

氏名	おおき　　すぐる 大　木　　俊
授与学位	博士（工学）
研究科，専攻の名称	東北大学大学院工学研究科（博士課程）材料システム工学専攻
学位論文題目	BWR 用オーステナイト系ステンレス鋼の応力腐食割れ特性 改善材に関する研究
論文審査委員	主査　東北大学教授　粉川　博之　東北大学教授　原　　信義 東北大学教授　渡邊　　豊　東北大学教授　武藤　　泉

## 論文内容要約

軽水炉プラントの更なる安全性向上、信頼性向上を図る事は、原子力産業界において、焦眉の急とされる事項である。国内の軽水炉プラントは、沸騰水型原子炉（BWR: Boiling Water Reactor）と加圧水型原子炉（PWR: Pressurized Water Reactor）の2種類の原子炉があるが、BWR プラントにおいては、原子炉配管（再循環系配管、炉心スプレイ系配管、残留熱除去系配管等）や炉心シュラウドに使用されているオーステナイト系ステンレス鋼の応力腐食割れ（SCC: Stress Corrosion Cracking）は、経年劣化事象において最重要な事象の一つとなっており、その損傷防止はプラントの更なる安全性向上、信頼性向上を図る上で極めて重要と考えられる。

実際に、1960年代から、熱鋭敏化（溶接に伴う入熱によって生成した粒界 Cr 炭化物によって粒界上の Cr 濃度が欠乏して耐食性が低下する）を起因とする SCC が、通常炭素濃度の 304 ステンレス鋼製、316 ステンレス鋼製の配管、機器で顕在化し、Cr 炭化物生成を抑制するために炭素濃度を 0.02wt% 以下に低減した非鋭敏化オーステナイト系ステンレス鋼が対策材として実機に適用されてきた。しかしながら、2000 年頃から実機非鋭敏化オーステナイト系ステンレス鋼製の炉心シュラウドや再循環系配管に SCC が確認され、損傷防止対策の確立に資するため、更に信頼性の高い材料の開発等が望まれている。

以上から、本研究では、SCC の発生原因と進展挙動を明確化して応力腐食割れ特性改善材を立案、開発することを目的に、実機損傷材の観察や分析、炉心シュラウドモックアップ材や実機炉内構造物廃材を用いた SCC 進展試験、透過型電子顕微鏡観察による酸化皮膜特性評価を実施し、その結果に基づいて応力腐食割れ特性改善材の成分系を立案するとともに実際に材料を溶製した上で BWR 模擬環境下の試験等を実施して、立案材の SCC 特性および溶接性を評価し、実用に備えることとした。

第1章では、本研究の背景、目的について述べた。

第2章では、BWR 実機炉心シュラウドや再循環系配管で顕在化している非鋭敏化オーステナイト系ステンレス鋼の SCC に関して、その発生原因と進展挙動を明確化するために、実機損傷材を用いた観察・分析と、炉心シュラウドモックアップ材を用いた BWR 模擬環境下での SCC 進展試験を実施した。また、透過型電子顕微鏡観察から非鋭敏化オーステナイト系ステンレス鋼の表面と SCC 内の

酸化皮膜特性を調べた。加えて、得られた研究成果から、非鋭敏化オーステナイト系ステンレス鋼の SCC 特性改善を検討した。

実機炉心シュラウドや再循環系配管の損傷は、グラインダー加工、機械加工やスキルタッチ加工により生じた表面硬化層より、主として粒内型応力腐食割れ (TGSCC: Transgranular Stress Corrosion Cracking) で発生し、内部は粒界、または、界面 ( / 境界、 / 境界) を進展した粒界型応力腐食割れ (IGSCC: Intergranular Stress Corrosion Cracking) または、デンドライト境界型応力腐食割れ (IDSCC: Interdendrite Stress Corrosion Cracking) であることが明確化された。SCC 進展に関しては、溶接歪等によって材料が硬化すると SCC 進展速度も上昇することが知られている。本研究の炉心シュラウドモックアップ材を使用した進展試験より、炉心シュラウドの溶接部近傍熱影響部では溶接に伴う硬化量は大きくなく、有意な SCC 進展速度の上昇は生じないことが判明した。非鋭敏化オーステナイト系ステンレス鋼に高温純水中で形成される酸化皮膜は Cr 濃度の高い内層酸化皮膜と Fe 濃度の高い外層酸化皮膜の 2 層構造を示すことが知られているが、き裂進展が停留した、または、進展速度の低いき裂の先端部では、内層の酸化皮膜の Cr 濃度とき裂先端前方の粒界上の Ni 濃度が上昇・濃縮していることが明らかとなった。

以上を勘案し、非鋭敏化オーステナイト系ステンレス鋼の SCC 特性を改善するためには、加工による表面硬化の抑制、溶接歪等による金属内部の硬化の抑制、及び、内層酸化皮膜の耐食性向上が重要と考えられる。加工による表面硬化の抑制と溶接歪等による金属内部の硬化の抑制には、非鋭敏化オーステナイト系ステンレス鋼の積層欠陥エネルギー (SFE: Stacking Fault Energy) 値を上昇させることが有効と想定され、SFE を変化させた供試材を用いた SCC 進展試験の結果 SFE 値が  $40\text{mJ/m}^2$  (F. B. Pickering の式による) 以上の材料では SCC 特性が改善される傾向であった。内層酸化皮膜の耐食性向上に関しては、皮膜中の Cr 濃度の上昇が効果的であり、非鋭敏化オーステナイト系ステンレス鋼の Cr 濃度の上昇が有効と考えられた。

なお、材料の SFE 値は材料化学成分から計算、評価されるが、F. B. Pickering の式では考慮されていない元素もあること等から、非鋭敏化オーステナイト系ステンレス鋼の SFE 値をより高精度に評価する必要があると考えられた。加えて、SCC 特性の改善度合いを明確化するためには環境中予き裂を導入した上で精度の高い SCC 進展速度を取得する必要があると考えられ、これらの点が課題と認識された。これらの課題は第 4 章で検討した。

第 3 章では、炉心シュラウド高照射量部位やハフニウム板型制御棒、ハフニウムフラットチューブ型制御棒で顕在化している、照射硬化オーステナイト系ステンレス鋼の SCC に関して、その発生原因と進展挙動を明確化するために、実機損傷材を用いた観察・分析と、実機炉内構造物廃材を用いた BWR 模擬環境下での SCC 進展試験を実施した。また、透過型電子顕微鏡観察を実施して SCC 内の酸化皮膜特性を調べるとともに、照射硬化オーステナイト系ステンレス鋼の SCC 特性改善を検討した。

実機炉心シュラウド高照射量部位やハフニウム板型制御棒、ハフニウムフラットチューブ型制御棒で確認されている照射硬化オーステナイト系ステンレス鋼の SCC は、炉心隙間構造部で生じた腐食、または、グラインダー加工等の表面硬化層に生じた TGSCC を起点とし、内部は粒界を進展する IASCC であることが判明した。SCC 進展挙動に関しては、中性子照射による照射損傷 (照射硬化及び照射誘

起偏析)によりオーステナイト系ステンレス鋼は硬化し、また、粒界上の Cr 濃度が低下するため、照射量が上昇するにつれ SCC 進展速度は上昇することが知られている。本研究の実機炉内構造物廃材を用いた SCC 進展試験結果より、1100MW プラント 60 年運転の範囲内では 316L 製炉心シユラウド高照射量部位の SCC 進展速度は  $10^{-10}$  m/s 後半程度となることが明らかとなった。透過型電子顕微鏡観察においては、照射硬化オーステナイト系ステンレス鋼と非鋭敏化オーステナイト系ステンレス鋼に形成される酸化皮膜はほぼ同等で有意な差がないことが明確化された。

以上から、照射硬化オーステナイト系ステンレス鋼の SCC 特性を改善するためには、中性子照射による硬化挙動の改善、炉心隙間構造部の腐食発生の抑制、照射誘起偏析による粒界上の Cr 濃度の低下の対応が重要と考えられる。中性子照射による硬化挙動の改善については、オーステナイト系ステンレス鋼の SFE 値を上昇させることが有効と想定される。炉心隙間構造部の腐食発生の抑制についてはステンレス鋼の隙間腐食挙動より、Cr 濃度、Mo 濃度の上昇が、照射誘起偏析にはステンレス鋼の Cr 濃度の上昇が、各々有効と考えられた。

第 4 章では、非鋭敏化オーステナイト系ステンレス鋼 SCC、及び、照射硬化オーステナイト系ステンレス鋼 SCC の損傷防止対策の確立に資するため、BWR 用オーステナイト系ステンレス鋼の応力腐食割れ特性改善材の成分系を第 2 章、第 3 章の研究成果から立案した。また、実際に応力腐食割れ特性改善材を溶製し、BWR 模擬環境下での SCC 進展試験、浸漬試験、浸漬試験後酸化皮膜分析から SCC 特性を評価し、更に溶接性を評価した。

非鋭敏化オーステナイト系ステンレス鋼の SFE 値を評価するに当たっては、歪を付与した引張試験片より観察試料を採取して透過型電子顕微鏡を用いた孤立拡張転位の観察、計測結果より導出した下式を使用した。

$$\text{SFE} = -7.1 + 2.8\text{Ni} + 0.49\text{Cr} + 2.0\text{Mo} - 2.0\text{Si} + 0.75\text{Mn} - 5.7\text{C} - 24\text{N} \quad (1)$$

応力腐食割れ特性改善材の成分系は、(1)式を勘案した SFE 値の増大と、内層酸化皮膜の耐食性向上、炉心隙間構造部の腐食抑制、照射誘起偏析への対応を目的とした Cr 濃度の上昇及び Mo の添加、材料の相安定性を目的とした Ni 濃度上昇を考慮して、25Cr-20Ni-2Mo-低 Si-低 C-低 N 鋼 を基本成分とした。

この 25Cr-20Ni-2Mo-低 Si-低 C-低 N 鋼と 316L 系の成分調整材を溶製して、BWR 模擬環境中の試験を実施した。SCC 進展試験では、15%冷間圧延材より採取した CT 試験片を使用し環境中予き裂を導入した上で SCC 進展速度を取得した結果、応力腐食割れ特性改善材の通常炉水模擬環境下の SCC 進展速度は現用材と比較して 1/100 以下となり、SCC 進展の抑制効果が明確となった。

BWR 通常炉水模擬環境下の浸漬試験において測定された腐食電位は、応力腐食割れ特性改善材の方が現用材と比較して若干低く、腐食電位の観点からは悪影響は確認されなかった。酸化皮膜分析においては、応力腐食割れ特性改善材では、内層の酸化皮膜の Cr 濃度が現用材と比較して上昇しており、耐食性の高い内層酸化皮膜が形成されていることが明らかとなった。以上より、応力腐食割れ特性改善材の SCC 特性は非常に優れていることが判明した。

溶接性に関しては、通常、高 Cr 高 Ni 化すると溶接性が低下するケースが多いが、本研究で立案した応力腐食割れ特性改善材は、316L ステンレス鋼と比較してロングバレストレイン試験で観察されたき裂長さは低く、溶接性に問題がない事が明らかとなった。本提案材料は、Si 濃度を低下させている

こと、Mo を含有するため Cr 当量が高いことから、接合部の耐高温割れ性が顕著に改善したと考えられる。

以上より、本研究で立案した応力腐食割れ特性改善材：25Cr-20Ni-2Mo-低 Si-低 C-低 N 鋼は、SCC 特性に優れること、溶接性に問題のないことが明確になった。中性子照射試験に関しては長期的な課題と認識されるが、基本概念として、炉心隙間構造部の腐食、照射誘起偏析、及び、照射硬化も勘案した成分系となっており、非鋭敏化オーステナイト系ステンレス鋼 SCC、及び、照射硬化オーステナイト系ステンレス鋼 SCC の対策材料として推奨される。