関係しているものと思われる。C15-C15合金はこの他にNd_xCe_{1-x}Ru₂があるがこれも T_s と θ を同時に持つ濃度範囲はない。この結果同一の結晶構造(C15)を持つ超伝導体と強磁性体から成る擬二元合金に於ては超伝導と強磁性が共存する可能性はないことが判った。 T_s と θ を共に持つと報告されているCeRu₂とRRu₂から成る合金ではCeとRとの相互濃度に局部的不均一があるものと思われる。現在Dy_xCe_{1-x}Ru₂について諸物性が測定されC15-C15系の物性と比べることにより共存問題の本質が明らかに成りつつある。

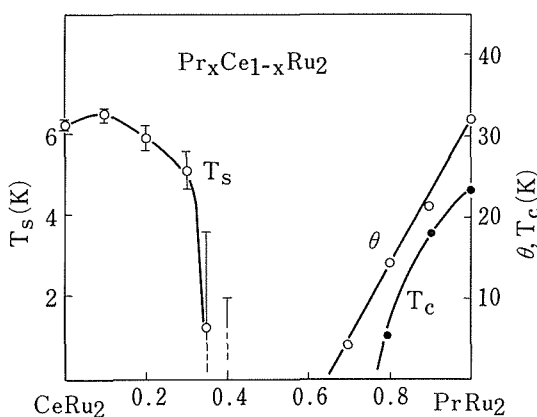


図 キュリー温度 θ , 強磁性キュリー温度 T_c 及び超伝導遷移温度 T_s の濃度依存性。

12Cr-Mo-W-V鋼及び19-9DL鋼の長時間応力リラクゼーション特性

蒸気タービン用高温ボルト材の応力リラクゼーションについては、タービンの実際の稼働状態からして1年以上の長時間における特性を明らかにすることが望まれている。しかし、今までの報告ではほとんどが短時間のデータであり、長時間側のリラクゼーション挙動には不明な点が多い。

そこでクリープ試験部では、蒸気タービンに実際に用いられている12Cr-Mo-W-V鋼（試験温度；500～650℃）及び19-9DL鋼（試験温度；550～750℃）について、0.10～0.25%全ひずみにおける最長1年までのリラクゼーション挙動を検討した。

その結果、得られた約10000hまでのリラクゼーション曲線は、ある時間帯で屈曲（12Cr-Mo-W-V鋼では緩慢に、19-9DL鋼では激しく）してリラクゼーション速度が急速になることがわかった。その一例を図1に示す。この屈曲の時間帯は高温になるに従って短時間側に移行していた。

この屈曲の原因について、試験前後の試験片のかたさ測定、顕微鏡観察、電解抽出残渣のX線回折、残渣の化学分析及びよう素アルコール法によるAINの分析を行って検討を加えた。12Cr-Mo-W-V鋼では、試験中の大きな組織変化はみられなかったが、よう素アルコール法によるNとAlの分析では、図2に示すように、明らかに高温・長時間側でN及びAlが増加していることがわかった。このNとAlの増加の様相はリラクゼーション曲線の屈曲の様相とよく対応しており、この鋼の屈曲の一因としては、Nが試験中主としてAINとして析出し、侵入型固溶Nが減少して、いわゆるIS硬化を減少させたことが考えられる。19-9DL鋼では、高温・長時間側で析出炭化物の凝集粗大化がみられ、また抽出残渣量の各試験温度における時間変化（増加）及び残渣に含まれるCr、Mo、Wの各添加量に対する分配率の各試験温度における時間変化（増加）はリラクゼーション曲線の挙動とよく対応していた。従って19-9DL鋼の屈曲の原因は、試験中にW、Mo、Crの固溶量が著しく減少して固溶強化による寄与が減少し、一方析出物が凝集粗大化してしまったため、その析出強化作用がきかなくなった所為と思われる。

リラクゼーション曲線が長時間側で屈曲しリラクゼーション速度が急速になるということは短時間データからの長時間データの外挿を困難にするということであり、特に19-9DL鋼においては、ASTM STP No.187(1956)に示される10000hリラクゼーション強度（短時間データの直線外挿より求めた）は650℃以上においては設計上危険側になるということが指摘される。

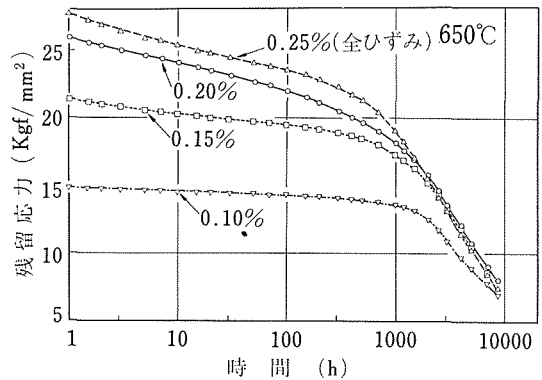


図1. 19-9DL鋼の応力リラクゼーション曲線 (650℃)

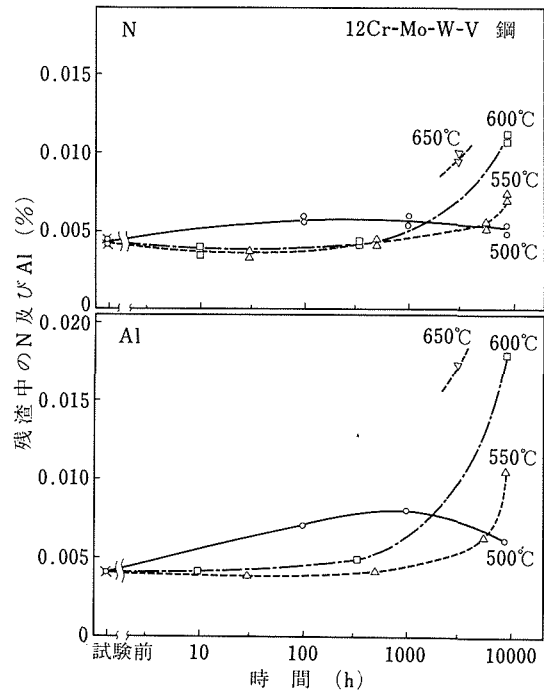


図2. 残渣中のN及びAl量の温度・時間変化 (12Cr-Mo-W-V鋼)。

クリープ受託試験の現況

当所は、「金属材料技術研究所クリープ試験受託規定」(科学技術庁訓令第69号)及び「金属材料技術研究所クリープ試験受託約款」に基づいて、企業等からの委託に応じ、クリープ試験を実施している。

昭和42年度に開始してから昭和51年度まで10年間の実績をみると、鉄鋼、非鉄金属、機械、電力、重電機、原子力及び化学等、各分野の54社から296件の委託があった。試験を種類別に見ると、クリープ破断試験が83%と圧倒的に多く、クリープ試験は17%となっている。また材料の種類は、低合金鋼、

耐熱合金及びステンレス鋼で約83%を占め、その他は炭素鋼、鋳造品及び非鉄金属などである。

昭和51年度の試験実施状況は、件数が65件(前年度より継続30件、新規35件)、試験片数519本、延試験時間が1,376,769時間で、試験片1本当りの平均試験時間は、クリープ試験が3,299時間、クリープ破断試験が2,430時間となっている。また試験受託手数料の歳入総額は22,783千円である。

次に年度別の受託状況を下表に示す。

表 受託試験受理状況

区 分		42年度	43年度	44年度	45年度	46年度	47年度	48年度	49年度	50年度	51年度	計
クリープ試験	受託件数(件)	5件	7件	6件	4件	5件	6件	10件	11件	8件	11件	73件
	温度別											
	試験片数(本)											
クリープ破断試験	受託件数(件)	12件	26件	22件	21件	26件	29件	18件	18件	27件	24件	223件
	温度別											
	試験片数(本)											
合 計	受託件数(件)	17件	33件	28件	25件	31件	35件	28件	29件	35件	35件	296件
	試験片数(本)	219本	361本	425本	411本	448本	431本	275本	263本	313本	403本	3549本

特許出願速報

出願日	出願番号	発明の名称	出願日	出願番号	発明の名称
51. 8. 11	94761	金属の冷間圧延法	51. 11. 15	136345	プラズマ還元装置
51. 8. 23	99583	すべり移動を付加するフラッシュ溶接法	51. 12. 15	149852	超電導材料
51. 9. 7	106208	水中溶接物の熱処理法	51. 12. 15	149853	超電導材料の製造法
51. 9. 7	106209	鉄鋼の塗装下地処理方法	52. 1. 25	6353	金属の電解製錬法
51. 9. 16	109819	Ni基耐熱合金	52. 2. 24	18677	光起電力素子
51. 9. 16	109820	純粋な結晶性硫化カルシウムの製造法	52. 3. 14	26939	強磁性半導体結晶の製造法
51. 10. 21	125451	電気接点材料	52. 3. 23	31114	ばり除去法
51. 10. 25	127162	鉛の電解製錬法	52. 3. 23	31115	高融点金属の細線製造法
51. 11. 15	136344	粉鉄鉱石等の流動還元装置			

◆短 信◆

●海外出張

佐々木靖男 非鉄金属材料研究部室長

金属中の水素に関する国際会議出席のため昭和52年6月2日から昭和52年6月14日までフランスへ出張した。

岡根 功 溶接研究部室長

国際溶接学会1977年々次大会出席および溶接技術に関する研究調査ならびに情報収集のため昭和

52年6月17日から昭和52年7月15日まで英国、西ドイツ、ノルウェー、スウェーデン、デンマークへ出張した。

渡辺亮治 原子炉材料研究部長

高速炉被覆管に関する国際会議出席およびERDA/PNCジョイントセミナー高速炉開発についての調査のため昭和52年6月17日から昭和52年7月15日までアメリカ合衆国へ出張した。

通巻 第223号

編集兼発行人 保坂 彬 夫

印刷 株式会社三興印刷

東京都新宿区信濃町12

電話 東京(03)359-3811(代表)

発行所 科学技術庁金属材料技術研究所

東京都目黒区中目黒2丁目3番12号

電話 東京(03)719-2271(代表)

郵便番号 153