

博士学位論文

軽水炉環境におけるステンレス鋼及び ニッケル基合金の応力腐食割れに関する研究

平成 27 年度
(平成 28 年 1 月 25 日提出)

東北大学大学院工学研究科
量子エネルギー工学専攻

神崎 学

Study on Stress Corrosion Cracking of Stainless Steels and Nickel-base Alloys in Light Water Reactor Environments

Manabu Kanzaki

Abstract

Energy is indispensable in a social life of humanity. It has been diversified by sophisticating with advancement and economic growth of a life style. Energy resources can be roughly divided into exhaustible ones, such as coal, oil, natural gas, nuclear, and renewable ones such as sunlight, solar, hydro, wind, geothermal, wave power, temperature difference, biomass. Exhaustible resources have high conversion efficiencies of energy, and these are effective to produce a large amount of energy, however almost of the energy consumed in Japan are relied on import of this energy. On the other hand, renewable energy has little possibility of depletion of resources, and small impact on the environment, in spite of that, the initial cost is high, and there is liable to such problem depends on weather conditions. Therefore, from the fundamental point of view of three "E" (Energy Security, Economic Efficiency, Environment) and one "S" (Safety), the best mix of energy resources to achieve this four perspectives well-balanced are aimed in Japan. Nuclear power is considered to be one of important energy resources. Because it has advantage in terms of stable supply of energy that it is possible to obtain a large energy in a small amount of fuel in it, and from the viewpoint of global warming it does not emit CO₂ gas in the power generation stage.

In chapter 1, the current situation and issues related to Light Water Reactors (LWRs) are outlined. LWRs are mainly commercial used as nuclear power reactors, and roughly classified into two types: Pressurized Water Reactors (PWRs) and Boiling Water Reactors (BWRs). PWRs are to confine the radioactive nuclide to the primary system and the secondary system to be generated by the turbine. And it is characterized in that it is divided through the Steam Generator (SG). On the other hand, BWRs have a structure to send the steam generated by the heat generated by the fission directly to the turbine. Because these reactors operate in high temperature and pressure conditions, austenitic stainless steels, Ni-base alloys, low alloy steels, etc. are used in terms of corrosion resistance or withstanding the pressure. About these LWR materials, there are issues about Stress Corrosion Cracking (SCC) and Irradiation Assisted Stress Corrosion Cracking (IASCC) in the stainless steels and Ni-base alloys, Flow Accelerated Corrosion (FAC) in the low alloy steels. Also, even if not lead to damage of these materials, as reactor of unique issues, there are also exposure problems. During reactor operation, the corrosion products released from these materials are activated in the core, and deposit on the inner side of pipes. It is important to reduce the corrosion products for reducing the exposure of periodic inspection of the plant. Furthermore, in light of an accident at the Fukushima nuclear power plants, severe accident researches have also been important.

In this manner, there is a wide variety of issues with the materials in LWRs. One of important issues is about SCC of stainless steels or Ni-base alloys, because it is difficult to predict its behavior, and SCC generates suddenly, progresses rapidly and then breaks the boundary that confines radionuclide. According to the analysis of the failure mechanism of the aging problem in LWRs, previously SCC accounted for the highest at 40 % as a trouble caused, and it was a major issue. Therefore, in LWRs, great deals of expense and time to measure the SCC have been spent. As a result, a number of achievements have been obtained by some improvements from the viewpoint of material, environment and stress factors. For example, in PWRs SG tubes are improved from Mill Annealed Alloy 600 (MA600) to Thermal Treated alloy 600 (TT600) subjected to special heat treatment, and to Thermal Treated Alloy 690 (TT690) increased chromium content further by reducing the nickel content was developed. In addition, in the primary system piping of BWRs, Type 316 Stainless Steel Nuclear Grade (316NG) which suppresses the sensitization has been developed. However, there are issues that have been left about the SCC in PWR primary condition (PWSCC) and the SCC of non-sensitized stainless steel in BWRs. For PWSCC, there are some proposals for the mechanism, but there is no consensus. Moreover, it is not clear enough that PWSCC is why likely to occur in the Ni-base alloy, the influence of the grain boundary characteristics in the heat treatment for improving PWSCC, the effects of Cr and Ni on PWSCC resistance in TT690. For the SCC of non-sensitized stainless steel in BWRs, why SCC would occur in a non-sensitized material, still findings exist little about the effects of Cr and Ni on SCC resistance and other major factors on the SCC behavior of non-sensitized stainless steel.

In this study, it is decided to address in terms of material factors to these issues. Fe-base alloys such as Type 304 stainless steel (304SS) or Type 316 stainless steel (316SS), nickel-base alloys such as alloy 600 (A600) or alloy 690 (A690) have been used in LWRs. However, there are little findings that systematically examine the impact in a wide range for major elements of these austenitic alloys. Therefore, material factors focusing on the effect of Cr and Ni on SCC resistance in a wide range of austenitic alloys are investigated in this study. The effects of Cr and Ni on the PWSCC resistance in PWR primary condition and the SCC resistance of non-sensitized materials in BWR condition are investigated and compared to assess their results. As a result, similarities and differences of SCC resistance between in PWR primary condition and in BWR condition becomes clear. Then, these results are considered to be able to contribute

to the development guidelines for SCC resistant materials in LWR environments.

In chapter 2, the effects of Cr depletion and Cr carbides precipitation in grain boundaries by heat treatment on PWSCC resistance in A600 are investigated. SCC occurs in A600 under PWR primary conditions. In order to clarify the understanding and the major factors of PWSCC mechanism, many studies have been conducted. There is a lot of knowledge about the impact of Cr carbides in grain boundaries on PWSCC resistance of A600. From the results, to improve the PWSCC resistance in A600, it is effective to precipitate Cr carbides in grain boundaries by heat treatment. And this treatment was adapted to SG tubes used in PWR plants. Although Cr carbides precipitated in the grain boundaries apparently improve the SCC resistance, not enough consideration is for Cr depletion. According to the conventional knowledge of the relationship of PWSCC and sensitization, the Cr depletion little affects to SCC resistance in the PWR primary condition compared to the BWR condition. There is also finding that SCC resistance decreased by sensitization. As these mentioned, it is not always clear. 316SS has high PWSCC resistance compared to A600, however there is a finding that SCC is accelerated by the cold working. According to the knowledge, SCC crack growth rate (CGR) decreases with increasing Cr carbide occupancy in grain boundaries, and excellent SCC resistance are shown in occupancy of 60 %. However, the sufficiently discussion about the effects of precipitation of Cr carbides in grain boundaries and depletion of Cr individually on SCC behavior has not been conducted.

Therefore, in this chapter, the effects of degree of Cr depletion and Cr carbide precipitation on PWSCC resistance by heat treatment of A600 and 316SS are investigated. By heat-treatment from 0 to 100 h at 700 °C after solution heat treatment at 1100 °C, degree of Cr depletion and Cr carbide precipitation in grain boundaries were controlled. The degree of Cr depletion was evaluated by Intergranular (IG) corrosion test. Characteristics of the Cr carbides in grain boundaries were evaluated by image analysis of microstructure. The evaluation of the SCC resistance was conducted by Reversed U Bend (RUB) test in simulated PWR primary condition. Using these results, the relationship between the PWSCC resistance and sensitization and chromium carbides precipitation in grain boundaries were investigated.

As a result of heat treatment at 700 °C, the degree of Cr depletion increased with increasing the duration of heat treatment in 316SS. On the other hand, the degree of Cr depletion showed maximum value at about 10 h of heat treatment and chromium carbides covered grain boundaries in early duration of heat treatment in A600. SCC did not occurred in 316SS regardless of the thermal treatment conditions. In A600, low SCC resistance was shown in solution treated condition, or Cr depleted and Cr carbides precipitated condition. While when Cr carbides were precipitated and Cr depletion was recovered, A600 has high SCC resistance.

Immersion test in the same condition of the SCC test was conducted for solution heat treated A600. There was a finding that grain boundaries were oxidized with Cr. Therefore, the PWSCC behavior in A600 is discussed by using an internal oxidation mechanism. As a result, effects of the grain boundary carbides and Cr depleted layer on SCC are considered possible to explain the effect of suppressing or promoting to the internal oxidation progresses at the grain boundaries. In other words, SCC resistance is low in solution heat treated material which has no Cr depletion and no precipitation of grain boundary Cr carbides, because Cr oxides in grain boundaries are generated by the inward diffusion of oxygen. When the Cr carbides are precipitated and Cr is depleted in grain boundaries, SCC resistance is also low, because the oxygen diffusion is considered to promote in the Cr depleted grain boundaries and easily occur IG oxidation. When the Cr depletion in grain boundary is recovered, SCC resistance is improved, because the Cr carbides in grain boundaries is believed to be suppress the grain boundary oxidation.

In chapter 3, by using materials with some components alloys, the effect of Cr and Ni on PWSCC resistance are investigated and discussed on the basis of the internal oxidation mechanism to refer to Chapter 2.

In chapter 2, by using 316SS and A600 with different heat treatment, the effect of Cr depletion and Cr carbides precipitation in grain boundaries on PWSCC resistance, has been discussed using an internal oxidation mechanism. Among them, PWSCC resistance is low in A600 which is a Ni-base alloy, it is high in 316SS which is a Fe-base alloy. These phenomena are known in the art. Also PWSCC resistance of A690 which increases Cr content and decreases Ni content is known to be high. Recently, there are many studies that even in 316SS or A690, it is known to progress PWSCC when the materials are cold worked. As mentioned above, Fe, Ni and Cr which are the main component of stainless steels and Ni-base alloys, are considered to affect PWSCC resistance. However, it is not enough clear for this cause.

For the effects of chemical compositions of materials on PWSCC resistance, there is some knowledge about the effect of Cr content in Ni- base alloys. Results of a constant load test of Ni-base alloys with Cr content varied from 2 to 20 % (10 % Fe), SCC resistance was improved by the increase of Cr content. On the other hand, when Ni content was changed from 88 to 73 % (5 % Cr) in Ni-base alloys, the difference is not appeared for the SCC resistance. Also, Ni-base alloys with varying Cr content from 30 to 0 % (10% Fe) were conducted in RUB test. As a result, PWSCC resistance increased with Cr content more than 20 %. Therefore Cr is considered to be an effective element for corrosion resistance. As described above, there are a number of findings with respect to the influence of Cr and Ni on PWSCC resistance, it is not always clear about the mechanism.

In this chapter, the effects of Cr and Ni on the PWSCC resistance are aimed to investigate by using model alloys for a wide composition range of the Fe-base over Ni-base, and the roles of these elements are discussed.

Test materials were prepared as follow. For the different Cr content materials which were fixed to the Ni content of about 75 % and by the content of Fe in the balance, the Cr content was varied in the range from <0.01 to 20 %. The different Ni content materials which are in the balance of Fe and fixing a Cr content of about 15 %, varied the Ni content between 10 and 73 %. The solution heat treatment material of these materials was evaluated PWSCC resistance by RUB test in simulated PWR primary conditions, as well as in Chapter 2.

As a result, PWSCC resistance was low from <0.01 to 16 % of Cr content, and improved when the Cr content increased from 16 to 20 %. PWSCC resistance was high from 10 to 50 % of Ni content, and decreased with increasing Ni content from 50 to 73 %. Thus, Cr is an effective element in order to improve the PWSCC resistance, while Ni is found to be a negative effective element. From the result of combined effect of Cr and Ni content, low PWSCC resistance revealed when Ni content is more than 70 % and Cr content is 17 % or less. This result consistent with the behavior in actual plants, which is PWSCC resistance of A600 is low, PWSCC resistance of A690, alloy 800 (A800) and 316SS is high. In addition, by relationship between PWSCC behavior and grain boundary oxidation behavior, the effects of Cr and Ni on PWSCC resistance were consistent with the effects of these elements on grain boundary oxidation resistance. Therefore, the effects of Cr and Ni on PWSCC resistance are considered to be described with reference to internal oxidation mechanism.

In chapter 4, in order to accelerate the SCC of non-sensitized stainless steels in BWR condition, SCC evaluation method is established by using Slow Strain Rate Test (SSRT). In BWRs, low-carbon stainless steels which are unlikely to be sensitized are used as shrouds and recirculation pipes. However, it has been revealed that SCC occurs in these members. Features of the SCC in actual plants are as follow. The increase of hardness due to the surface treatment can be seen in the occurrence location of a crack at the surface layer, also cracks occur as Transgranular (TG) SCC in the surface layer portion, and propagate as IGSCC. Although the surface of the working layer is believed to accelerate the SCC, mechanism of SCC is different from those caused by Cr-depleted known conventionally, and not clear.

SCC crack growth of non-sensitized stainless steels has been usually evaluated by Compact Tension (CT) method in laboratory. CT test is capable of fracture mechanical analysis. CGR at a certain stress intensity factor is an important data to predict and evaluate the propagation of actual SCC crack. Meanwhile, CT is required as long time testing, so it is not suitable for a screening test to examine the material factor, etc. Therefore, SSRT is investigated to the application as an accelerated evaluation of SCC in this chapter. SSRT is widely used as SCC evaluation of sensitized stainless steels in high temperature water. According to the results, it has been shown to be one order of magnitude faster growth rate than the constant load test. On the other hand, a method for evaluating the SCC resistance of non-sensitized stainless steels by SSRT becomes necessary to improve the test method, since the SCC resistance is relatively high, and it is difficult to take advantage of the acceleration of SSRT.

In this chapter, study on how to accelerate evaluating the SCC behavior in high temperature water of non-sensitized stainless steel by SSRT is carried out. By using the method, the SCC crack growth of existing 18Cr-8Ni stainless steels was evaluated. Moreover also major environmental factors are investigated.

316SS, 304SS and Type 347 SS (347SS) were selected as typical 18Cr-8Ni austenitic stainless steels. To accelerate the SCC by SSRT, the specimen was milling at the surface and made a crevice by using graphite fiber wools, and the solution was bubbling pure oxygen gas to achieve the dissolved oxygen concentration 32 ppm. To evaluate the SCC resistance of the samples, SSRT was stopped on the way, and evaluated by cross sectional observation after the test. The incidence of IG cracking increases with decrease in the strain rate in 316NG, and the IG cracking was observed in the strain rate of 3×10^{-7} /s. So, IG cracking can be evaluated in this strain rate. In addition, the number of cracks increased with increasing amount of stopped strain and saturated at about 8 %, and the maximum crack depth increased with increasing amount of stopped strain. These results means that cracks propagate with increasing amount of stopped strain.

From the results of SSRT, SCC resistance of non-sensitized 18Cr-8Ni stainless steels in 316NG, 316SS, 304SS and 347SS showed almost the same. Crevice and surface treatment did not seem to affect the crack growth behavior, and these were believed to promote the occurrence of the crack. CGR by this SSRT method was evaluated as the dependence of maximum IG crack depth with stopping the test. CGR by the SSRT in the strain rate 3×10^{-7} /s was estimated to be approximately 3×10^{-10} m/s in 18Cr -8Ni austenitic stainless steels. This value was about 10 times higher than that obtained by the CT test. In the SSRT, as the influence of environmental factors on the CGR, CGR shows a peak at about 288 °C in temperature, and increased with increasing dissolved oxygen concentration or conductivity. As these results, although CGR and the forms (IG or TG) changed by the strain rate in SSRT, it can be a method to easily evaluate the SCC of non-sensitized stainless steels in BWR condition.

In chapter 5, by using alloys with different chemical compositions, the effects of Cr and Ni on SCC resistance of non-sensitized materials in BWR condition are studied. Although the sensitization is not a major factor of SCC in non-sensitized stainless steels, it is considered to be one of the factors against SCC in high temperature water. Therefore, Cr content should affect SCC resistance of non-sensitized materials. In addition, Ni is included as a major element of austenitic stainless steels. According to conventional knowledge of these elements, the corrosion oxide film consists of spinel oxide α -Fe₂O₃ containing Cr and Ni in the inner layer. However, there is little knowledge of examining the effects of Cr and Ni contents on the SCC resistance. Accordingly by utilizing the above SCC evaluation methods, the effects of

Cr and Ni on SCC resistance of the non-sensitized material are investigated in simulated BWR condition in this chapter.

The chemical compositions of test materials were prepared as follow. Cr contents were changed from 15 to 25 %, with fixing the amount of Ni to about 20 %, and balancing Fe content. Ni contents are changed from 12 to 60 % with fixing Cr content of about 20%, and balancing Fe content. SSRT which was established in chapter 4, and also creviced 4 point bent beam test were used as SCC evaluation method. To accelerate the SCC, surface treatment and crevice were applied to the specimens.

As a result, Cr affected markedly to prevent SCC in both SCC tests. Ni was slightly effective to increase SCC resistance under the SSRT, however, not clear to affect SCC resistance under creviced 4 bent beam test. Materials containing more than 24.5% Cr show the excellent SCC resistance even in the case of having a surface treatment layer. Effect of Cr on SCC resistance was discussed by the physical analysis of corrosion products and the oxide film repassivation ability by using a strain electrode method. Corrosion products consists of mainly Fe, and two-layer structure in which Cr is enriched in the inner layer, Cr concentration in the inner layer increased with increasing Cr content of the materials. Furthermore, according to the strain electrode measurement, the current density after breaking by rapid strain decreased with increasing Cr content. This results means that film repassivation promotes by an increase in content of Cr. These results suggest that Cr affects to suppress SCC due to improve film repassivation behavior by Cr concentrated corrosion film.

In chapter 6, based on the contents from chapter 2 to chapter 5, Similarities and differences between SCC behavior in PWRs and BWRs are discussed. Especially, effects of Cr and Ni on SCC resistance are comparative reviewed from the results in PWR primary condition of chapter 3, and in BWR condition of chapter 5. Also PWRs and BWRs belong to the same type of LWRs. However, each structure is different, that is PWRs have primary and secondary systems via SG tubes, in contrast BWRs have only one system. Meanwhile, the structural materials of PWRs and BWRs are similar, i.e. austenitic stainless steels or Ni-base alloys are used from the viewpoint of strength and corrosion resistance.

SCC resistance in PWR primary condition is evaluated in chapter 2 and 3, and that in BWR condition (Normal Water Chemistry: NWC) is evaluated in chapter 4 and 5. The effects of Cr and Ni on SCC resistance in PWR primary condition are obtained in chapter 3, and those in BWR condition are obtained in chapter 5. When Cr content is about 20% or more in PWR primary condition or about 25% or more in BWR condition, SCC resistance is improved in both conditions. When Ni is about 70% or more, SCC resistance is deteriorated in PWR primary condition, on the other hand, it little affects to improve SCC resistance in BWR condition. In other words, the effect of Cr on SCC resistance is similar, while the effect of Ni on SCC resistance is different between PWRs and BWRs.

In this chapter, SCC mechanisms are estimated from these similarities and differences in PWR primary condition and BWR condition, and the effects of Cr and Ni on SCC resistance is discussed in each condition. At first, the similarities and differences of environments of PWR primary condition and BWR condition were organized. Based on the results, the effects of Cr and Ni on corrosion behavior are discussed from the thermodynamic point of view. Then, prior knowledge about the SCC resistance in actual plant and laboratory data are summarized to contrast the environment and the SCC resistance. Based on the comparison results, reasonable SCC mechanisms are considered from the conventionally known mechanism. Finally, the effects of Cr and Ni on SCC resistance in PWR primary condition and BWR condition are discussed by using the mechanisms based on the results obtained in chapter 3 and 5.

Between PWR primary condition and BWR condition, temperature, dissolved gas concentration and conductivity are mainly different. Temperature of PWR primary condition is about 320°C which is higher than 288 °C in BWR condition. For dissolved gas concentrations, dissolved oxygen concentration is very low at less than 5 ppb, and dissolved hydrogen is added degree 30 cc/kgH₂O (standard temperature and pressure) in PWR primary condition. Whereas, in BWR condition dissolved oxygen and hydrogen peroxide gas generated by radiolysis of water. Therefore, the electrical potential in PWR primary condition is lower than that in BWR condition. Conductivity is relatively high in PWR primary condition containing lithium to control the pH in conjunction with boron to absorb neutrons, whereas it has been maintained as low level in BWR condition. Thereby, the conductivity in PWR primary condition is relatively higher than BWR condition.

From the effect of the difference in such conditions on SCC studied in literatures, PWSCC resistance of A600 decreases with increasing the temperature, so the temperature is considered to be the acceleration factor. On the other hand, the effect of conductivity on corrosion is considered to be relatively small in simulated PWR primary condition. Because of the difference of the dissolved gas concentration, electrical potential maintains as low level in PWR primary condition, is relatively high level in BWR condition. From the difference of these electrical potential, it is considered that SCC occurs by internal oxidation mechanism in PWR primary condition, on the other hand by slip dissolution / oxidation mechanism in BWR condition. Cr is considered to prevent SCC by suppressing oxygen or metal ion diffusion in PWR primary condition, and promoting the film repassivation in BWR condition. Ni is considered to promote SCC by promoting grain boundary oxidation in PWR primary condition.

From this study, the similarities and differences about the SCC resistance between PWR primary condition and BWR condition become clear, and the effects of Cr and Ni on the SCC resistance has clarified quantitatively for the first time. This finding is expected to be able to contribute to the development guidelines for SCC resistant material in LWR environments.

目次

第1章 緒言	1
1-1) はじめに	2
1-2) 軽水炉における SCC 事例とその対策研究	7
1-2-1) PWR	7
1-2-2) BWR	10
1-3) 研究の目的	12
1-4) 論文の構成	12
1-5) 参考文献	14
第2章 耐 PWSCC 性に及ぼす熱処理の影響	19
2-1) はじめに	20
2-2) 実験方法	21
2-2-1) 供試材	21
2-2-2) PWSCC 試験	21
2-2-3) 粒界腐食試験	23
2-2-4) 粒界炭化物析出評価	23
2-3) 結果	23
2-3-1) PWSCC 試験	23
2-3-2) 粒界腐食試験	27
2-3-3) 粒界炭化物析出挙動	28
2-4) 考察	31
2-4-1) SUS316 と 600 合金の比較	31
2-4-2) 耐 PWSCC 性に及ぼす熱処理の影響	31
2-5) 結論	34
2-6) 参考文献	35
第3章 耐 PWSCC 性に及ぼす成分の影響	39
3-1) はじめに	40
3-2) 実験方法	41
3-2-1) 供試材	41
3-2-2) PWSCC 試験	41
3-2-3) PWSCC 試験後皮膜解析	42
3-2-4) 高温水浸漬試験	42
3-3) 結果	42
3-3-1) PWSCC 試験	42
3-3-2) PWSCC 試験後皮膜解析	45

3-3-3) 高温水浸漬試験	48
3-4) 考察	52
3-4-1) 耐 PWSCC 性に及ぼす Cr と Ni の影響	52
3-4-2) 耐 PWSCC 性に及ぼす Cr の作用機構	53
3-4-3) 耐 PWSCC 性に及ぼす Ni の作用機構	54
3-5) 結論	54
3-6) 参考文献	55
第4章 非鋭敏化ステンレス鋼の耐 SCC 性評価	57
4-1) はじめに	58
4-2) 実験方法	59
4-2-1) 供試材	59
4-2-2) 試験片	59
4-2-3) SSRT	61
4-3) 結果	63
4-3-1) SSRT による評価法の確立	63
4-3-2) 316NG のき裂進展挙動	67
4-3-3) 18Cr-8Ni 系ステンレス鋼のき裂進展挙動	72
4-3-4) 316NG のき裂進展挙動に及ぼす試験環境因子の影響	74
4-4) 考察	76
4-4-1) 耐 SCC 性に及ぼす表面加工層の影響	76
4-4-2) SSRT と他のき裂進展試験との比較	77
4-5) 結論	78
4-6) 参考文献	79
第5章 非鋭敏化材の耐 SCC 性に及ぼす成分の影響	81
5-1) はじめに	82
5-2) 実験方法	82
5-2-1) 供試材	82
5-2-2) 試験片	83
5-2-3) SCC 試験	84
5-2-3-1) すき間付 4 点曲げビーム試験	84
5-2-3-2) すき間付 SSRT	85
5-2-4) ひずみ電極測定	85
5-2-5) 腐食生成物解析	88
5-3) 結果および考察	89
5-3-1) すき隙間付 4 点曲げビーム試験による SCC 挙動	89

5-3-2) すき間付 SSRT による SCC 挙動	89
5-3-3) 皮膜修復挙動に及ぼす Cr の影響	93
5-3-4) 腐食生成物に及ぼす Cr の影響	95
5-4) 結論	98
5-5) 参考文献	99
第 6 章 PWR と BWR における耐 SCC 性に関する類似・相違点	101
6-1) はじめに	102
6-2) PWR1 次冷却水と BWR 冷却水における環境の類似・相違点	103
6-2-1) PWR1 次冷却水と BWR 冷却水の環境の比較	103
6-2-2) 環境の類似・相違点が耐 SCC 性に及ぼす影響	103
6-3) 軽水炉環境におけるステンレス鋼と Ni 基合金の耐 SCC 性に関する類似・相違点	110
6-3-1) 実機 SCC 事例の特徴	110
6-3-2) ラボ結果の特徴	112
6-4) PWR1 次冷却水と BWR 冷却水における環境と SCC の特徴のまとめ	114
6-5) 軽水炉環境における SCC 機構の推定	116
6-6) 軽水炉環境における耐 SCC 性に及ぼす Cr と Ni の作用	119
6-6-1) PWR1 次冷却水環境における Cr の作用	119
6-6-2) PWR1 次冷却水環境における Ni の作用	120
6-6-3) BWR 冷却水環境における Cr の作用	121
6-6-4) 軽水炉環境における耐 SCC 性に及ぼす Cr と Ni の作用のまとめ	122
6-7) 結論	123
6-8) 参考文献	124
第 7 章 まとめ	127
研究業績	130
謝辞	131

第 1 章

緒言

1-1) はじめに

エネルギーは人類の社会生活において必要不可欠なものであり、生活スタイルの進歩と経済成長に伴い高度化、多様化させてきた。エネルギー資源には、石炭、石油、天然ガス、原子力など枯渇性の資源と、太陽光、太陽熱、水力、風力、地熱、波力、温度差、バイオマスなど再生可能なものに大きく分けられる。枯渇性の資源はエネルギーへの変換効率がよく、多量のエネルギーを得るのに有効であるが、地域的に偏在するため我が国は消費するエネルギーのほとんどを輸入に頼っている。一方、再生可能エネルギーは資源の枯渇の恐れがなく、環境への負荷が少ないものの、導入コストがかさむことや、気象条件等に左右され易い等課題がある。そのため、我が国のエネルギー政策は、3つの「E」（Energy Security：安定供給，Economic Efficiency：経済効率性の向上，Environment：環境への適合）と1つの「S」（Safety：安全性）を基本的な視点とし、この4つの視点をバランスよく実現するエネルギー源のベストミックスを目指している¹⁾。

原子力からエネルギーを取り出す方法として、ウランを燃料として水を冷却材に利用する軽水炉（又は重水炉）、プルトニウムを燃料に利用する高速炉、水素の核融合反応を利用する核融合炉等いくつかのタイプが考えられるが、現在、広く世界で商業発電に利用されているのは軽水炉である。軽水炉は、燃料として用いるウランの核分裂によって生じるエネルギーで水を加熱して、生成した蒸気でタービンを回して発電する。軽水炉は少量の燃料で大きなエネルギーを得ることができるためエネルギーの安定供給の観点で有利であることや、発電段階においてCO₂ガスを排出しないため、地球温暖化の観点から重要なエネルギー源の一つと考えられている。一方でウランなどの核燃料物質や放射能をもった放射性物質を取扱うという特殊な事情を持ち、安全性の確保に特別な注意が必要となり、特に放射性廃棄物の処理・処分では世代を超えた長期的な課題となる。

軽水炉は、2015年12月時点で国内は43基、世界では439基が操業可能であり²⁾、エネルギーの安定供給に大きく寄与している。しかし2011年3月の東日本大震災により福島第一発電所において事故が起こり、放射性物質の大量放出が発生し、安全性への懸念から、国内の軽水炉は一時すべて停止した。また、世界的にもエネルギー政策を見直すきっかけとなり、ドイツなどでは原子力発電所を今後段階的に閉鎖し、再生可能エネルギーの導入拡大を行うと表明している³⁾。一方、我が国では2014年のエネルギー基本計画によると、原子力は安全性の確保を大前提として、エネルギー需要構造の安定性に寄与する重要なベースロード電源と位置付けている⁴⁾。海外でも中国やインドなどでは将来のエネルギー安全保障やCO₂対策などから原子力開発は推進或いは拡大方向にあり、さらにUAE、トルコ、ベトナムなどでは、新たに軽水炉を導入する計画予定がある⁵⁾。今後、国内のみならず海外で軽水炉を安全に使用していく上では、事故の根本原因を深く認識して、原子力発電のリスクを十分小さくする取り組みを誠実に行う⁶⁾とともに、筆者のように材料開発に係わる立場からは、設備の安全性を維持・向上させるための材料研究が重要な責務と考える。

日本で使われている軽水炉は大きく加圧水型（Pressurized Water Reactor: PWR）と沸騰水型（Boiling Water Reactor: BWR）の2種類に分類される。PWRは、放射性核種を1次冷却水系の冷却水システム内に閉じ込めて、タービンで発電する2次系の冷却水とは蒸気発生器を介して分けていることが特徴である。一方BWRは核分裂で発生した熱で生成した蒸気をそのままタービンに送る仕組みとなっている。いずれにおいても、300℃程度の高温水環境であることから、耐食性の観点でオーステナイト系

ステンレス鋼や Ni 基合金などが炉心部や配管系に、圧力に耐えられるよう低合金鋼が圧力容器や配管などに使用されている^{7,8)}。これらの軽水炉材料の高温水環境下での使用における課題には、これまでステンレス鋼や Ni 基合金では応力腐食割れ (Stress Corrosion Cracking: SCC) や照射誘起応力腐食割れ (Irradiation Assisted Stress Corrosion Cracking: IASCC) があり、低合金鋼では流動加速腐食 (Flow Accelerated Corrosion: FAC) などがある⁹⁾。また、損傷には至らなくても、原子炉特有の課題として、被ばくの問題もある。原子炉運転中は、炉内構造物中の Fe および Ni や材料中の不純物の Co が中性子により放射化する。これらの放射性核種が冷却水と腐食反応により冷却水中に溶出し、その後炉心外の炉内構造物の腐食生成物が炉心で放射化されて、系統配管に付着取り込まれるため、炉心からの水がまわる熱交換機やタービンなどで放射線のレベルが上がってしまう。これによって起こる発電所の定期点検時の被ばくを低減させることも重要と考えられている¹⁰⁻¹²⁾。さらに福島を踏まえて、シビアアクシデントの研究も重要視されている¹³⁾。

このように軽水炉の材料に関する課題には種々多様なものがあるが、その中で特にステンレス鋼や Ni 基合金の SCC は、放射性物質を閉じ込めているバウンダリーを破壊して冷却水中に含まれる放射性物質を外部へ放出してしまう恐れがある重要な課題である。また、SCC は外見的には何の前兆もなしに突然発生し、急速に進展することがあるため予測が難しい¹⁴⁾。図 1-1 は平成 9 年 3 月までの我が国の軽水炉における経年劣化によるトラブルの故障メカニズムを解析したものである。それによるとトラブルの原因は、SCC が 40% で最も多くを占め、主要な課題であった¹⁵⁾。そのため軽水炉においては、SCC の対策に多大な費用と時間が費やされてきた¹⁶⁻¹⁸⁾。その結果表 1-1 に示すように、材料側からの改善¹⁹⁻²²⁾や環境側からの改善^{23,24)}、応力因子の改善等により数多くの成果が得られている²⁵⁾。また、図 1-2, 1-3 に示すように文献²⁶⁾ではこれら SCC の事例と対策に関して系統的な整理が行われている。

これらの結果から、SCC を機構論的にみると、局部腐食と外部応力の相互作用により、急進的な破壊に至る現象ということができる。さらに発生要因からみると、材料、環境、応力の 3 つの要素が大きな要因と考えられている。このことから SCC 発生を抑えるには材料と環境に関しては腐食を抑制する技術、応力に関しては引張応力を低減させる技術が重要となる。先ほど述べたように軽水炉材料の SCC に関わるトラブルについての課題は、これまでの研究によりその多くが解決されてきた。しかし軽水炉の運転を安全に行う上で SCC 対策として未解決の課題がいくつか残されており、これまでの知見を踏まえた上で更なる安全性の追求が必要と考えられている²⁷⁾。これらの今後解決の必要な課題としては、軽水炉の経年劣化を最小限度内に止める高経年化対策として整理がされている^{28,29)}。次節では、PWR と BWR に分類して、SCC の事例とその対策研究に関するこれまでの取組経緯についてさらに詳しく述べ、残された課題を抽出する。

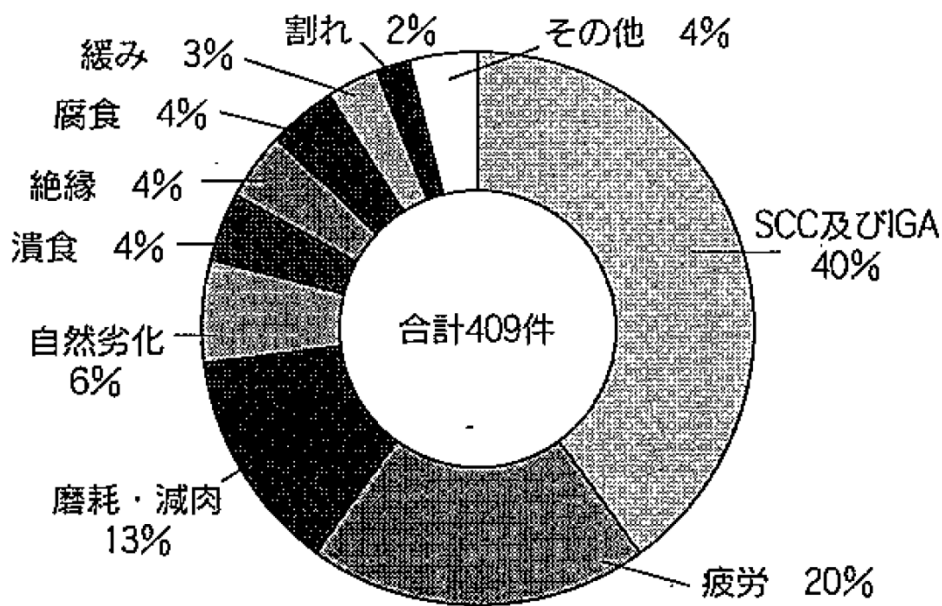


図 1-1 軽水炉トラブルの故障メカニズム別割合 ¹⁵⁾

表 1-1 軽水炉における腐食事例と対策 ²⁵⁾

炉型	対 象	腐食事例	発生箇所	材 料	対 策
BWR	炉内, 1次系配管	放射能蓄積	給復水系および炉水環境	304ステンレス鋼 コバルト合金	給水系への酸素注入, 低コバルト材料の使用 Ni/Fe比コントロール, 亜鉛注入
	1次系配管類, 炉内構造物	応力腐食割れ	溶接熱影響部, 高照射を受ける部位	304系ステンレス 鋼, インコネル600 合金と182合金	溶接方法の改善, 代替材(原子力用316ステン レス鋼)の採用, 水素注入, ノーブルメタル注入, ショットピーニング
PWR	炉内, 1次系配管, SG1次系	放射能蓄積	炉水環境, SG1次系	304ステンレス鋼 600MA, TT合金 690TT合金	高pH運転, 低コバルト材料の使用, 亜鉛注入
	SG1次系の伝熱管	PWSCC (PWR1次 系のSCC)	Uベント部, 管板拡張遷移領域部	600MA合金, 600TT合金	熱処理および拡張方法の改善による応力低減, ショットピーニング, 水素濃度の低減, 亜鉛注入 , 690TT合金の採用
	SG2次系の伝熱管	減肉	管板のスラッジ堆積部, 管支持板隙間部	600MA合金	水処理方法の変更; リン酸塩処理 →AVT(全揮発性物質処理)
		デントイング	支持板と伝熱管との 隙間部	600MA合金	海水リークの防止, 溶存酸素の混入防止, ホウ酸注入, 支持板材料の変更(炭素鋼→ 405ステンレス鋼)
		粒界腐食割れ (IGA/SCC)	管板および支持板と 伝熱管との隙間部	600MA合金 600TT合金	Na/C1モル比コントロール, ホウ酸注入, 支持板構造の変更(丸型→四つ葉型), 690TT合金の採用
		フレットイング 疲労	上部伝熱管支持部	600MA合金	適切な施工と管理(振動防止棒の不適切な挿入 が原因)
	炉内構造物部品	応力腐食割れ	支持ピン, たわみピン	インコネルX750	熱処理法の改善, 形状の改善, 締め付けトルクの低減
BWR PWR	タービン	応力腐食割れ, 腐食疲労	低圧タービンのディスク, ブレード	クロム鋼, クロム・ モリブデン鋼, Cr-Mo-V鋼	材料中の不純物(P, S)の減少, 形状の 改善による応力緩和, 水質の不純物管理, 一体化構造の採用

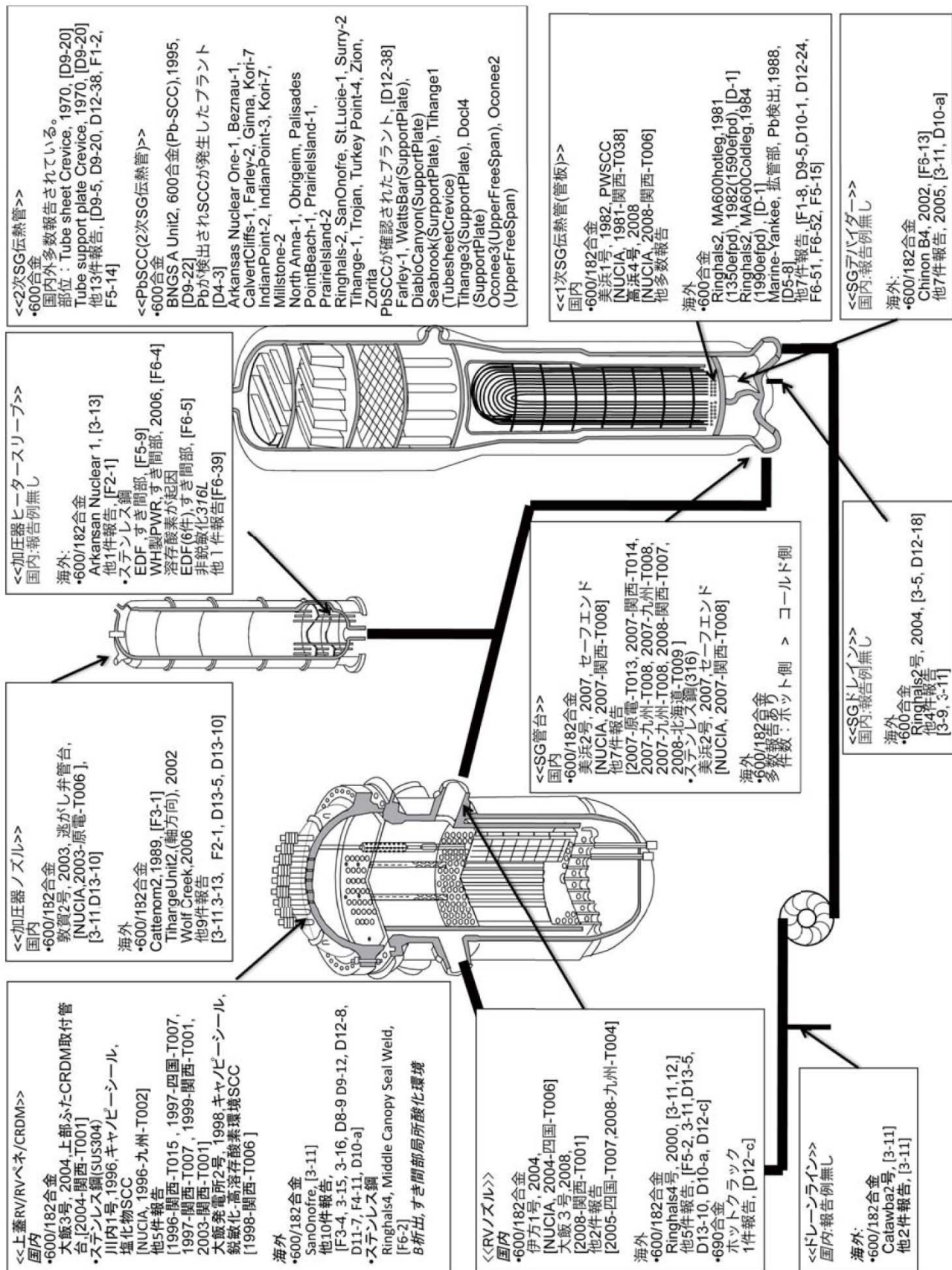


図 1-2 PWR における SCC 事例 ²⁶⁾

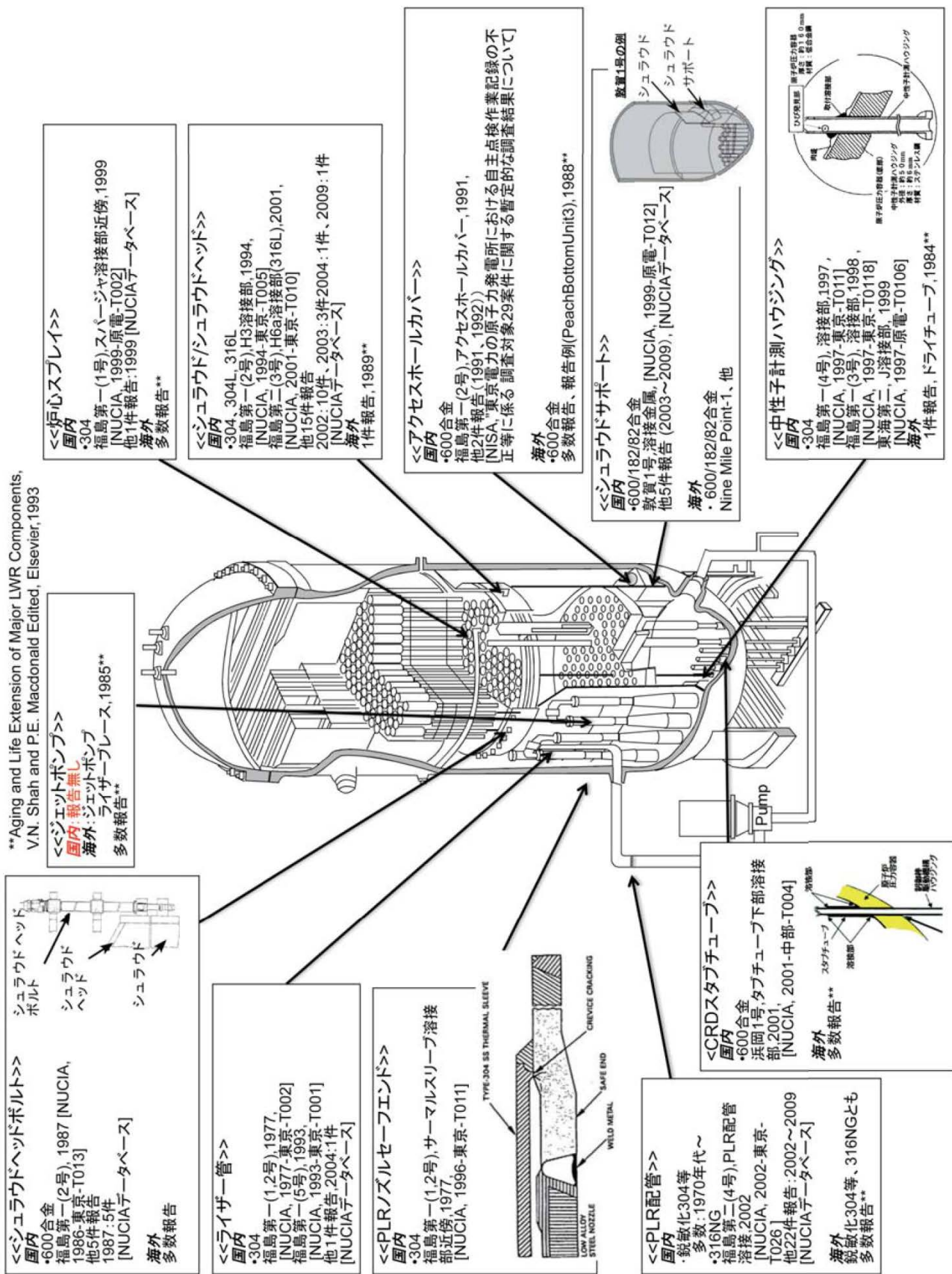


図 1-3 BWR における SCC 事例 ²⁶⁾

1-2) 軽水炉における SCC 事例とその対策研究

1-2-1) PWR

PWR は、放射性核種を含む 1 次冷却材系統が閉回路となり、タービンを含む 2 次冷却材系統とは蒸気発生器を介して完全に分離されている。1 次冷却水系は、放射能に対する配慮と腐食を抑制するため水質および材質を考慮した原子炉特有の設計が施されている。一方 2 次系については、一般の火力プラントに準じた設計となっている³⁰⁾。

1 次冷却水系の圧力バウンダリーを構成している原子炉容器と蒸気発生器および加圧器にはその強度部材として低合金鋼が使用され、1 次冷却水に接する表面側には耐食性を考慮してステンレス鋼が内張りされている。また各機器の管台には、その製造工程で低合金鋼の熱処理が必要となることもあり、強度、耐食性、熱処理性、溶接性を考慮して Ni 基合金の 600 系合金が多く使用されている³¹⁾。

PWR における SCC の課題は、600 合金、X750 合金等の Ni 基合金が 1 次冷却水系の水環境で SCC を起こす PWSCC (Primary Water Stress Corrosion Cracking) と、中性子照射される炉心部のオーステナイト系ステンレス鋼が SCC を起こす IASCC がある³²⁻³⁶⁾。特に 600 系合金は、合金鋼とステンレス鋼の接続部の溶接部や圧力容器の管台に用いられ、1 次冷却水系内の多くの部位を有することから、その PWSCC 対策は PWR の保安全管理において重要な位置を占めており、そのための予防保全技術開発が精力的に進められてきた^{37,38)}。600 系合金の PWSCC に対しては、材料の観点からは耐食性に優れた 690 合金への更新、環境の観点からは溶存水素濃度の検討、応力の観点からはショットピーニング等が検討されている。これらの詳細については後述する。

また PWR の大きな特徴として、1 次冷却水系と 2 次系を分けている蒸気発生器伝熱管 (Steam Generator tubing: SG 管) の存在がある。SG 管は 1 次冷却水系の放射能を閉じ込めるバウンダリーの役割と、1 次冷却水系の熱を 2 次系に効率よく伝える伝熱性を兼ね備える必要がある。そのため薄肉で強度が確保できる事、管の内面側は 1 次冷却水系環境の耐食性に優れ、且つ外面側は 2 次系環境の耐食性に優れることが必要であり、非常に過酷な性能を要求される重要な部材である。

初期の SG 管にはステンレス鋼が使用されていたが、2 次側の塩化物環境の耐食性向上の観点から 600 合金に変更された。しかし 600 合金においても 2 次側環境の管/管支持板とのすき間で酸化物スラッジ堆積し Na が濃縮して強アルカリ環境となり SCC を起こす事例が 1970 頃まで多く発生した⁴⁰⁻⁴⁶⁾。そのため、水質調整材として利用されていたリン酸ナトリウムは、Na を含まない揮発性薬品処理 (All Volatile Treatment: AVT) に改善された。また、スラッジの堆積を減らすため配管の化学洗浄なども行われている。その後 1980 年頃から 1 次側の PWSCC が問題となり、粒界の炭化物析出させる熱処理により粒界強度を向上させる TT (Thermal Treated) 600 合金が開発された。更にその数年後には材質が TT690 合金に改善され、現在は大きな問題は起こっていない⁴⁷⁻⁵²⁾。

SG 管部材として備えるべき耐食性の観点で主要な材質の影響を相対比較したものを表 1-2 に示す。この図から TT690 合金は、600 合金、800 合金、SUS304 に比べ 1 次冷却水系を想定した純水環境と 2 次系を想定した塩化物やアルカリ環境において優れた耐 SCC 性を示し、耐食性の観点から SG 管に適していることがわかる。なお TT690 合金は、冷却水環境中に鉛⁵³⁾や酸化銅⁵⁴⁾が含まれると SCC が促進されることがラボ試験等で指摘されているものの実機の報告事例はほとんどない。ドイツの PWR やカナダの CANDU (Canadian Deuterium Uranium) 炉では耐 PWSCC 性の観点から 800 合金が SG 管に使

用されている。

表 1-2 SG 管の耐食性に関する相対比較 ³⁹⁾

Table I. Relative Ranking of Corrosion Resistance of Candidate SG Tubing Alloys					
Corrosion Issue (freely corroding)	Alloy 600		Alloy 690	Alloy 800	304 SS
	MA	TT	TT	MOD	
Stress Corrosion Cracking					
Chloride					
Acid	1	1	1	2-3	(4)
Acid + SO ₄ (trace)	2-3	2	1	(1-2)	(3)
Neutral (or AVT)	1	1	1	2	5
Caustic					
Below 6%	3	2	1	2	5
10-50%	4	2	2	3	5
Water					
Pure, primary, & AVT w/H ₂	4	2-3	1	1	1
Pure w/O ₂	4	3	1	(2)	5
Sulfur compounds					
Acid sulfate	3	1	1	2	5
Alkaline sulfate	1	1	1	(1)	(2)
Acid-reduced compounds	3-4	2	(1)	(2)	(4)
Alkaline-reduced compounds	2	(3)	3	3	(5)
Lead-containing environments					
Acid	4	4	1	3	(4)
Neutral (or AVT)	3-4	3	1	1	1
Alkaline	3-4	3	4-5	5	5
Intergranular Corrosion Attack (IGA)					
Acid	3-4	2-3	1-2	(4-5)	(4-5)
Alkaline	4	2	1	4	(5)
Pitting in Chlorides	3-4	3-4	2	3	4
Wastage					
Phosphates	3	(3)	(2)	(2)	3
Sulfates	3	3	2	2	1

Rankings: 1 - Best; 5- Worst; () Estimates
MA - Mill Annealed; TT - Thermally Treated

しかし、600 合金の PWSCC に関しては、先ほど述べたように、材質の改善や応力緩和による対策が進められているものの、焼きなましまでは SCC 感受性が高く、図 1-4 に示すように鋭敏化との相関が明確でない⁵⁵⁾ことから、いわゆる活性溶解型 SCC ではなく、内部酸化や水素誘起き裂、クリープといった機構が提案されている。しかし、その機構については一致した見解はまだなく^{56,57)}、TT 処理や合金成分 (Cr, Ni) の影響に関する理解は未だ不十分である。

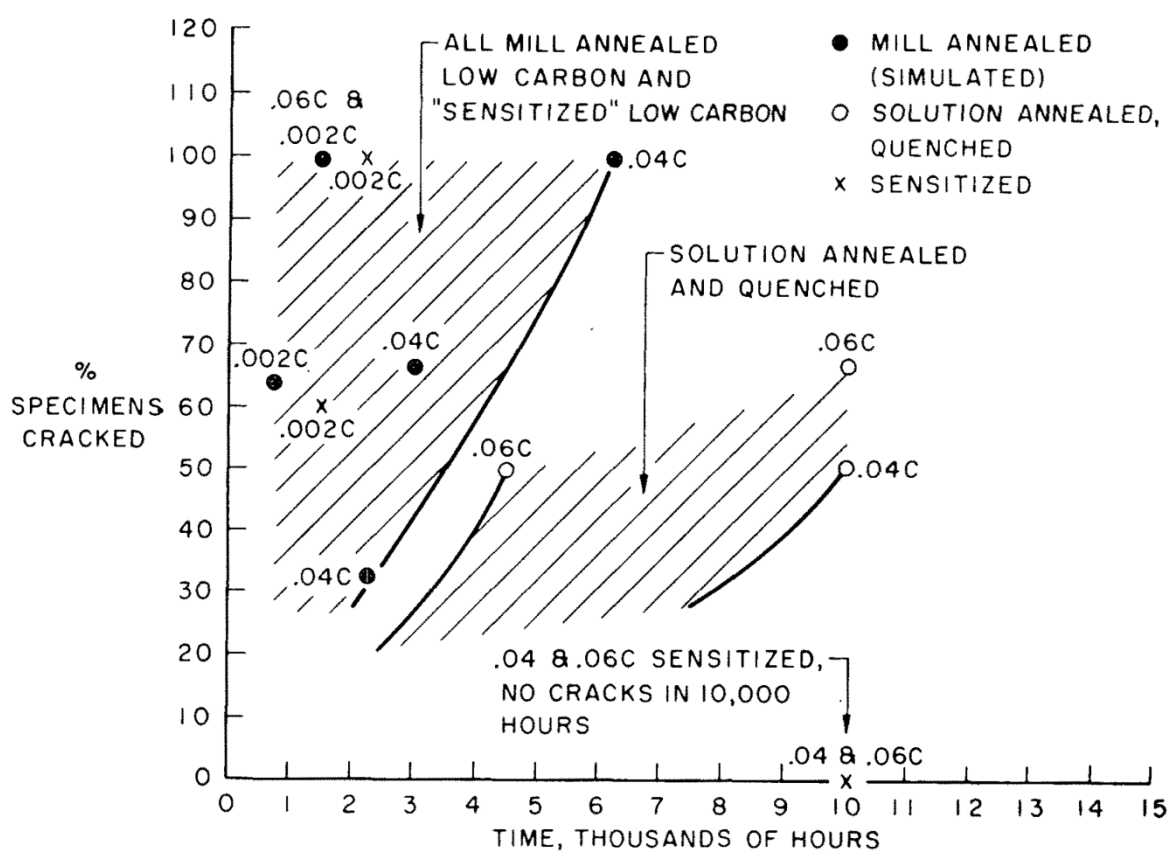


図 1-4 脱気環境における 600 合金の SCC⁵⁵⁾

1-2-2) BWR

BWR は、炉心で発生した蒸気を直接タービンに送り発電するシステムから成る⁵⁸⁾。BWR の系統構成は主蒸気系、冷却材再循環系等の原子炉系、浄化系等の補機系、非常用炉心冷却系等の安全系などからなり、配管材料は、配管内に包含される流体の圧力、温度、性状、荷重条件及び経済性を考慮して選定されている。選定基準は重要度、機能に応じた区分がなされた法令基準に基づき、区分に応じて定められた材料の中から最適なものを用いている。基本材料として炭素鋼が使用され、耐食性及び靱性が要求される配管材料としてステンレス鋼が使用される⁵⁹⁾。BWR における腐食の課題は、低合金鋼の腐食、鋭敏化ステンレスの SCC、照射誘起 SCC 等がある^{60,61)}。

BWR では 1970 年半ばより溶接熱影響部で起こる鋭敏化に起因した SCC の問題が顕在化した^{62,63)}。この鋭敏化起因の SCC については、その後精力的に研究が進められてきた⁶⁴⁻⁶⁷⁾。

ステンレス鋼に関しては鋭敏化を抑制するため炭素量を減らし、炭素低減分の強度を補うために窒素を添加した原子力用ステンレス鋼として低炭素ステンレスが開発された^{70,71)}。また、600 合金では、炭素を粒内に固定するためニオブを添加した安定化 600Nb 合金が開発された^{72,73)}。

BWR における水質に関しては文献⁷⁴⁾等により整理されている。BWR 冷却水環境は水の放射線分解により生じる活性酸素により腐食を促進する溶存酸素や過酸化水素が含まれている。そのため水素や貴金属注入 (Noble Metal Chemical Addition: NMCA) により腐食電位を低減させる取組が行われている。

応力の観点からは、高周波加熱応力改善法 (Induction Heating Stress Improvement: IHSI) 等により溶接部の残留応力を引張から圧縮方向に改善する方法がある⁷⁵⁾。これら SCC の課題とその対策は表 1-3 にまとめられている⁷⁶⁾。

しかし 2001 年以降、日本の各地の BWR において鋭敏化を抑制した非鋭敏化低炭素ステンレス鋼においても表層に強い冷間加工が加わると、そこを起点として SCC が起こることが明らかとなった⁷⁷⁻⁸²⁾。これらの SCC は、原子炉内の水の流れを炉心側と圧力容器側に分離するシュラウドや、水の流れを引き起こすための再循環配管で起こっていた。シュラウドのき裂の例を図 1-5 に示す⁸³⁾。このき裂は表層部の加工層では粒内き裂を起こし、そこを起点として、その後粒界でき裂が進むことが特徴である。この非鋭敏化材でおこる SCC については、冷間加工に伴う表面の高い残留応力が影響すると考えられており、ウォータージェットピーニングやレーザーピーニングなど応力改善の対策が進められているものの、耐 SCC 性に及ぼす材料因子の影響についてはまだ知見が少ない。

表 1-3 BWR における SCC 事例 ⁶²⁾

対象機器・構造物	代表材料	高経年化事象	対応技術
原子炉圧力容器	低合金鋼（本体）	腐食疲労 ^{*1}	低S材 取替/補修技術
	オーステナイト系 ステンレス鋼及び インコネル600/82/182	IGSCC 腐食疲労 ^{*1}	(SCC対策) 低C材, Nb添加材 水素注入, NMCA (その他一般) 取替/補修技術
原子炉炉内構造物 (炉心シュラウド, 上部格子板, 炉心支持板等)	オーステナイト系 ステンレス鋼	IASCC	低P材 水素注入, NMCA 取替/補修技術
	オーステナイト系 ステンレス鋼及び インコネル600/82/182	IGSCC	低C材, Nb添加材 水素注入, NMCA 取替/補修技術
原子炉炉内機器 (炉内計装管, 制御棒, ジェットポンプピーム 等)	オーステナイト系 ステンレス鋼及び析出 強化型インコネルX750	IGSCC IASCC 腐食疲労 ^{*1}	(SCC対策) 低C材, 低P材 水素注入, NMCA (その他一般) 取替/補修技術
原子炉一次冷却系 機器・構造物 (配管, 弁, ポンプ等)	オーステナイト系 ステンレス鋼	IGSCC 腐食疲労 ^{*1}	(SCC対策) 低C材 水素注入, NMCA (その他一般) 取替/補修技術
	炭素鋼	腐食疲労 ^{*1} エロージョン・ コロージョン	(エロコロ) 低合金鋼 酸素注入 (その他一般) 取替/補修技術

^{*1}き裂発生 の視点からは環境中疲労と呼ばれる

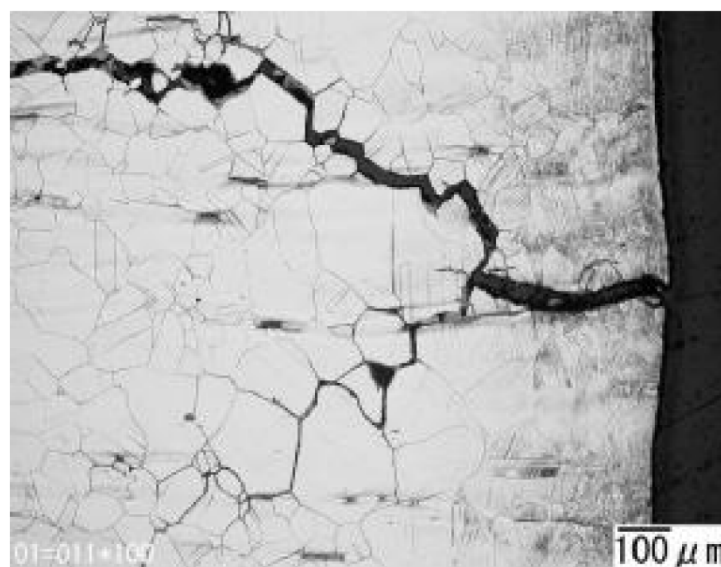


図 1-5 BWR における低炭素ステンレス鋼の SCC ⁸³⁾

1-3) 研究の目的

前節において、軽水炉の長期間の利用における安全性向上には、構造材の損傷を評価し、損傷の発生と進展を抑制する技術を開発することが必要であることを述べた。その中でも SCC 対策が重要な課題であり、それに対する環境や応力改善について対策を述べた。特に材料側の課題とその対策として行われてきた主なものを以下に記す。

a) PWR の 1 次冷却水系では、Ni 基合金の PWSCC とステンレス鋼の IASCC が、2 次系では SG 管の外表面損傷や、低合金鋼の FAC 等が課題である。

SG 管に関しては、1 次側の PWSCC の課題のほかに 2 次側のアルカリ環境での SCC の課題があり、ステンレス鋼から 600 合金の転換、さらに TT 熱処理の付与、そして 690 合金への転換と材料開発が進んだ。

b) BWR では、ステンレス鋼や Ni 基合金の鋭敏化起因による SCC の問題から、低炭素ステンレス鋼や安定化 600Nb 合金への転換が進んだ。

一方で現在も検討が進められている課題を以下に記す。

c) PWSCC の機構は数多く提唱されていて一致した見解はない。「PWSCC はなぜ Ni 基合金で起こり易いのか」という基本的な問題と、耐 PWSCC 材料として開発された TT690 合金の Ni と Cr の影響及び TT 処理の効果に関して、その機構が十分明確にされていない。

d) BWR 冷却水環境では、「なぜ非鋭敏化材においても SCC が起こるのか」が明らかになっていない。

本研究ではこれらの課題に対して環境や応力因子も考慮しながら、材料開発を視野に材料因子の観点から取り組むこととした。軽水炉では SUS304 や SUS316 等の 18 Cr-8 Ni 系ステンレス鋼から 600 合金や 690 合金等の Ni 基合金まで広い Fe, Cr, Ni 範囲のオーステナイト系合金が使用されている。しかし、これら主要元素についてその影響を系統的に調べた知見は少ない。

そこで本研究では材料因子のうち、特にオーステナイト系合金の広い範囲での Cr と Ni の影響に着目して調査した。すなわち PWR1 次冷却水環境における耐 PWSCC 性と、BWR 冷却水環境における非鋭敏化材の耐 SCC 性に対する Cr と Ni の影響を母材成分量の観点から評価した。次にそれら結果を PWR と BWR で比較評価した。これにより、PWR1 次冷却水環境と BWR 冷却水環境における耐 SCC 性の類似・相違点を明確化し、耐 SCC 性に及ぼす Cr と Ni の影響を明かにすることを目指した。これにより、軽水炉環境における耐 SCC 材料の開発指針に資することができると考えられる。

1-4) 論文の構成

本論文の構成を図 1-6 に示す。その概要を以下に記す。

- ・第 1 章では、軽水炉の課題として SCC が重要であることを述べ、残された課題として PWR1 次冷却水環境における SCC (PWSCC) と、BWR 冷却水環境における非鋭敏化ステンレス鋼の SCC を取上げた理由をまとめる。
- ・第 2 章と第 3 章では PWSCC の課題に取り組む。第 2 章では、PWSCC に対する鋭敏化と粒界 Cr 炭化物の影響について、熱処理を通じて明らかにし、SCC 機構について考察する。第 3 章では、第 2 章で考察した SCC 機構を踏まえ、成分を変化させたモデル合金材料を用いて、PWSCC に対する Cr

と Ni の影響を明かにする.

- ・第4章と第5章では BWR 冷却水環境における非鋭敏化ステンレス鋼の SCC の課題に取り組む. 第4章では, 非鋭敏化ステンレス鋼の耐 SCC 性を迅速に評価するため, 低ひずみ速度試験 (Slow Strain Rate Test : SSRT) を用いた評価法を確立する. 第5章では, 第4章で検討した評価法を利用して, 成分を変化させたモデル合金材料にて, 非鋭敏化材の耐 SCC 性に対する Cr と Ni の影響を明かにする.
- ・第6章では, 第3章と第5章の結果を基に, PWR1 次冷却水環境と BWR 冷却水環境における SCC 挙動の類似点と相違点を整理する. それにより軽水炉環境における SCC 性に及ぼす Cr と Ni の作用に着目して考察する.
- ・第7章では, まとめとしてこれまでの内容を総括する. 本研究で目的とした, PWR1 次冷却水環境と BWR 冷却水環境の環境の違いによる SCC に対する Cr と Ni の作用を明らかにする. これにより, 期待される軽水炉材料の信頼性向上について述べる.

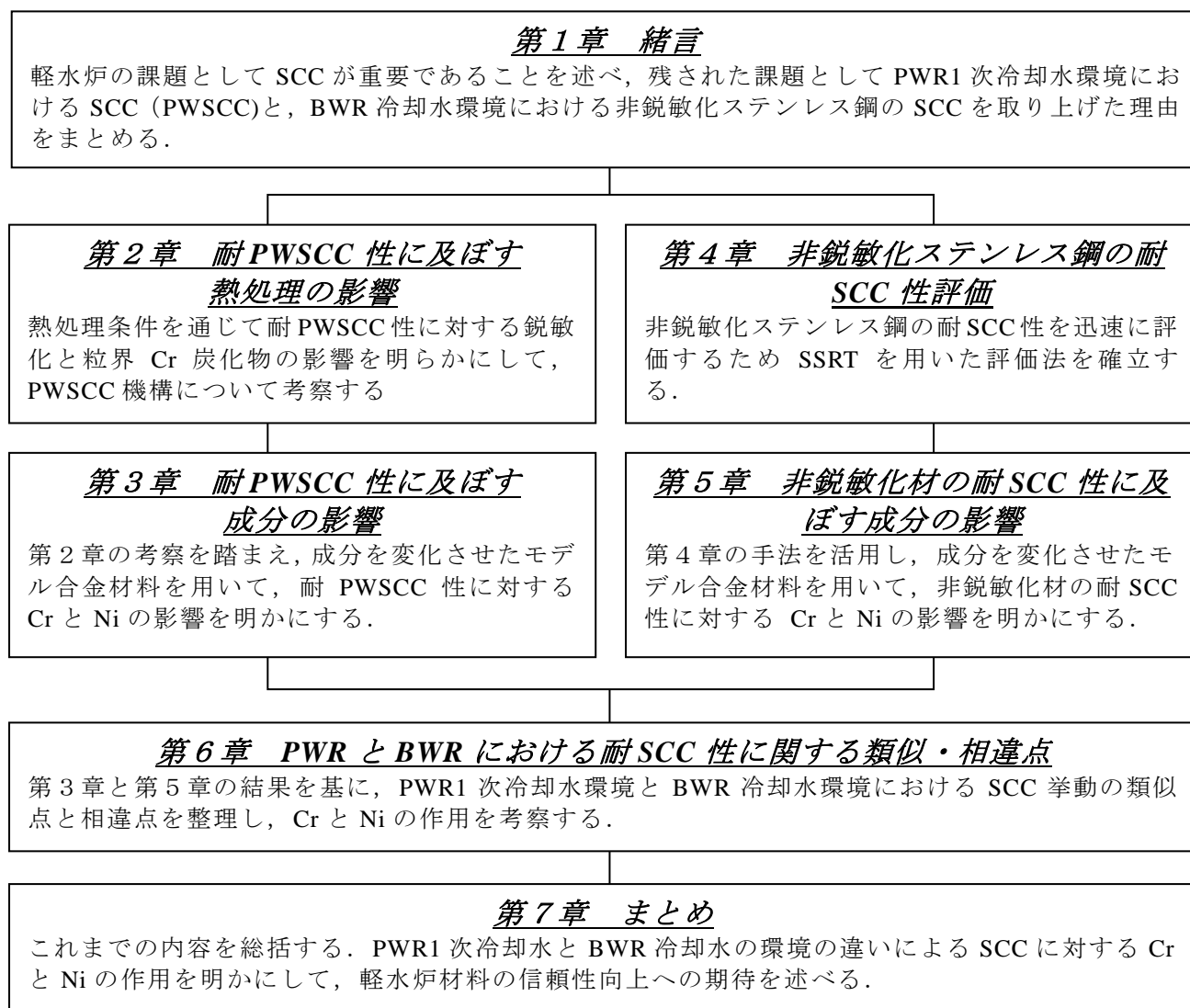


図 1-6 本論文の構成

1-5) 参考文献

- 1) 経済産業省ホームページ.
- 2) World Nuclear Association ホームページ.
- 3) 岩田創平, 柳澤明, “震災後のエネルギー動向について”, *電設技術*, Vol. 60, No. 10, p. 20-25, 2014.
- 4) 資源エネルギー庁, “エネルギー基本計画”, 平成 26 年 4 月.
- 5) 小林雅治, “世界の原子力事情 第 7 回(最終回)福島事故後の世界の原子力発電開発動向”, *日本原子力学会誌*, Vol. 56, No. 6, p. 397-402, 2014.
- 6) 近藤駿介, “今後の原子力政策における重要課題”, *日本原子力学会誌*, Vol. 56, No. 1, p. 10-14, 2014.
- 7) 恩地健雄, “軽水炉の経年劣化と損傷事例”, *まてりあ*, 第 38 巻, 第 9 号, p. 689-692, 1999.
- 8) 石原只雄, “軽水型原子力発電所における腐食損傷とその対策”, *溶接学会誌*, 第 57 巻, 第 1 号, p.21-28, 1988.
- 9) B. M. Gordon, “Corrosion and Corrosion Control in Light Water Reactors”, *JOM*, Vol. 65, No. 8, p. 1043-1056, 2013.
- 10) 日本原子力学会編, 原子炉水化学ハンドブック, コロナ社, 2000.
- 11) 石樽顕吉, 内田俊介, 長尾博之, 中島宣雄, 阿部堅司 “特集・原子炉における水化学”, *原子力工業*, 第 33 巻, 第 4 号, p. 9-37, 1987.
- 12) 石樽顕吉, 水野孝之, 橘孝二, 天野治, 西村健, 直井洋介, 長尾博之, 内田俊介, 笠原和男, 阿部堅司, 立川圓造, “軽水炉発電プラントの水化学技術”, *日本原子力学会誌*, Vol. 34, No. 1, p. 2-32, 1992.
- 13) 杉本純, “福島事故を踏まえたシビアアクシデント研究の展望”, *エネルギー・資源*, Vol. 34, No. 4, p. 182-186, 2013.
- 14) 石原只雄, 松島志延, “軽水炉材料の腐食損傷機構”, *原子力工業*, 第 28 巻, 第 3 号, p. 16-20, 1982.
- 15) 植松均, “データに見る原子力プラントの経年劣化”, *Energy Review*, p. 20-22, 1999-6.
- 16) R. L. Jones, “Corrosion Experience in U. S. Light Water Reactors – A NACE 50th Anniversary Perspective”, *Corrosion*, Paper No. 168, 1993.
- 17) B. C. Syrett, J. A. Gorman, “Cost of Corrosion in the Electric Power Industry – An Update”, *Materials Performance*, p. 32-38, February 2003.
- 18) 桜井淳, “原子炉安全性評価のための技術的・定量的検討事項”, *日本原子力学会和文論文誌*, Vol. 2, No. 4, p. 567-579, 2003.
- 19) 栄幸雄, 薄田寛, 小若正倫, 富士川尚男, “原子力産業における腐食対策”, *材料*, 第 28 巻, 第 314 号, p. 1031-1040, 昭和 54 年 11 月.
- 20) 永田三郎, “軽水炉材料開発の現状”, *原子力工業*, 第 28 巻, 第 3 号, p. 9-11, 1982.
- 21) R. S. Pathania, H. T. Tang, A. R. McIlree, “Overview of Environmentally Assisted Cracking in LWR Components”, *Corrosion*, Paper No. 02507, 2002.
- 22) P. L. Andresen, “Stress Corrosion Cracking of Current Structural Materials in Commercial Nuclear Power Plants”, *Corrosion*, Vol. 69, No. 10, p. 1024-1038, 2013.
- 23) 水野孝之, “高温水腐食と水化学”, *電気化学および工業物理化学*, Vol. 59, No. 4, p. 282-291, 1991.

- 24) 瀧口英樹, “水化学の取り組みと高経年化対策への寄与”, *電気評論*, p. 37-41, 2008.10.
- 25) 平野秀朗, “水化学による軽水炉の信頼性向上”, *材料と環境*, Vol. 48, No. 12, p. 747-752, 1999.
- 26) 山本正弘, 加藤千明, 佐藤智徳, 中野純一, 宇賀地弘和, 塚田隆, 加治芳行, 辻川茂男, 服部成雄, 吉井紹泰, 工藤赳夫, 根本力男, 明石正恒, “軽水炉の応力腐食き裂(SCC)事象とその評価手法”, *JAEA-Review*, 2012-007, 2012.
- 27) 柴田俊夫, “応力腐食き裂の電気化学説の発展”, *材料*, Vol. 55, No. 11, p. 979-985, Nov. 2006.
- 28) 資源エネルギー庁, “高経年化に関する基本的な考え方”, 平成 8 年 4 月.
- 29) 関村直人, “原子力発電所における高経年化対策と安全基盤研究”, *高圧ガス*, Vol. 48, No. 1 p. 22-28, 2011.
- 30) 田中俊彦, 八木孝一, 猿渡俊也, 明神久恵, 小山幸司, “原子力設備の設計と材料(PWR)”, *火力原子力発電*, Vol. 53, No. 10, p. 1112-1142, Oct. 2002.
- 31) 伊藤肇, “加圧水型原子力発電所の重要機器の保全技術”, *検査技術*, p. 42-53, 2006.12.
- 32) 鶴田孝雄, “発電プラントの腐食とその防止 -腐食損傷マップと留意点-”, *日本材料学会 腐食防食部門委員会資料*, No. 232, Vol. 42, Part 3, p. 1-10, May 28 2003.
- 33) 米澤利夫, “加圧水型原子炉における応力腐食き裂”, *金属*, Vol. 73, No. 8, p. 727-730, 2003.
- 34) 藤本浩二, 吉本賢太郎, 金崎宏, “PWR1 次冷却水環境における腐食とその防止”, *日本材料学会 腐食防食部門委員会資料*, No. 232, Vol. 42, Part 3, p. 11-18, May 28 2003.
- 35) J. Gorman, S. Hunt, P. Riccardella, “PWR Reactor Vessel Alloy 600 Issues”, in *Companion Guide to the ASME Boiler & Pressure Vessel Code*, Chapter 44, p. 63-84, 2006.
- 36) P. M. Scott, “Stress Corrosion Cracking in Pressurized Water Reactors – Interpretation, Modeling, and Remedies”, *Corrosion*, Vol. 56, No. 8, p. 771-782, 2000.
- 37) 千種直樹, 松永知也, “原子力発電所機器の保全活動”, *火力原子力発電*, Vol. 55, No. 3, p. 282-287, Mar. 2004.
- 38) 沖村浩司, 堀展之, 向井正行, 増本光一郎, 鴨和彦, 黒川政秋, “加圧水型原子炉(PWR)の長期安定運転を支える保全技術(応力腐食き裂対策技術)”, *三菱重工技報*, Vol. 43, No. 4, p. 41-44, 2006.
- 39) D. L. Harrod, R. E. Gold, R. J. Jacko, “Alloy Optimization for PWR Steam Generator Heat-Transfer Tubing”, *JOM*, p. 14-17, July 2001.
- 40) 薄田寛, “蒸気発生器材料”, *原子力工業*, 第 30 巻, 第 2 号, p. 20-23, 1984.
- 41) A. Kishida, H. Takamatsu, “Experience with Steam Generator Tube Defects and Remedial Actions for these Defects in Japan”, *Proceedings of 2nd International Topical Meeting on Nuclear Power Plant Thermal Hydraulics and Operations*, p. (10-1)-(10-8), April 1986.
- 42) 八島清爾, “PWR 蒸気発生器の信頼性について”, *原子力工業*, 第 41 号, 第 4 号, p. 62-69, 1995.
- 43) R. W. Staehle, J. A. Gorman, “Status and Issues in Corrosion on the Secondary Side of Steam Generators”, *Corrosion*, Paper No. 122, 1996.
- 44) R. W. Staehle, J. A. Gorman, “Quantitative Assessment of Submodes of Stress Corrosion Cracking on the Secondary Side of Steam Generator Tubing in Pressurized Water Reactors: Part 1”, *Corrosion*, Vol. 59, No. 11, p. 931-994, 2003.
- 45) R. W. Staehle, J. A. Gorman, “Quantitative Assessment of Submodes of Stress Corrosion Cracking on the

- Secondary Side of Steam Generator Tubing in Pressurized Water Reactors: Part 2”, *Corrosion*, Vol. 60, No. 1, p. 5-63, 2004.
- 46) R. W. Staehle, J. A. Gorman, “Quantitative Assessment of Submodes of Stress Corrosion Cracking on the Secondary Side of Steam Generator Tubing in Pressurized Water Reactors: Part 3”, *Corrosion*, Vol. 60, No. 2, p. 115-180, 2004.
 - 47) R. Garnsey, “Corrosion PWR Steam Generators”, *Nuclear Energy*, Vol. 18, No. 2, p. 117-132, 1979.
 - 48) Ph. Berge, J. R. Donati, “Materials Requirements for Pressurized Water Reactor Steam generator Tubing”, *Nuclear Technology*, Vol. 55, p. 88-104, Oct. 1981.
 - 49) J. L. Nelson, S. Floreen, “Evaluation of Alternative Alloys for PWR Steam Generator Tubing”, EPRI Report NP-3703, p. 632-639, 1984.
 - 50) K. Smith, A. Klein, P. Saint-Paul, J. Blanchet, “Inconel 690 A Material with Improved Corrosion Resistance for PWR Steam Generator Tubes”, *Proceedings of 2nd International Symposium on Environmental Degradation in Nuclear Power Systems -Water Reactors-*, p. 319-328, 1985.
 - 51) J. R. Crum, T. Nagashima, “Review of Alloy 690 Steam Generator Studies”, *Proceedings of 9th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors-*, p. 127-137, 1999.
 - 52) S. Tsujikawa, S. Yashima, K. Ohnishi, T. Hattori, S. Tokunaga, T. Kusakabe, “Study on the IGA/SCC Behavior of Alloy 600 and 690 in High Temperature Solutions”, *Corrosion*, Paper No. 455, 1995.
 - 53) R. W. Staehle, “Clues and Issues in the SCC of High Nickel Alloys Associated with Dissolved Lead”, *Proceedings of 12th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power System -Water Reactors-*, p. 1163-1209, 2005.
 - 54) L. zur Nedden, J. Stubbe, E. Pierson, “Effect of Simulated Outage Conditions in Acid Environment Containing Copper on Corrosion of Steam Generator Tubes”, *Proceedings of 8th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors*, p. 91-99, 1997.
 - 55) D. Van Rooyen, “Review of the Stress Corrosion Cracking of Inconel 600”, *Corrosion*, Vol. 31, No. 9, p. 327-337, 1975.
 - 56) Z. Szklarska-Smialowska, “Factors Influencing IGSCC of Alloy 600 in Primary and Secondary Waters of PWR Steam Generators”, *Proceedings of 4th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems- Water Reactors*, p. (6-1)-(6-24), 1990.
 - 57) 戸塚信夫, “加圧水型原子力発電設備の応力腐食き裂”, *検査技術*, p.21-27, 2011.1.
 - 58) 福田俊彦, 田口耕世, 成瀬佳宏, 持田貴顕, 石渡雅幸, 住本秀樹, “原子力設備の設計と材料(BWR)”, *火力原子力発電*, Vol. 53, No. 10, p. 1143-1176, Oct. 2002.
 - 59) 林勉, “配管材料”, *原子力工業*, 第 30 巻, 第 2 号, p. 15-19, 1984.
 - 60) 藤井信一, “メンテナンス基準とその補修方法－BWR 型原子力発電－”, *防錆管理*, p. 353-358, 1993-9.
 - 61) B. M. Gordon, “BWR Structural Materials Corrosion – A NACE 50th Anniversary Perspective”, *Corrosion*, Paper No. 175, 1993.
 - 62) J. C. Danko, K. E. Stahlkopf, “A Review of the Boiling Water Reactor Owners Group Research Program

- on Pipe Cracking”, *Proceedings of the American Power Conference*, Vol. 46, p. 654-658, 1984.
- 63) 豊田正敏, “応力腐食き裂対策”, *日本原子力学会誌*, Vol. 35, No. 12, p. 1057-1065, 1993.
- 64) 明石正恒, “BWR 冷却水環境における鋭敏化ステンレス鋼の粒界応力腐食き裂”, *防食技術*, Vol. 29, No. 3, p.142-151, 1980.
- 65) S. Szklarska-Smialowska, G. Cragolino, “Stress Corrosion Cracking of Sensitized Type 304 Stainless Steel in Oxygenated Pure Water at Elevated Temperatures (Review)”, *Corrosion*, Vol. 36, No. 12, p. 653-665, 1980.
- 66) 有井満, “軽水炉 1 次冷却水系配管の応力腐食き裂 R&D の成果一”, *日本機械学会誌*, 第 87 巻, 第 788 号, p. 716-721, 昭和 59 年 7 月.
- 67) A. McMinn, J. L. Nelson, “Stress Corrosion Cracking Experience with Existing and Potential Safe-end Materials”, *Proceedings of 3rd Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors*, p. 389-396, 1988.
- 68) P. K. Rastogi, B. K. Shah, P. G. Kulkarni, “Boiling Water Reactor Pipe Cracking – Prediction, Detection and Life Extension”, *Indian Journal of Technology*, Vol. 31, p. 530-534, July 1993.
- 69) P. L. Andresen, P. W. Emigh, W. R. Catlin, “Effect of Electrocatalysis and its Location on Crack Chemistry and SCC in High Temperature Water”, *Corrosion*, Paper No. 03666, 2003.
- 70) Elio Tolle, “New Austenitic Stainless Steel and Nickel Alloys for IGSCC Immunity of BWR Internals”, *Nuclear Europe*, p. 10-12, 1986.
- 71) 小若正倫, 長野博夫, 吉川州彦, 三浦実, 太田邦雄, 永田三郎, “沸騰水型原子炉配管用 316 ステンレス鋼管の開発”, *火力原子力発電*, Vol. 32, No. 12, p. 1303-1315, 1981.
- 72) 西川聡, “原子力発電プラントにおけるニッケル基 600 合金用溶接金属の応力腐食き裂(SCC)とその防止対策”, *高温学会誌*, 第 37 巻, 第 4 号, p. 186-191, 2011.
- 73) 山中和夫, 小川和博, 南孝男, 長野博夫, “高温水中における Nb 添加による Alloy600 の応力腐食き裂抵抗性の改良”, *材料*, 第 37 巻, 第 412 号, p. 17-23, 昭和 63 年 1 月.
- 74) 丹野和夫, 八代仁, “高温水中におけるステンレス鋼の腐食とその化学 –BWR プラントの腐食を例として–”, *表面*, Vol. 24, No. 10, p. 535-552, 1986.
- 75) 大城戸忍, 波東久光, 齊藤昇, “ピーニング処理によるステンレス鋼の SCC 発生・進展の抑制”, *金属*, vol. 77, No. 10, p. 1077-1081, 2007.
- 76) 鈴木俊一, “BWR プラント構造物の腐食挙動と対策挙動”, *材料と環境*, Vol. 48, No. 12, p. 753-762, 1999.
- 77) 内田俊介, “ステンレス鋼の応力腐食き裂”, *非破壊検査*, 第 52 巻, 第 5 号, p. 240-245, 2003.
- 78) 鈴木俊一, 福田俊彦, 山下裕宣, “沸騰水型原子力プラントにおける低炭素ステンレス鋼の応力腐食き裂について”, *Journal of the Japan Institute of Energy*, Vol. 83, No. 7, p. 480-484, 2004.
- 79) 山脇道夫, 恩地健雄, 福谷耕司, 中村武彦, 高橋文信, 塚田隆, 内田俊介, “BWR 炉心シュラウド等の応力腐食き裂に係わる最近の研究動向”, *日本原子力学会誌*, Vol. 47, No. 6, p. 385-397, 2005.
- 80) 安川宏, “原子力発電所の設備保全 BWR プラントにおける SCC 対策の事例”, *IEEJ Journal*, Vol. 125, No. 6, p. 364-367, 2005.

- 81) 黛正己, “沸騰水型軽水炉(BWR)における低炭素ステンレス鋼の応力腐食き裂”, *金属*, Vol. 78, No. 12, p. 1153-1159, 2008.
- 82) M. Koshiishi, H. Fujimori, M. Okada, A. Hirano, “Hitachi’s Activities for Suppression of Stress Corrosion Cracking”, *Hitachi Review*, Vol. 58, No. 2, p. 88-93, 2009.
- 83) T. Shoji, “Progress in the Mechanistic Understanding of BWR SCC and Its Implication to the Prediction of SCC Growth Behavior in Plants”, *Proceedings of 11th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Systems*, p. 588-597, 2003.

第2章

耐PWSCC性に及ぼす熱処理の影響

2-1) はじめに

600 合金は PWR1 次水環境で SCC を起こす。この現象は PWSCC と呼ばれ、その機構の解明や、主要な影響因子を明らかにするために、これまで多くの研究が行われている¹⁻⁹⁾。また、600 合金について耐 PWSCC 性を向上させるための研究も行われ、熱処理で粒界に Cr 炭化物を析出させると耐 PWSCC 性が向上することから、実際に PWR プラントに用いられる SG 管に適用されている。このように、600 合金について粒界 Cr 炭化物の影響を評価した知見はあるものの、粒界 Cr 炭化物析出に伴う粒界近傍の Cr 欠乏の影響については、粒界 Cr 炭化物析出の効果との区別が難しく、その影響が明確でない。

600 合金の耐 PWSCC 性に及ぼす粒界 Cr 炭化物の影響については、これまで多くの知見がある¹⁰⁻¹⁶⁾。Foster ら¹⁷⁾は、各種組成および製法の異なる 600 合金を作製し、粒界における炭化物の被覆率と耐 PWSCC 性の関係を調査した。それによると、ほとんどの結果は Scott によるき裂進展評価モデルと一致した。ただし被覆率の低いサンプルの一部でき裂進展が大きくなることも報告されている。また、Norrington ら¹⁸⁾は、各種材料条件を変えた 600 合金の粒界炭化物量と PWSCC 発生までの時間の関係を調べた。その結果、炭化物析出量が多いほど PWSCC 発生時間は長くなった。これらの結果から、粒界に析出する Cr 炭化物が耐 PWSCC 性を向上させることが明らかになってきたが、粒界近傍の Cr 欠乏の影響について十分に考察はしていない。

耐 PWSCC 性と粒界近傍の Cr 欠乏の関係に関する従来知見には以下のものがある。Van Rooyen¹⁹⁾は、溶存水素を含まない脱気高温水環境での耐 SCC 性に対する鋭敏化の影響について調べている。それによると、通常鋭敏化は耐食性を劣化させて SCC を促進すると考えられるが、逆に SCC が抑制される結果となる。すなわちラボ実験で、溶体化した 600 合金は IGSCC を起こすが、熱処理で粒界に Cr 炭化物を析出させると SCC が起こらなくなる。しかし梶村ら²⁰⁾によると、低 C 且つ高 B 材で粒界に Cr ホウ化物が析出して Cr 炭化物の析出が少なく鋭敏化した材料の耐 PWSCC 性は、低 C かつ低 B で鋭敏化していない材料よりも低くなる。すなわち Cr 欠乏は耐 PWSCC 性を低下させる。Congleton ら²¹⁾によると、わずかに冷間加工した後に 925℃で焼鈍すると耐 PWSCC 性は低下し、さらに 450℃で 60 h 時効するとさらに耐 PWSCC 感受性が低下する。この場合、熱処理に伴い析出が粒界で Cr 炭化物の析出が進んで、粒界近傍の Cr 欠乏が進むと耐 PWSCC 性が低下する。Andresen²²⁾によると、ステンレス鋼の Cr 欠乏は酸化性の環境では悪影響であるが、PWR1 次冷却水環境では影響は小さいことを述べている。

SUS316 は 600 合金に比べ耐 PWSCC 性が高いが、冷間加工により PWSCC が加速されとの知見がある^{23,24)}。Arioka ら²⁵⁾は、20%冷間加工 SUS316 の PWSCC き裂進展速度について、温度 650℃で時間を 1, 5, 48 h と変化させて調べている。その結果、熱処理時間の増加とともに IGSCC き裂進展速度が減少し、熱処理時間 48 h では粒界に Cr 炭化物が析出し粒界周辺で、Cr 濃度が 10 wt%弱に減少していることを確認している。同様に Yamada ら²⁶⁾も、冷間加工した SUS316 の PWSCC き裂進展について報告している。それによると、PWSCC き裂進展速度は粒界における Cr 炭化物占有率の増加とともに減少し、占有率 60%では優れた耐 PWSCC 性を示した。しかし Cr 欠乏の影響に関する考察は十分ではない。このように、ステンレス鋼に関して PWSCC における粒界炭化物と粒界近傍の Cr 欠乏との関係についてのデータはまだわずかである。

以上の様に、600 合金の粒界に Cr 炭化物を析出させる熱処理は耐 PWSCC 性を改善することから SG 管に適応されてきたが、耐 PWSCC 性に対して、粒界における Cr 炭化物とその近傍の Cr 欠乏の影響

を区別して十分には検討がされていない。本章では 600 合金と SUS316 について，熱処理に対する耐 PWSCC 性への影響を調べ，鋭敏化度と炭化物析出の影響について考察する。

2-2) 実験方法

2-2-1) 供試材

供試材の化学組成を表 2-1 に示す。ラボ溶解した材料を熱間鍛造，熱間圧延，中間焼鈍した後，冷間圧延で板厚 5 mm の板材にし，1100℃で 10 分保持後の水冷により固溶化熱処理した後，鋭敏化熱処理を 700℃×0, 0.1, 0.3, 1, 3, 10, 30, 100 h 保持後炉冷で実施した。

表 2-1 供試材の化学組成(mass%)

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo
600 合金	0.03	0.27	0.29	0.010	0.001	72.90	16.20	-
SUS316	0.05	0.34	1.38	0.021	<0.001	11.32	16.38	2.07

2-2-2) PWSCC 試験

PWSCC 試験では上記鋭敏化熱処理後の素材に 20 %冷間圧延して板厚 4 mm にした後に，両面を研削して酸化スケールを除去して 1.2 mm 厚の板材に調整した。常温における硬さと 360℃にて行った引張試験の結果を表 2-2 に示す。

表 2-2 SCC 試験片の機械的特性

	硬さ(Hv10kgf)	強度(360℃)		
		耐力(MPa)	引張強さ(MPa)	伸び(%)
600 合金	248	589	682	15
SUS316	275	589	683	2

試験片は板材の圧延方向を長手方向として，ISO 7539-10:2013²⁷⁾を参考として，冷間プレスにより半円状に成型した後，逆 U 曲げ加工を行い，図 2-1, 2-2 に示すような予ひずみなしのリバース U ベンド形状にして，ボルト・ナットで拘束した。サンプルは各熱処理条件につき N=3 準備した。

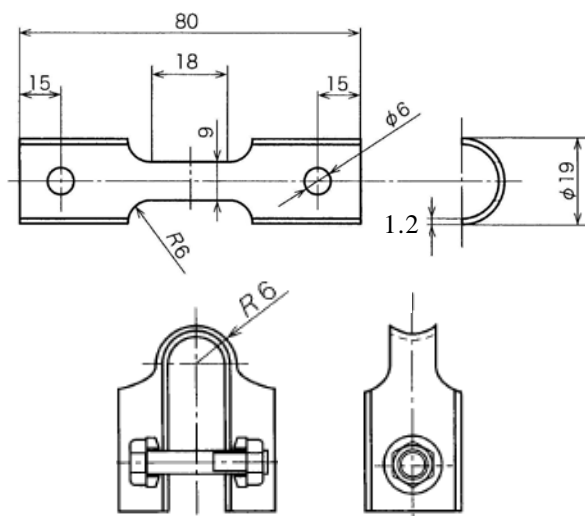


図 2-1 リバース U ベンド試験片形状 (単位 mm)



図 2-2 リバース U ベンド試験片外観

SCC 試験は、図 2-3、2-4 に示すオートクレーブ内張りが 690 合金製の循環式オートクレーブ装置を用いて実施した。試験条件を表 2-3 に示す。試験条件は、PWR1 次冷却水環境を模擬した。溶液はイオン交換水に高純度試薬のホウ酸 (H_3BO_3) と水酸化リチウム (LiOH) を添加して所定の濃度に調整した。溶存酸素濃度は高純度アルゴンを貯水タンクへバブリングして調整し、溶存水素濃度は高純度水素ガスを貯水タンクへバブリング後 0.07 MPa に加圧して調整した。試験温度は高温ほど 600 合金の SCC が加速されることが知られているため PWR1 次冷却水環境温度よりも高い 360℃とした。オートクレーブの容量は 40 リットル、降圧ポンプの流量は 10 リットル/h である。

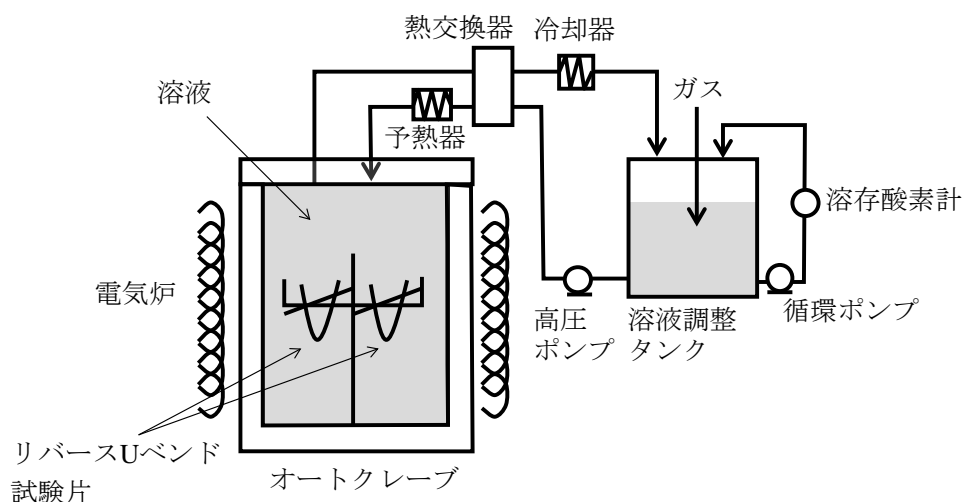


図 2-3 循環式オートクレーブ模式図



図 2-4 循環式オートクレーブ試験装置外観

表 2-3 PWSCC 試験条件

	条件
温度	360℃
溶液	500 ppm B + 2 ppm Li
溶存酸素	<0.01 ppm
溶存水素	30 cc/kg H_2O (STP)相当
試験時間	1500 h

2-2-3) 粒界腐食試験

SUS316 の粒界の耐食性は、Cr 欠乏に起因する耐粒界腐食性を検出できるストライカー試験（沸騰 50%硫酸，硫酸第二鉄 42 g/リットル水溶液，76 h 浸漬）により調べた．一方 600 合金については Ni 基である 600 合金の鋭敏化を比較的短時間で適切に評価できる 40%硝酸試験（沸騰 40%硝酸，24 h 浸漬）により耐粒界腐食性を調べた²⁸⁾．試験は各熱処理条件につき試験サンプル数(N)は 2 で実施した．試験片は腐食試験前に表面を#600 湿式研磨した．試験後のサンプルはアルカリ溶液で脱スケールした．耐粒界腐食性は，式(2-1)を用いて評価した．

粒界腐食速度(g/m²/h)=

$$(\text{試験前重量} - \text{試験後脱スケール後重量}) / (\text{表面積} \times \text{試験時間}) \cdots (2-1)$$

2-2-4) 粒界炭化物析出評価

鋭敏化熱処理と粒界 Cr 炭化物と耐 PWSCC 性の関係を調べるため，熱処理材の粒界 Cr 炭化物の観察を行った．熱処理後サンプルの縦断面についてブロムメタノール溶液（2%臭素+メタノール）でエッチング処理を行い，エッチング後の粒界組織について SEM を用いて各サンプルについて代表的視野 3 か所を 5000 倍で観察した．その写真を画像解析で 2 値化して粒界の Cr 炭化物の析出挙動を評価した．具体的には，式(2-2)により粒界長さに対する粒界 Cr 炭化物の占有率を，式(2-3)により粒界 Cr 炭化物の平均幅を求めた．

粒界 Cr 炭化物占有率(%)=

$$(\text{粒界 Cr 炭化物の粒界方向長さ} / \text{粒界長さ}) \times 100 \cdots (2-2)$$

粒界 Cr 炭化物平均幅(μm)=粒界 Cr 炭化物面積 / 粒界長さ \cdots (2-3)

2-3) 結果

2-3-1) PWSCC 試験

リバーズ U ベンド試験後のサンプルの長手断面を光学顕微鏡にて観察した．き裂の発生した主なサンプルの断面光学顕微鏡の写真を図 2-5，2-6 に示す．600 合金では，700℃熱処理時間が 0~3h で，高い引張応力が付与されているサンプル外面側から，反対面に到達する程の深いき裂が観察された．また，図 2-5，2-6 から明らかなようにこれらのき裂はいずれも粒界を進展していた．図 2-6(c)は図 2-6(b)の一部を拡大したものである．図 2-6 に示すように熱処理時間が 10 h になるとき裂深さは減少し，熱処理時間 30 h 以上ではき裂は観察されなかった．一方 SUS316 ではいずれの熱処理条件においてもき裂は全く観察されなかった．

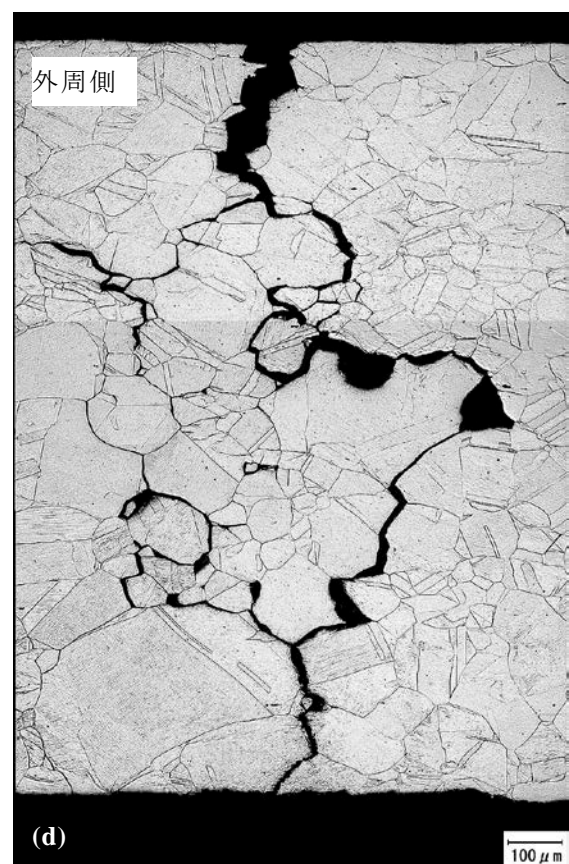
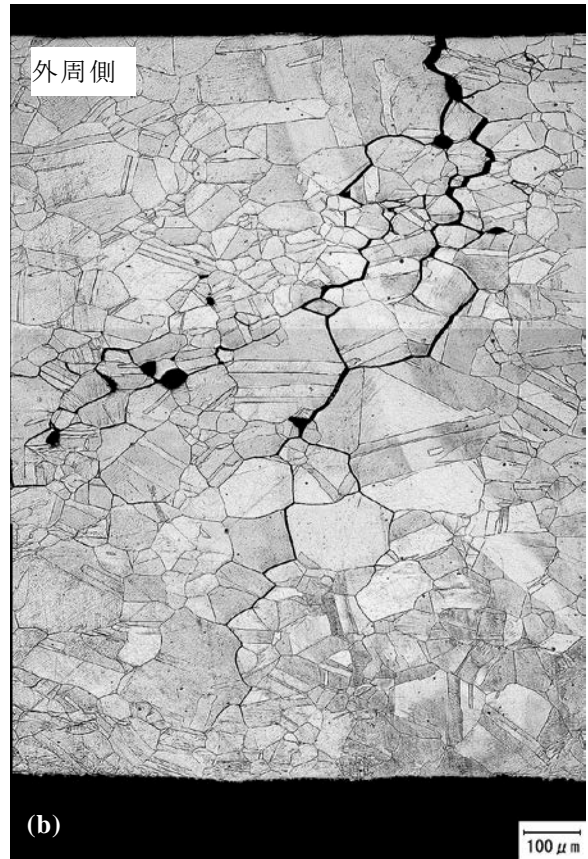


図 2-5 PWSCC 試験後断面光学顕微鏡写真 (600 合金, 20%冷間加工材, リバース U ベンド試験(360℃, PWR1 次模擬水, 1500h), 700℃×(a) 0 h, (b) 0.1 h, (c) 0.3 h, (d) 1 h)

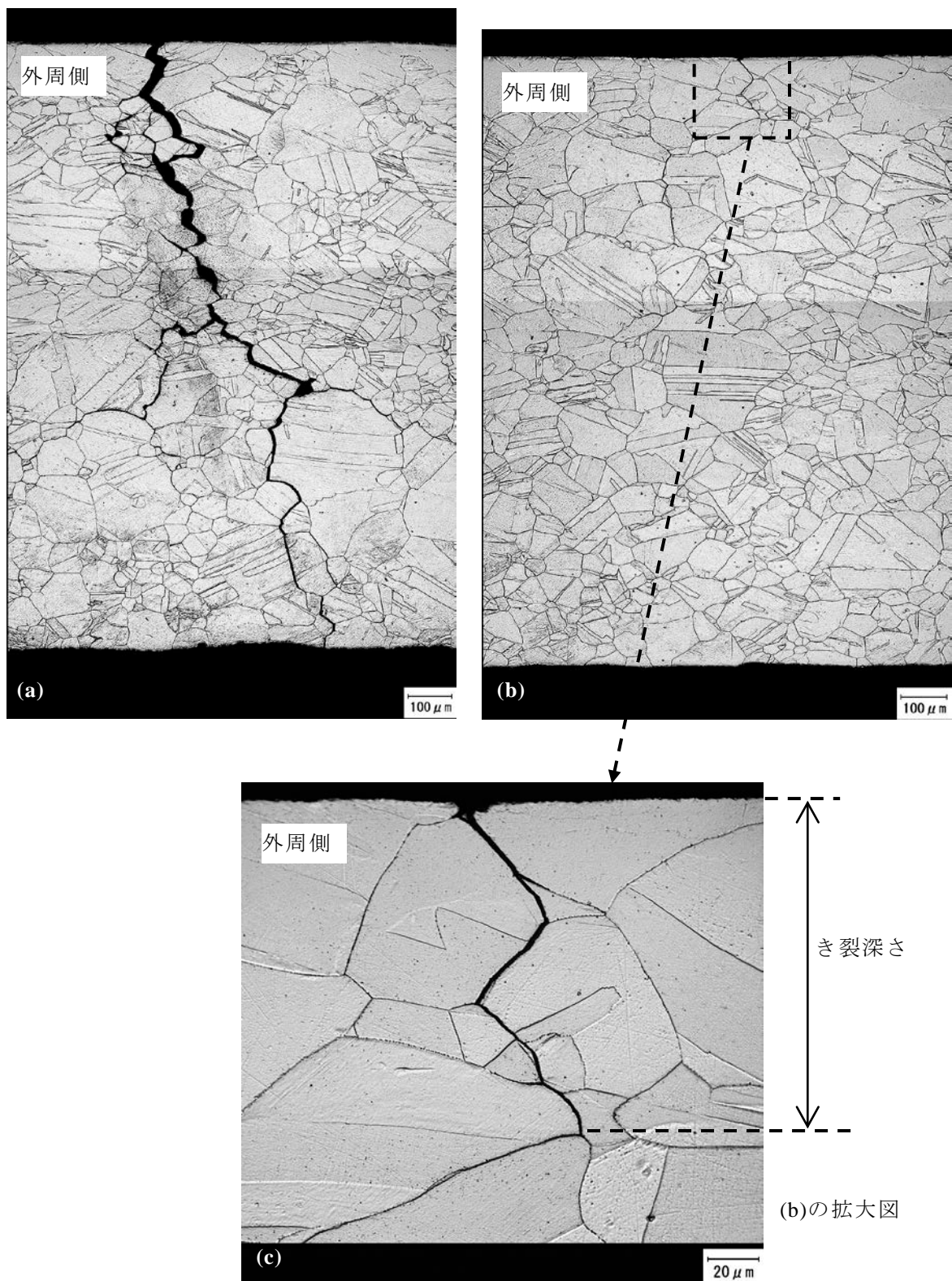


図 2-6 PWSCC 試験後断面光学顕微鏡写真
(600 合金, 20%冷間加工材, リバース U ベンド試験(360℃, PWR1 次模擬水, 1500h),
700℃×(a) 3 h, (b), (c) 10 h)

光学顕微鏡観察結果より，き裂深さを測定した．その結果を表 2-4 に示す．

表 2-4 PWSCC 試験結果（リバーズ U ベンド試験：360℃，PWR1 次模擬水，1500h）

鋭敏化熱処理時間 (h)	最大き裂深さ(mm)					
	600 合金			SUS316		
0	>1	>1	>1	0	0	0
0.1	>1	>1	>1	0	0	0
0.3	>1	>1	>1	0	0	0
1	>1	>1	>1	0	0	0
3	>1	>1	>1	0	0	0
10	0.95	0	0.15	0	0	0
30	0	0	0	0	0	0
100	0	0	0	0	0	0

き裂が発生したものは，そのほとんどが深く試験片を貫通しているところから，耐 PWSCC 性をき裂の有無，すなわち下式(2-4)で評価した．以降のこの PWSCC 発生率を耐 PWSCC 性として定義する．

$$\text{PWSCC 発生率} = \text{PWSCC 発生数} / \text{サンプル数} \times 100 \quad \cdots (2-4)$$

その結果を図 2-7(a)，(b)に示す．図 2-7(a)は 600 合金，図 2-7(b)は SUS316 の結果である．600 合金は，鋭敏化熱処理時間 3 h までは耐 PWSCC 性が低く，鋭敏化熱処理 10 h 前後で大きく減少し，30h 以上で耐 PWSCC 性が高くなった．SUS316 ではいずれの鋭敏化条件においてもき裂は観察されず，耐 PWSCC 性は高い．この SUS316 に関する結果は従来の知見とも一致し，SUS316 は PWR1 次環境で優れた耐 PWSCC 性を示す．

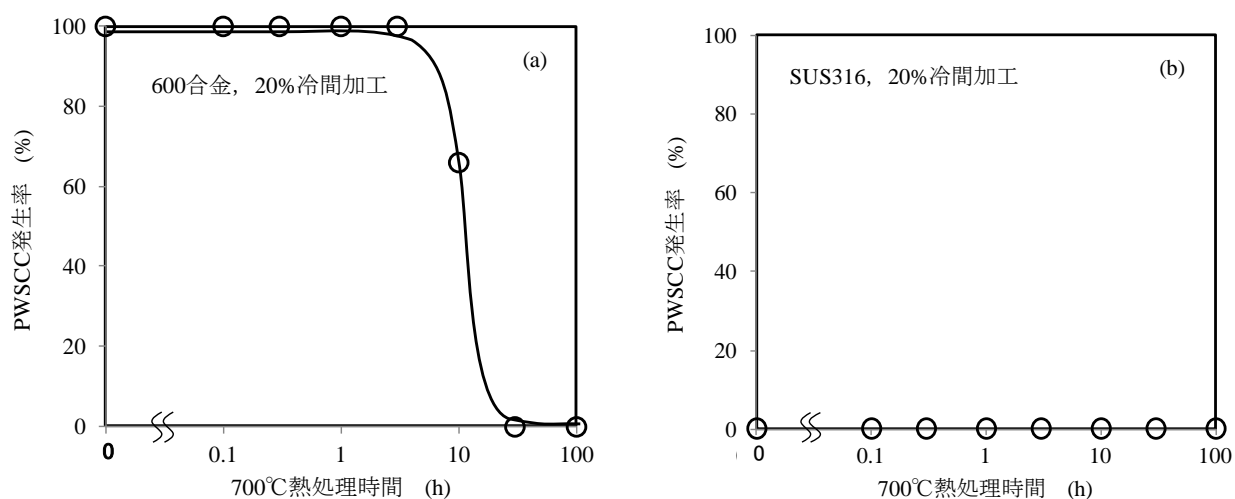


図 2-7 PWSCC 試験結果 ((a) 600 合金，(b) SUS316，20%冷間加工材)
(リバーズ U ベンド試験：360℃，PWR1 次冷却水模擬環境，1500 h)

2-3-2) 粒界腐食試験

粒界腐食試験の結果を図 2-8(a), (b)に, SCC 結果と合わせて示す. 図 2-8(a)は 600 合金の結果, 図 2-8(b)は SUS316 の結果である. 鋭敏化熱処理により粒界に Cr 炭化物が析出して粒界近傍の Cr 欠乏層が形成されている. この粒界腐食速度を粒界腐食試験で評価した結果, 600 合金では 700℃熱処理時間 3 h 付近で腐食速度が極大を示した. 一方 SUS316 では, 時間の増加とともに腐食速度が増加し, 熱処理時間 30 h 以上では, 腐食速度は大きく増加する傾向を示した. Ni 基合金は, オーステナイト系ステンレス鋼よりも炭素固溶限が小さく²⁸⁾, Cr の拡散性が高いため^{29,30)}, 600 合金では SUS316 に比べ炭化物が析出し易く, 粒界近傍の Cr 欠乏の回復が早くなったと考えられる.

粒界腐食試験の結果を PWSCC 試験の結果と比較すると, 600 合金では熱処理時間 3 h 付近までは, 粒界腐食速度が増加する一方で, 耐 PWSCC 性は低いままであった. 一方熱処理時間 3 h 以降は粒界腐食速度の低下とともに耐 PWSCC 性が向上した. この結果から, 粒界近傍における Cr 欠乏で決まる耐粒界腐食性と耐 PWSCC 性の熱処理温度依存性は傾向が一致せず, 見掛け上相関は見られなかったと考えられる. SUS316 では, 熱処理時間とともに粒界腐食性が増加するが, 耐 PWSCC 性は変化せず, 耐粒界腐食性と耐 PWSCC 性に相関は見られなかった.

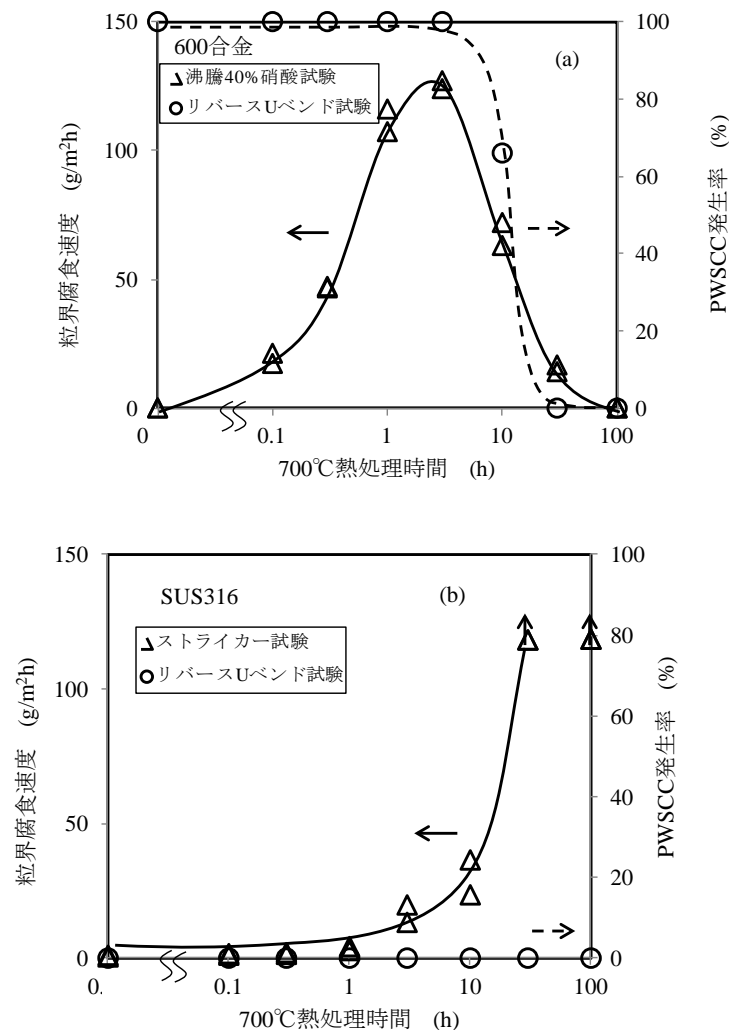


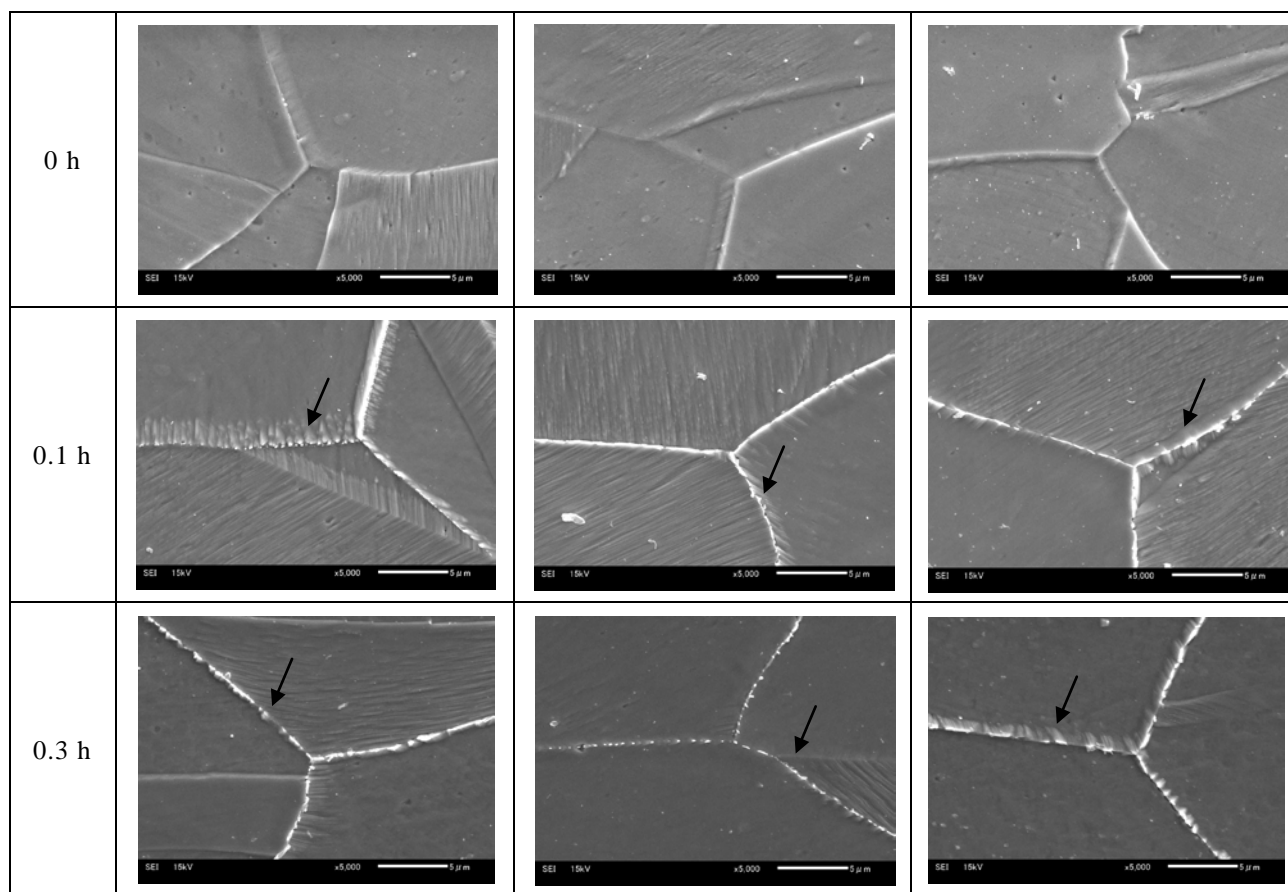
図 2-8 粒界腐食試験結果及び PWSCC 結果との関係

((a) 600 合金, (b) SUS316, 粒界腐食試験片: 熱処理まま, PWSCC 試験片: 20%冷間加工)

2-3-3) 粒界炭化物析出挙動

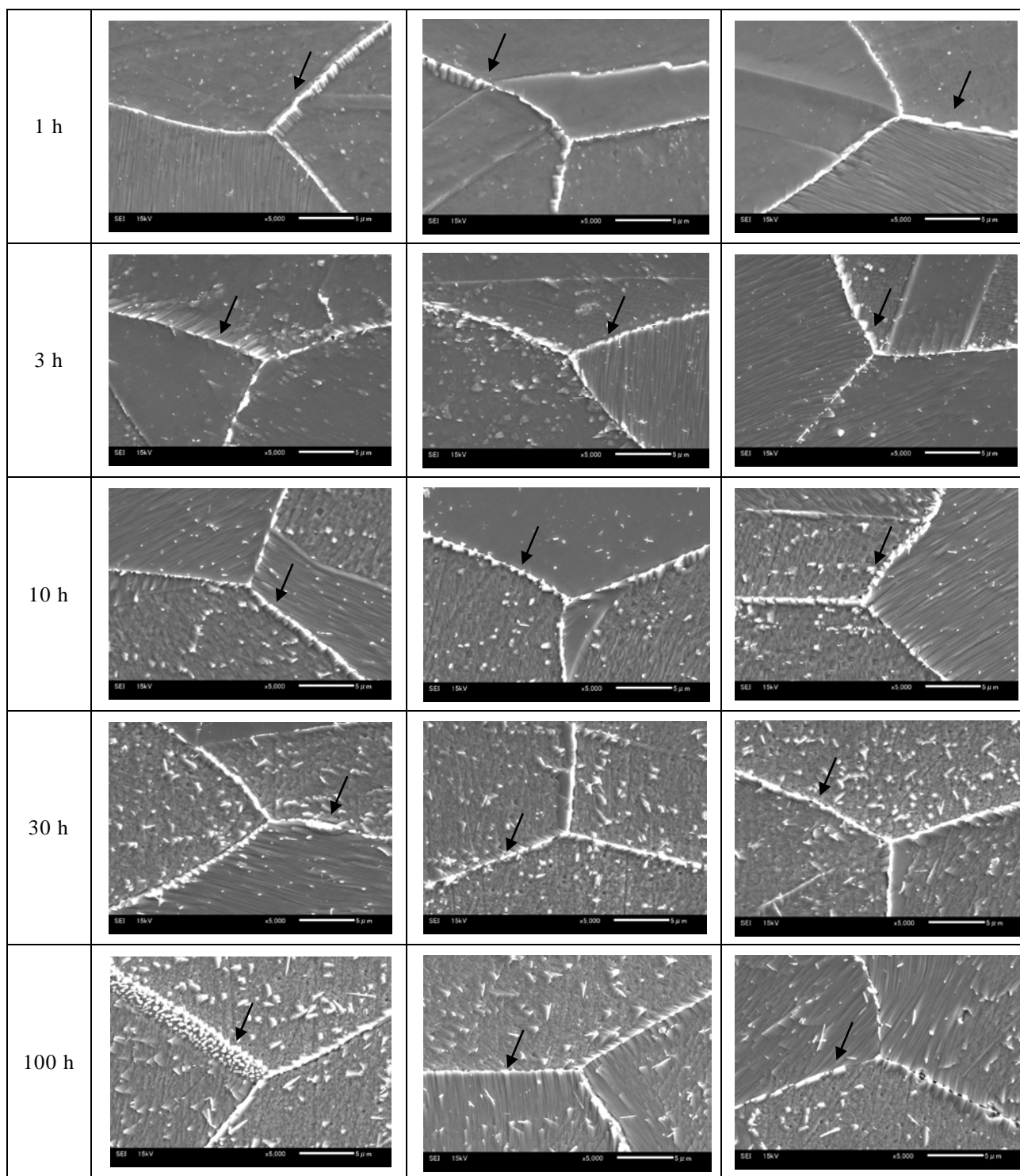
鋭敏化熱処理により粒界へ Cr 炭化物が析出し成長する。600 合金について、Cr 炭化物の析出挙動をブロムメタノール溶液によるエッチング後のマイクロ組織を SEM 観察することによって調べた結果を図 2-9 に示す。固溶化まま(0 h)では粒界析出物がほとんど認められないのに対して、700℃で鋭敏化熱処理を行うと、図中矢印で示したように白く映っている炭化物の析出が、粒界に観察された。さらに熱処理時間が 3 h 以上では粒界のみでなく、粒内にも析出物が観察された。

粒界 Cr 炭化物の析出挙動は次の様に推定される³¹⁻³⁴⁾。Cr 炭化物の生成は、炭素の拡散が非常に早いため Cr の拡散が律速となる。熱処理時間とともに、まず欠陥が多く、界面エネルギー増分が小さい粒界が核生成サイトになり粒界へ Cr 炭化物が析出する。その後 Cr の拡散が粒内に比べ粒界の方が早いため、Cr 炭化物は粒界に沿って成長する。さらに隣接する結晶粒の方位に整合して粒内からの Cr 拡散により Cr が供給されることで粒界の Cr 炭化物が成長し³³⁾、粒界での界面エネルギーを低下させるため炭化物は板状から粒状に成長していく³⁴⁾。



5 μm

図 2-9 (a) 600 合金の鋭敏化熱処理時間による粒界炭化物 SEM 観察結果(700℃×○ h)



5 μm

図 2-9(b) 600 合金の鋭敏化熱処理時間による粒界炭化物 SEM 観察結果(700°C × ○ h)

粒界炭化物の析出に及ぼす熱処理時間の影響を SCC 結果と併せて図 2-10(a), (b)に示す. 図 2-10(a)は式(2-2)を用いて計算した粒界 Cr 炭化物占有率の結果であり, 図 2-10(b)は式(2-3)を用いて計算した平均粒界 Cr 炭化物幅の結果である. 図 2-10(a)からわかるように粒界 Cr 炭化物占有率は熱処理時間 0.1 h でほぼ一定となる. このことから鋭敏化熱処理後比較的短時間で, 粒界に沿った Cr 拡散により, 粒界のほとんどが Cr 炭化物で占められると考えられる.

一方, 平均粒界 Cr 炭化物幅は, 熱処理時間 10 h 程度まで増加し, その後飽和していることから, 粒内からの Cr 拡散により Cr の供給により炭化物が成長することが示唆され, この結果は粒界腐食感受性と対応していると考えられる.

SCC 感受性との関係は, 粒界の Cr 炭化物占有長さ率との相関は見られなかった.

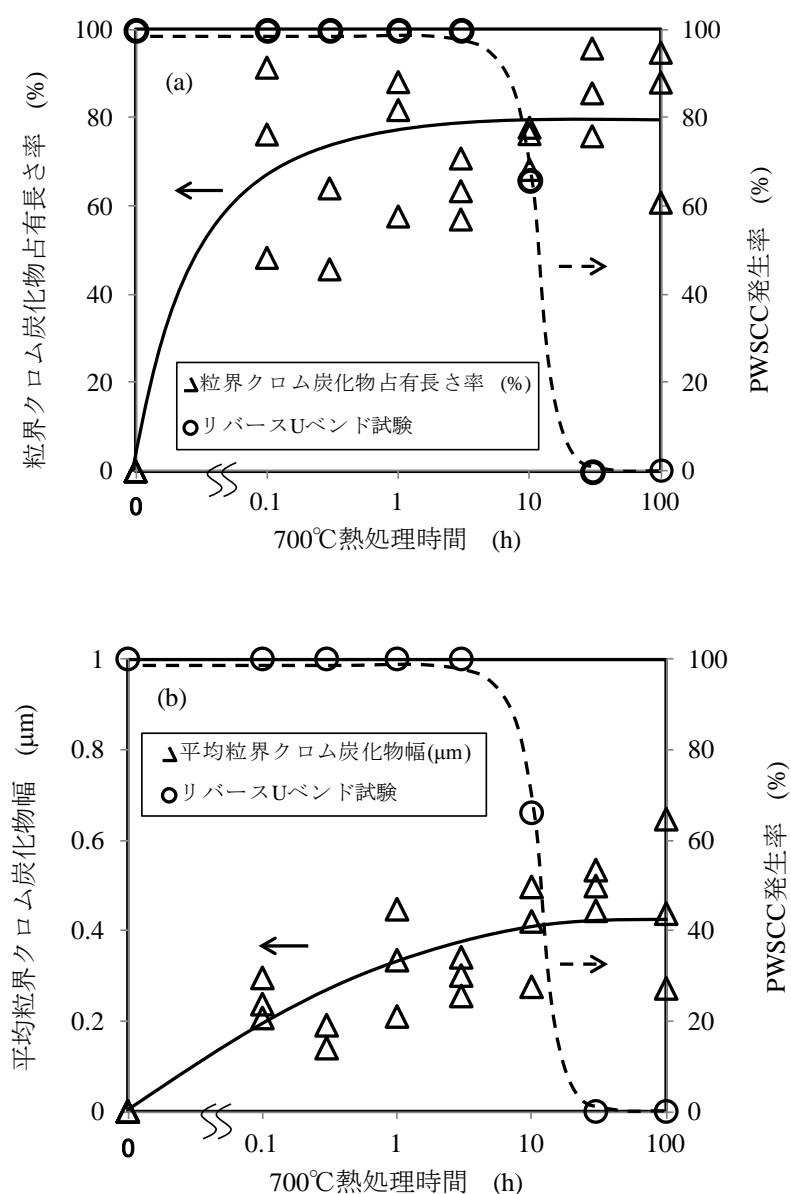


図 2-10 600 合金の鋭敏化熱処理による炭化物析出挙動及び PWSCC 結果との関係
(a) 粒界炭化物占有長さ率, (b) 平均粒界 Cr 炭化物幅)

2-4) 考察

2-4-1) SUS316 と 600 合金の比較

本章では、既存鋼のうち、Fe 基合金である SUS316 と、Ni 基合金である 600 合金について比較した。その結果、固溶化の状態では、SUS316 は 600 合金に比べ耐 PWSCC 性は高く、その差は明確であった。また、SUS316 は鋭敏化熱処理によっても PWSCC は発生せず、鋭敏化及び粒界炭化物析出に関わらず耐 PWSCC 性が高かった。この傾向は実炉において、600 合金に比べ、SUS316 の耐 PWSCC 性が高いという傾向とも一致するものである。

但し、最近の知見では SUS316 においても強加工を与えると SCC を起こすことが知られている²³⁾。Ni 基合金が Fe 基合金のステンレス鋼に比べて耐 PWSCC 性が低いことは、PWSCC の機構を考える上で Ni 量の影響があることを示唆している。この点に関しては第 3 章で考察する。

2-4-2) 耐 PWSCC 性に及ぼす熱処理の影響

本研究における 600 合金の試験結果から、粒界腐食速度、粒界炭化物占有長さ率および PWSCC 発生率の関係を図 2-11 に模式的に示す。

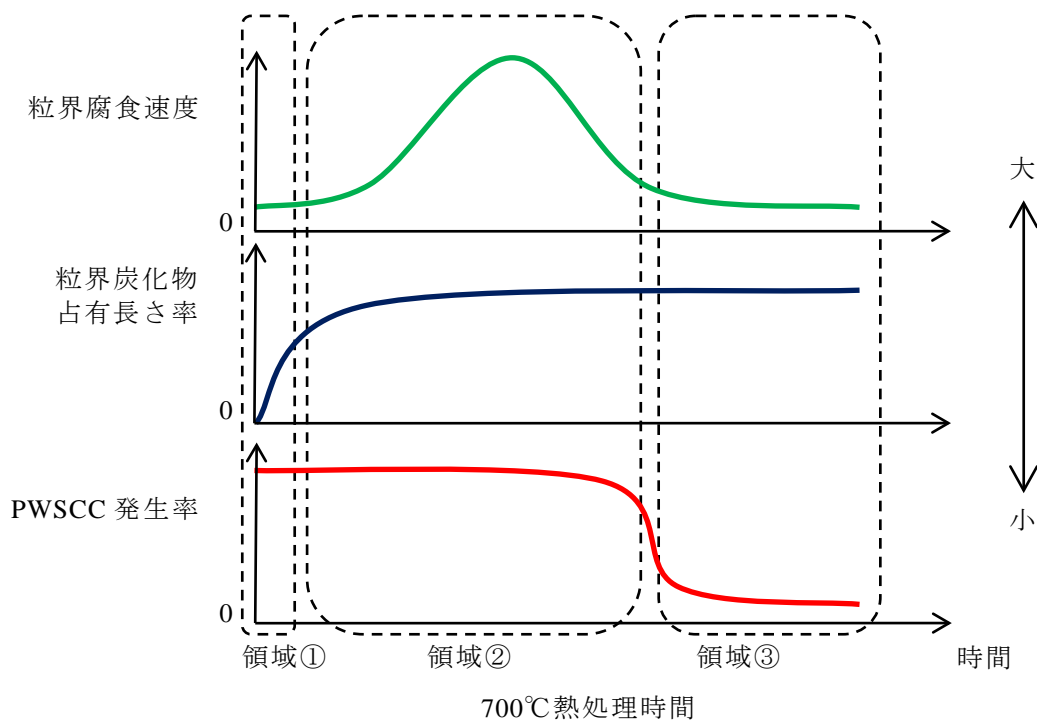


図 2-11 600 合金の粒界の各種特性および PWSCC 発生率と熱処理時間との関係の模式図

この結果より、耐 PWSCC 性に対する熱処理の影響は、下記 3 つの領域に区分して考えることができる。

領域①：固溶化熱処理状態として粒界炭化物が無く、Cr 欠乏層もない。

領域②：粒界に炭化物が析出し、同時に粒界近傍に Cr 欠乏層が存在する。

領域③：粒界に炭化物は析出しているが、粒界近傍の Cr 欠乏層は粒内からの Cr の拡散供給で消失している。

領域①の耐 PWSCC 性は極めて低い，他方粒界炭化物が析出しているが粒界近傍の Cr 欠乏層が消失している領域③では耐 PWSCC 性は著しく向上する．これは粒界に存在する炭化物による PWSCC 抑制効果と考えることができる．一方，炭化物は析出しているが Cr 欠乏層が存在する領域②では，耐 PWSCC 性は低いままである．これは炭化物の PWSCC 抑制効果以上に Cr 欠乏層が PWSCC を促進しているためと考えられ，この点については本節の後半で述べる．

ところで 600 合金の PWSCC メカニズムとしては，すべり溶解/酸化機構³⁵⁾，内部酸化機構¹³⁾，水素脆化機構²⁾などを用いて考察されている．すべり溶解/酸化機構ではひずみにより粒界すべりが起こり，保護皮膜の破壊または酸化が促進されて母材の腐食が進行すると考えられている．内部酸化機構は，粒界で Cr 優先酸化が起こり，SCC が促進されると考えられており，水素脆化機構は，環境中水素がカソード反応を促進すると考えられている．しかし PWSCC メカニズムとして現時点で一致した見解は示されていない．そこで，本研究で得られた耐 PWSCC 性に及ぼす粒界特性の影響を考察する目的で，メカニズムを推定するための評価を行った．

図 2-12 は PWSCC 試験後破面を破面と直交する断面方向から透過型電子顕微鏡（Transmission Electron Microscope : TEM）で観察して，エネルギー分散型 X 線（Energy Dispersive X-ray : EDX）でエネルギースペクトルを分析して元素の同定を行った結果である．図 2-12(b)に示すように炭化物内層側の母材で酸素が検出された．また，この箇所では図 2-12(c)に示した母材組成に比べ Cr 濃度が高く，Cr の酸化物が存在すると推定される．

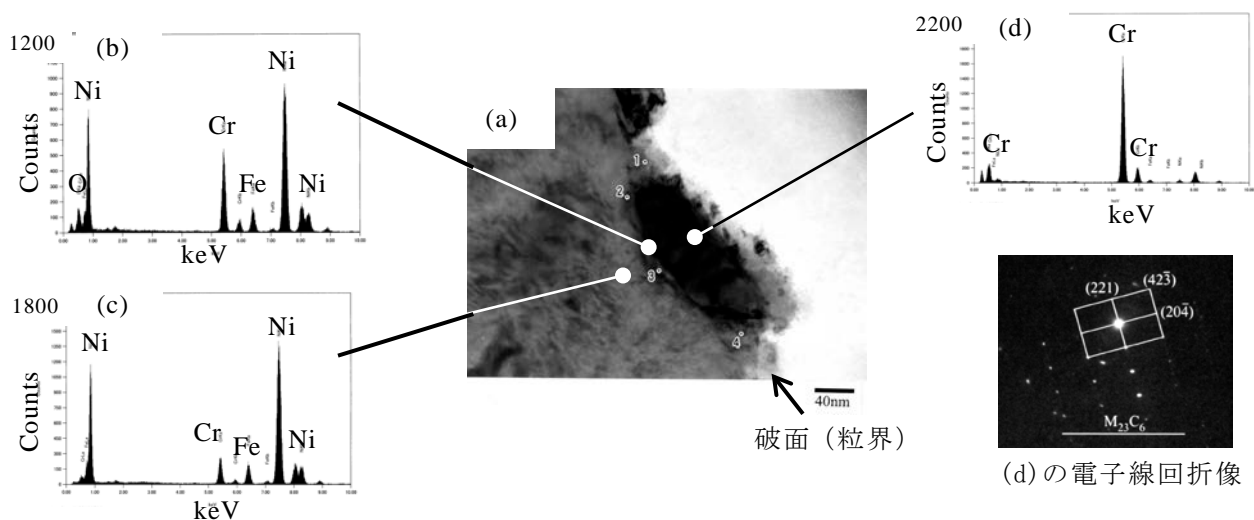


図 2-12 600 合金鋭敏化材(700℃×3 h)の PWSCC 試験後破面に直交した断面の TEM 解析

((a) 明視野像，(b) 析出物と母材の界面位置の EDX 分析結果，
(c) 母材位置の EDX 分析結果，(d) 析出物位置の EDX 分析結果)

さらに図 2-13 は 600 合金の固溶化処理材を用い，電解研磨した後に応力を付与せず，PWSCC 試験と同じ試験環境に 360℃で 1500 h 浸漬し，その後取出した試験片について，試験片の表面からの粒界に沿った酸化部分の深さ方向断面をイオンミリングにより切り出して，電子線マイクロアナライザー（Electron Probe MicroAnalyser : EPMA）で観察した結果である．二次電子と後方散乱電子による形状

観察の(a), (b)と、特性 X 線による各元素分布を(c)~(j)に示す。この断面 EPMA 観察の結果、図中に示した粒界で Cr と酸素が濃化し、この Cr と酸素が濃化した先端で Cr が欠乏している現象が見られた。これらは内部酸化をサポートする結果である。

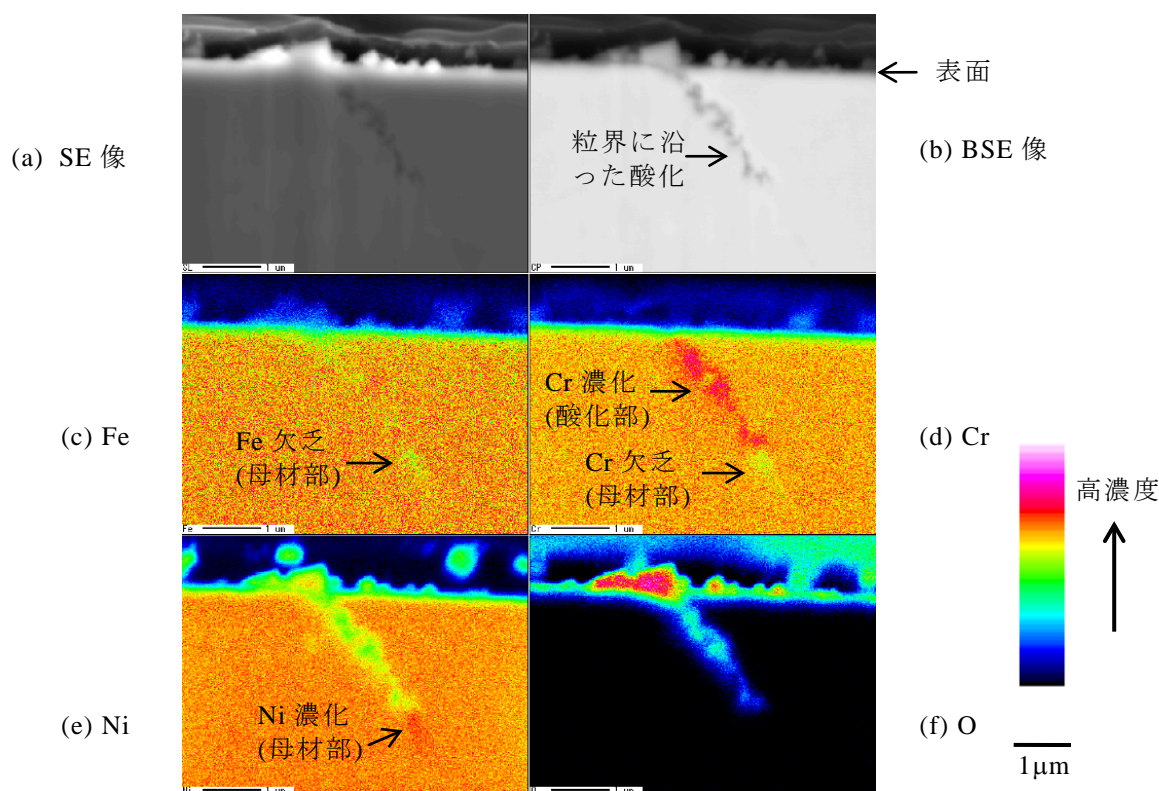


図 2-13 PWR1 次冷却水模擬環境での浸漬試験後断面 EPMA(600 合金固溶化まま)

((a) 二次電子(SE)像, (b) 後方散乱電子(BSE)像, (c) Fe, (d) Cr, (e) Ni, (f) O)

図 2-12(b)で PWSCC 試験後破面の粒界 Cr 炭化物直下の母材で Cr が酸化していることと、図 2-13(d)で高温水浸漬試験後粒界腐食部にて Cr が酸化され、粒界腐食部の先にある母材で Cr が欠乏している結果が得られたことから、PWSCC 機構として内部酸化説の立場から、図 2-11 の耐 PWSCC 性と Cr 欠乏層、粒界 Cr 炭化物の関係を考察する。

内部酸化説による SCC は、酸素が粒界を拡散して内部酸化を起こし、生成した酸化物が脆性的な破壊によりき裂が起る現象と考えられている。図 2-11 の領域①に比べ領域③の耐 PWSCC 性が極めて高いのは、粒界 Cr 炭化物の存在によって酸素の表面からの拡散パスが長くなる、あるいは粒界 Cr 炭化物が粒界を挟む母材の片方と交互に整合析出していると、さらに酸素の拡散が抑制されることが想定される。このために内部酸化が抑制され、耐 PWSCC 性が向上したと考えられる。但し Bruemmer ら⁴⁾によると、粒界 Cr 炭化物は、SCC のき裂先端の応力を緩和させる効果を持つと言われており、粒界 Cr 炭化物の SCC 抑制作用については明確ではない。

一方、粒界 Cr 炭化物が存在しても Cr 欠乏層がある領域②で耐 PWSCC 性が低いのは、Cr 濃度の低い Cr 欠乏層での内部酸化速度が速くなるためと思われる。これは、1000℃という高温の結果ではあるが、Ni は Fe, Cr に比べ酸素の固溶度及び拡散係数が大きく、Ni-Cr 合金の酸化速度係数は Cr 量が 15% 以下で大きく増加する³⁶⁾ことから推定できる。

2-5) 結論

PWR1 次冷却水模擬環境中で、600 合金並びに SUS316 を 700℃での保持時間を変化させ粒界鋭敏化度を変えた材料を用い、20%冷間加工後リバース U ベンドに加工して耐 PWSCC 性を調べた。さらに内部酸化説の立場から、耐 PWSCC 性に及ぼす粒界炭化物並びに Cr 欠乏層の作用機構を考察した。得られた結果は以下の通りである。

- (1) 固溶化処理材で比較すると、600 合金に比べ SUS316 の耐 PWSCC 性は極めて高い。また SUS316 は鋭敏化処理されても SCC を生じなかった。
- (2) 600 合金の固溶化処理材の耐 PWSCC 性は低いが、鋭敏化熱処理時間を長くし、粒界に Cr 炭化物が析出し、その近傍で初期の Cr 欠乏層が消失した状態では極めて高い耐 PWSCC 性を示す。
- (3) 600 合金は粒界に Cr 炭化物が析出していてもその近傍に Cr 欠乏層がある場合、耐 PWSCC 性は低いままである。
- (4) 600 合金の耐 PWSCC 性に対する粒界炭化物及び Cr 欠乏層の作用は、粒界での腐食先端部の内部酸化進行に対する抑制あるいは促進の効果として説明が可能であることを明らかにした。

2-6) 参考文献

- 1) H. Coriou, L. Grall, C. Mahieu, M. Pelas, "Sensitivity to Stress Corrosion and Intergranular Attack of High-Nickel Austenitic Alloys", *Corrosion*, Vol. 22, p. 280-290, October 1966.
- 2) N. Totsuka, E. Lunarska, G. Cragolino, Z. Szklarska-Smialowska, "Effect of Hydrogen on the Intergranular Stress Corrosion Cracking of Alloy 600 in High Temperature Aqueous Environments", *Corrosion*, Vol. 43, No. 8, p. 505-514, August 1987.
- 3) G. Economy, R. J. Jacko, F. W. Pement, "IGSCC Behavior of Alloy 600 Steam Generator Tubing in Water or Steam Tests Above 360 C", *Corrosion*, Vol. 43, No. 12, p. 727-734, December 1987.
- 4) S. M. Brummer, L. A. Charlot, C. H. Henager, Jr., "Microstructure and Microdeformation Effects on IGSCC of Alloy 600 Steam Generator Tubing", *Corrosion*, Vol. 44, No. 11, p. 782-788, November 1988.
- 5) P. M. Scott, "Environmental Assisted Cracking in Alloy 600 Components in PWR Primary Water", *Advanced in Fracture Resistance and Structural Integrity*, p. 441-449, 1994.
- 6) T. Cassagne, B. Fleury, F. Vaillant, O. de Bouvier, P. Combrade, "An Update on the Influence of Hydrogen on the PWSCC of Nickel Base Alloys in High Temperature Water", *Proceedings of 8th International Symposium of Environmental Degradation Materials in Nuclear Power Systems Water Reactors*, Vol. 1, p. 307-315, 1997.
- 7) R. W. Staehle, Z. Fang, "Comments on a Proposed Mechanism of Internal Oxidation for Alloy 600 as Applied to Low Potential SCC", *Proceedings of 9th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors*, p. 69-77, 1999.
- 8) R. W. Staehle, J. A. Gorman, "Quantitative Assessment of Submodes of Stress Corrosion Cracking on the Secondary Side of Steam Generator Tubing in Pressurized Water Reactors: Part 3", *Corrosion*, Vol. 60, No. 2, p. 115-180, 2004.
- 9) D. Alley, D. Dunn, "Current NRC Perspectives Concerning Primary Water Stress Corrosion Cracking", *Proceedings of 15th International Conference on Environmental Degradation in Nuclear Water Reactors*, p. 14-27, 2011.
- 10) G. P. Airey, "Optimization of Metallurgical Variables to Improve Corrosion Resistance of Inconel Alloy 600", EPRI Report NP-3051, 1983.
- 11) J. L. Hertzberg, K. Lian, G. S. Was, "The effect of Carbon Distribution on the IGSCC Behavior of Controlled Purity Ni-16Cr-9Fe and Commercial Alloy 600 in 360°C Primary Water", *Proceedings of 8th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors*, Vol. 1, p. 257-265, 1997.
- 12) W-K. Lai, Z. Szklarska-Smialowska, "Effect of Heat Treatment on the Behavior of Alloy 600 in Lithiated Water Containing Dissolved Hydrogen at 25 to 350°C", *Corrosion*, Vol. 47, No. 1, p. 40-47, January 1991.
- 13) P. M. Scott, P. Combrade, "On the Mechanism of Stress Corrosion Crack Initiation and Growth in Alloy 600 Exposed to PWR Primary Water", *Proceedings of 11th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Systems*, p. 29-35, 2003.
- 14) T. Yonezawa, N. Sasaguri, K. Onimura, "Effects of Metallurgical Factors on Stress Corrosion Cracking of Ni-base Alloys in High Temperature Water," *Proceedings of JAIF International Conference on Water*

Chemistry in Nuclear Power Plants, Volume 2, p. 490-495, 1988.

- 15) J. L. Hertzberg, G. S. Was, "Isolation of Carbon and Grain Boundary Carbide Effects on the Creep and Intergranular Stress Corrosion Cracking Behavior of Ni-16Cr-9Fe-xC Alloys in 360 °C Primary Water", *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 29A, p. 1035-1046, 1998.
- 16) M. Sennour, P. Laghoutaris, C. Guerre, R. Molins, "Advanced TEM Characterization of Stress Corrosion Cracking of Alloy 600 in Pressurized Water Reactor Primary Water Environment", *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 393, p. 254-266, 2009.
- 17) J. P. Foster, W. H. Bamford, R. S. Pathania, "Initial Results of Alloy 600 Crack Growth Rate Testing in a PWR Environment", *Proceedings of 7th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors*, p. 25-39, 1995.
- 18) K. Norring, J. Engstrom, P. Norberg, "Intergranular Stress Corrosion Cracking in Steam Generator Tubing, Testing of Alloy 690 and Alloy 600 Tubes", *Proceedings of 3rd International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors*, p. 587-593, 1988.
- 19) D. Van Rooyan, "Review of the Stress Corrosion Cracking of Inconel 600", *Corrosion*, Vol. 31, No. 9, p. 327-337, September 1975.
- 20) 梶村治彦, 神崎学, 花崎暁子, "Ni 基合金の脱気高温水 SCC 機構の検討(2) -Cr 欠乏層と SCC 感受性-", *腐食防食'95*, C-110, p. 287-290, 1995.
- 21) J. Congleton, B. Hemsworth, R. N. Parkins, P. M. Singh, "Effects of Heat Treatments on the Stress Corrosion Cracking of Alloy 600 in High Temperature Waters", *Nuclear Engineering and Design*, Vol. 132, No. 2, p. 119-132, 1991.
- 22) P. L. Andresen, "Stress Corrosion Cracking (SCC) of Austenitic Stainless Steels in High Temperature Light Water Reactor (LWR) Environments", *Understanding and mitigating ageing in nuclear power plants : Materials and operational aspects of plant life management*, Woodhead, p. 236-307, 2010.
- 23) T. Couvant, P. Moulart, L. Legras, P. Bordes, J. Capelle, Y. Rouillon, T. Balon, "PWSCC of Austenitic Stainless Steels of Heaters of Pressurizers", *Fontevraud 6*, p. 67-78, 2006.
- 24) D. Feron, E. Herms, B. Tanguy, "Behavior of Stainless Steels in Pressurized Water Reactor Primary Circuits", *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 427, p. 364-377, 2012.
- 25) K. Arioka, T. Yamada, T. Terachi, G. Chiba, "Influence of Carbide Precipitation and Rolling Direction on Intergranular Stress Corrosion Cracking of Austenitic Stainless Steels in Hydrogenated High-Temperature Water", *Corrosion*, Vol. 62, No. 7, p. 568-575, July 2006.
- 26) T. Yamada, T. Terachi, K. Arioka, "Effect of Grain Boundary Carbide on IGSCC growth of Austenitic Stainless Steels in High-Temperature Pure Water", *Corrosion*, Paper No. 08596, 2008.
- 27) ISO 7539-10, "Corrosion of Metals and Alloys -Stress Corrosion Testing- Part 10: Reverse U-Bend Method", International Organization for Standardization, 2013.
- 28) M. Kowaka, H. Nagano, T. Kudo, Y. Okada, M. Yagi, O. Takaba, T. Yonezawa, K. Arioka, "Effect of heat Treatment on the Susceptibility to Stress Corrosion Cracking of Alloy 600", *Nuclear Technology*, Vol. 55, p. 394-404, Nov. 1981.
- 29) D. D. Pruthi, M. S. Anand, R. P. Agarwala, "Diffusion of Chromium in Inconel-600", *Journal of Nuclear*

Material, Vol. 64, p. 206-210, 1977.

- 30) A. F. Smith, "The Diffusion of Chromium in Type 316 Stainless Steel", *Metal Science*, Vol. 9, p. 375-378, 1975.
- 31) G. S. Was, H. H. Tischner, R. M. Latanision, "The Influence of Thermal Treatment on the Chemistry and Structure of Grain Boundaries in Inconel 600", *Metallurgical Transactions A*, Vol. 12A, p. 1397-1408, August 1981.
- 32) 新井宏, "オーステナイト系ステンレス鋼における炭化物および Cr 欠乏層の形成に関する理論的検討", *鉄と鋼*, 第 56 年, 第 1 号, p. 44-54, 1970.
- 33) 山中和夫, "Ni 基合金における Cr 炭化物析出のキャラクタリゼーションと耐 IGSCC 性向上への役割", *鉄と鋼*, Vol. 79, No. 9, p. 1022-1031, 1993.
- 34) J. J. Kai, C. H. Tsai, T. A. Huang, M. N. Liu, "The Effects of Heat Treatment on the Sensitization and SCC Behavior of INCONEL 600 Alloy", *Metallurgical Transactions A*, Vol. 20A, p. 1077-1088, June 1989.
- 35) S. A. Attanasio, J. S. Fish, W. W. Wilkening, P. M. Rosecrans, D. S. Morton, G. S. Was, Y. Yi, "Measurement of the Fundamental Parameters for the Film-Rupture/Oxidation Mechanism - The Effect of Chromium", *Proceedings of 9th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors*, p. 49-56, 1999.
- 36) G. C. Wood, I. G. Wright, T. Hodgkiess, D. P. Whittle, "A Comparison of the Oxidation of Fe-Cr, Ni-Cr and Co-Cr Alloys in Oxygen and Water Vapour", *Werkstoffe und Korrosion*, Vol. 21, p. 900-910, 1970.

第 3 章

耐 *PW*SCC 性に及ぼす成分の影響

3-1) はじめに

第2章では SUS316 と 600 合金の熱処理変化材を用いて、耐 PWSCC 性におよぼす Cr 欠乏と粒界炭化物の影響について整理し、内部酸化機構を用いて説明した。その中で、耐 PWSCC 性は Ni 基合金である 600 合金で低く、Fe 基合金である SUS316 では高い結果であった。Fe 基合金に比べ Ni 基合金の耐 PWSCC 性が低くなる現象は、従来から知られている。また 600 合金から Cr 量を増加させて、Ni 量を低下させた 690 合金にすること¹⁻³⁾で耐 PWSCC 性が向上することが知られている。ただし耐 PWSCC 性の高い SUS316⁴⁻⁶⁾ や 690 合金⁷⁻⁹⁾においても、最近では強く冷間加工されると耐 PWSCC 性が低下することが知られ、研究が多く行われている。このように、耐 PWSCC 性に対してはステンレス鋼や Ni 基合金の主成分である Fe, Ni, Cr が影響することが知られているが、その機構については十分明らかになっていない。

耐 PWSCC 性に及ぼす成分の影響に関しては、Ni 基合金における Cr の影響について、米澤ら¹⁰⁾や梶村ら¹¹⁾の知見がある。米澤ら¹⁰⁾は、Cr 量を 2 から 20% で変化させた Ni 基合金(10% Fe)の耐 SCC 試験を定荷重試験で調べた結果を報告している。それによると Cr 量の増加により耐 PWSCC 性は向上し、一方 Ni 量を 73 から 88% で変化させた Ni 基合金(5% Cr)では、Ni は耐 PWSCC 性に大きな違いを生じていなかった。また、2Cr-10Fe-Ni 合金でも粒界 SCC が起こることから PWSCC は鋭敏化と無関係としている。梶村ら¹¹⁾は、Cr 量を 0 から 30% で変化させた Ni 基合金(10% Fe)を作製して、予歪リバーソ U ベンド試験を行った結果を報告している。それによると Cr 量が 20% 以上で耐 SCC 性が高くなり、Cr は耐食性向上に有効な元素であるとしている。

Delabrouille ら¹²⁾は、PWR1 次冷却水模擬環境で生成する Ni 基合金の腐食生成皮膜の形成に及ぼす Cr の影響を報告している。彼らは Cr 量を 5 から 30% で変化させた Ni 基合金について浸漬試験後に走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope : SEM), TEM 及び二次イオン質量分析法 (Secondary Ion Mass Spectroscopy : SIMS) を用いて調べている。その結果、Cr 量の増加とともに、酸化皮膜中の Cr 量が増加し、膜厚が薄くなり、さらに応力を付与すると、膜厚が増加し、皮膜中の Cr 量が減少することを示した。一方 Terachi ら¹³⁾は、Fe 基合金であるオーステナイトステンレス鋼について、表面の腐食生成物に及ぼす Cr の影響を報告している。それによると、皮膜は外層の Fe 主体のスピネル酸化物と内層の Cr リッチスピネル酸化物から成り、Cr 量の増加により腐食が抑止され、皮膜中の Cr 量が増加するとしている。

最近では Arioka ら¹⁴⁾が、PWR1 次冷却水環境冷却水模擬環境中での SCC き裂進展速度に及ぼす Ni と Cr 量の影響について報告している。それによると、温度 340 と 360℃ で SCC き裂進展速度は Ni 量が 10 から 25% に増加すると減少し、50 から 75% に増加すると増加する。一方 290, 320℃ では Ni 量依存性がなくなるとしている。また Cr 量の影響については、320℃ では Cr 量増加による有効性が見られるが、360℃ では Cr 量増加による有効性は見られないことを報告している。

以上のように Cr と Ni の影響に関してはいくつかの知見があるが、そのメカニズムについては、必ずしも明確でない。そこで本章では、耐 PWSCC 性に及ぼす Cr と Ni の影響を明らかにすることを目的とした。具体的には Fe 基から Ni 基にわたる広い組成範囲のモデル合金を用いて系統的に調べ、これら元素の役割を考察する。

3-2) 実験方法

3-2-1) 供試材

表 3-1 に示す化学組成の Ni-Cr-Fe 材をラボ溶解で作製した．化学組成では Fe 濃度はバランスで表中には示していない．熱間鍛造と熱間圧延を行い，中間焼鈍を行って厚さ 12 mm の板材を作製し，冷間圧延で厚さ 6 mm にした後に 1100℃で 10 分保持後に水冷して固溶化熱処理を行い供試材とした．各供試材の 360℃における引張試験で測定した機械特性を表 3-1 に併せて示す．

表 3-1 供試材の化学組成(mass%)及び強度

材料番号	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	強度(360℃)		
								耐力 (MPa)	引張強さ (MPa)	伸び (%)
P1	0.03	0.28	0.30	0.012	0.001	10.1	15.2	107	378	34
P2	0.03	0.31	0.30	0.010	<0.001	19.9	15.2	115	384	36
P3	0.03	0.33	0.30	0.011	<0.001	30.2	15.3	119	396	36
P4	0.03	0.32	0.30	0.010	<0.001	50.0	15.2	124	440	46
P5	0.03	0.29	0.31	0.008	<0.001	74.8	<0.01	111	460	59
P6	0.03	0.30	0.30	0.009	<0.001	74.9	5.0	126	478	52
P7	0.03	0.31	0.30	0.009	<0.001	75.0	10.0	117	489	57
P8	0.03	0.34	0.31	0.010	0.001	75.2	20.0	144	514	60
P9	0.03	0.28	0.29	0.012	<0.001	15.5	10.2	106	377	42
P10	0.03	0.30	0.30	0.009	<0.001	20.4	5.1	102	368	40
600 合金	0.03	0.27	0.29	0.010	0.001	72.9	16.2	238	571	52

3-2-2) PWSCC 試験

PWSCC 試験には第 2 章と同じリバーズ U ベンド試験¹⁵⁾を用いた．試験片は固溶化熱処理後，表面を片側約 1 mm 研削して酸化スケールを除去した後，20%冷間圧延した．さらに板厚を研磨により 1.2 mm にして RUB 試験片に加工した．SCC 試験も前章と同じくオートクレーブ内張り 690 合金製，容量 24 リットルの循環式オートクレーブを用いて行った．主な試験条件を表 3-2 に示す．試験温度は SCC を加速する目的で 360℃とした．試験溶液は PWR1 次冷却模擬水の代表的な組成として 500 ppm B+2 ppm Li で行った．溶存酸素は，溶液調整槽を高純度アルゴンガスでバブリング脱気して<5 ppb に制御した．溶存水素は，脱気した後に溶液調整槽へ高純度水素ガスを 0.07 MPa で加圧して注入し，30 cc H₂/kg H₂O(STP)相当で行った．溶液の流量は 10 リットル/分，試験時間は 1500 h，サンプル数(N)は 3 とした．試験後サンプルをオートクレーブから取出し，曲げ頂部を光学顕微鏡（×50）で観察して，き裂の有無を確認した．き裂が観察されたものについては，試験片頂部を試験片長手方向と垂直に切断し，試験片長手の縦断面から組織観察を行い，更に詳細な観察を行った．

表 3-2 PWSCC 試験条件

	試験条件
温度	360℃
溶液	500 ppm B + 2 ppm Li
溶存酸素濃度	<5 ppb
溶存水素濃度	30 cc/kg H ₂ O(STP)
試験時間	1500 h

3-2-3) PWSCC 試験後皮膜解析

化学組成が大きく異なるサンプルでは腐食生成物の皮膜が異なることが予想される．そこで，SCC と腐食挙動との関連性を調べる目的で，SCC 試験後のサンプル表面の腐食生成物を調べた．SCC 試験後サンプルについて，リバース U ベンド試験片の曲げ部に対してひずみの影響が小さいと考えられる，つかみ部の弧状内面側の表面腐食生成物を X 線光電子分光法 (X-ray Photoelectron Spectroscopy : XPS) で解析した．XPS では，単なる元素分布ではなく化合物としての金属酸化物の分布を測定できる．試験装置は，アルバック・ファイ社製 Quantera SXM を用いた．X 線源は mono-Al K α (エネルギー 1486.6 eV) を用いて分析領域サイズは約 200 μm ϕ (X 線径) で行った．また深さ方向の元素分布を調べる目的で，4 kV の Ar で 1 mm 角の領域を速度 59.6 nm/min (SiO₂ 換算) でスパッタしながらの元素分布を測定した．

3-2-4) 高温水浸漬試験

第 2 章で，600 合金の表面を電解研磨^{16,17)}した試験片を高温水へ浸漬試験した結果，腐食した粒界先端で粒界酸化が起こり，耐粒界酸化性と耐 PWSCC 性との関連性が示唆された．そこで成分変化材について同様に高温水浸漬試験を行い，この耐粒界酸化性と耐 PWSCC 性との関連性を調べた．表 3-1 に示す組成のサンプルを厚さ 4 mm，幅 10 mm，長さ 20 mm の板状に切出し，PWR1 次冷却水を模擬した高温水に浸漬して腐食された粒界先端部での耐粒界酸化性を調べた．板材試験片の表面加工層を除去する目的で，片面のみ電解研磨を行った．電解研磨は，硫酸と 20% メタノールと 70% エタノールを含む溶液に浸漬して電流密度 0.5 V/cm² で約 3 分間行った．高温水浸漬試験は表 3-2 に示す SCC 試験と同じ条件で行った．試験後の粒界腐食はイオンミリングで粒界を含んだ表面近傍から数 μm の深さまで断面を切出した後，電界放射型走査電子顕微鏡 (Field Emission Scanning Electron Microscope : FE-SEM) で粒界を観察した．イオンミリングでは約 0.8 mm 長さの断面領域を作成し，その領域にある粒界をすべて観察した．

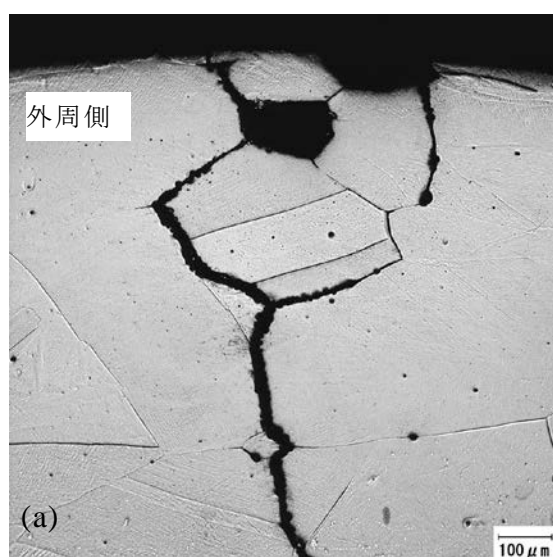
3-3) 結果

3-3-1) PWSCC 試験

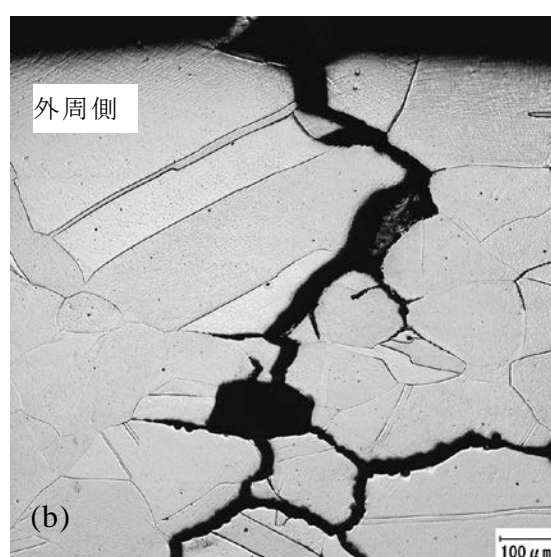
PWSCC 試験後に曲げ頂部をサンプル長手方向に対して垂直方向に切り出し，サンプルの縦断面方向から，得られた粒界に沿った腐食領域 (き裂) の深さを SEM で測定した結果を表 3-3 に示す．き裂深さは，サンプル外面側から反対面に到達する程の深いものが観察されたサンプルもあり，き裂深さが 1 mm よりも深いものの最大き裂深さは >1 mm とした．表中試料番号 P5，P6，P7，600 合金で示した Ni 量 70% 以上の高 Ni かつ Cr 量 17% 以下の低 Cr の材料でき裂が発生し，その深さは 1 mm を超えていた．一方，Ni 量 50% 以下の低 Ni 又は Cr 量 20% 以上の高 Cr の材料ではき裂が観察されず，耐 SCC は高い結果となった．き裂の発生したサンプルの断面観察結果を図 3-1 に示す．き裂はいずれも粒界を進展していた．

表 3-3 PWSCC 結果（リバース U ベンド試験：360℃，PWR1 次模擬水，1500h）

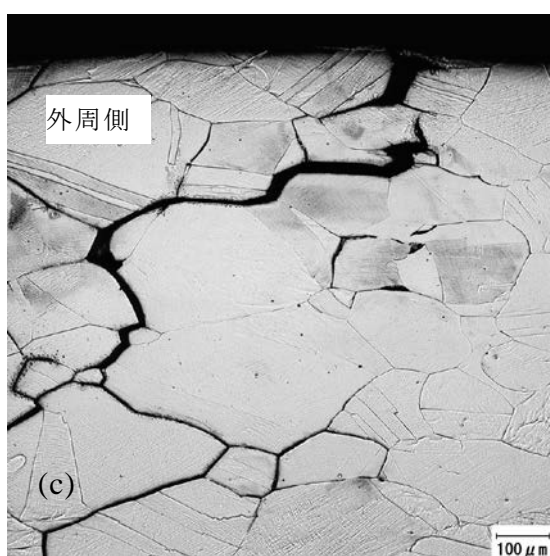
試料番号	母材の主成分 (mass%)		最大き裂深さ (mm)		
	Ni	Cr			
P1	10.1	15.2	0	0	0
P2	19.9	15.2	0	0	0
P3	30.2	15.3	0	0	0
P4	50.0	15.2	0	0	0
P5	74.8	<0.01	>1	>1	>1
P6	74.9	5.0	>1	>1	>1
P7	75.0	10.0	>1	>1	>1
P8	75.2	20.0	0	0	0
P9	15.5	10.2	0	0	0
P10	20.4	5.1	0	0	0
600 合金	72.9	16.2	>1	>1	>1



74.8Ni-Fe bal. (P5)



74.9Ni-5.0Cr-Fe bal. (P6)



75.0Ni-10.0Cr-Fe bal. (P7)

図 3-1 PWSCC 試験後サンプル断面の光学顕微鏡観察結果（リバース U ベンド試験(360℃，PWR1 次模擬水，1500h)，(a) 74.8Ni-Fe bal. (P5)，(b) 74.9Ni-5.0Cr-Fe bal. (P6)，(c) 75.0Ni-10.0Cr-Fe bal. (P7))

PWSCC 発生率を耐 PWSCC 性としてその評価は、第 2 章と同様に、き裂発生率を試験に供したサンプル数に対するき裂発生サンプル数の割合として、下式(3-1)で評価した。

$$\text{PWSCC 発生率} = \text{PWSCC 発生数} / \text{サンプル数} \times 100 \quad \cdots (3-1)$$

耐 PWSCC 性をき裂発生率で定義して、耐 PWSCC 性に及ぼす Cr と Ni の影響を整理した結果を図 3-2 に示す。図 3-2(a)より、600 合金組成をベースに考えると、Ni 量が約 75%では Cr 量を 20%以上にすると耐 PWSCC 性が向上することから、Cr は耐 PWSCC 性を向上させるのに有効な元素と考えられる。同様に図 3-2(b)に示すように Cr 量が約 15%では、Ni 量を 73%以上にすると SCC 感受性が増加する。このことから Ni は耐 PWSCC 性を低下させる元素と考えられる。また、今回 Ni 量が約 75%では、SCC は Cr 量が 17%以下で発生し、<0.01%においても発生した。

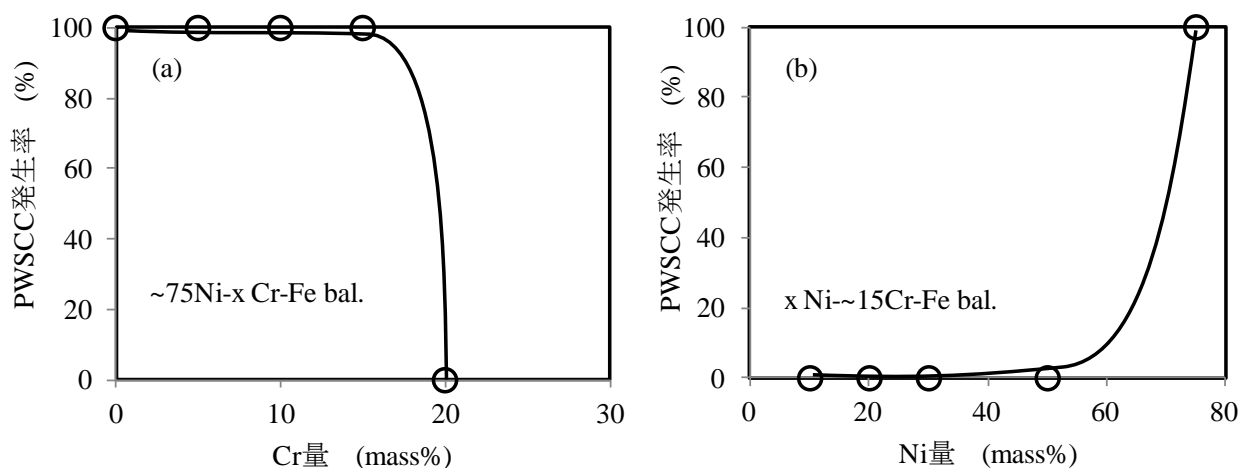


図 3-2 耐 PWSCC 性に及ぼす Cr, Ni 量の影響

(リバーシ U ベンド試験：360℃，PWR1 次模擬水，1500h，

(a) 約 75%Ni 含有合金における Cr の影響，(b) 約 15%Cr 含有合金における Ni の影響，

PWSCC 発生率=PWSCC 発生サンプル数/全サンプル数×100)

3-3-2) PWSCC 試験後皮膜解析

XPS で SCC 試験後の試験片表面における O と Cr, Ni, Fe 酸化物の深さ方向分布を調べた結果を以下に述べる．ここで Cr, Ni, Fe はエネルギー状態からイオンすなわち酸化物になっていると考えられるものを区別しその分布を調べた．

Ni 量を約 75%として、Cr 量を 0, 16, 20%と変えたサンプルを使って Cr 量の影響を調べた結果を図 3-3 に示す．Cr 量<0.01% (図 3-3(a)) では、Ni が主体の酸化物から成り、Cr 量を 16% (図 3-3(b)) にすると Ni の酸化物は減少し、Cr の酸化物が形成され、Cr の酸化物は深さ 2 μm 程度まで侵入している．さらに Cr 量を 20%に増加させる (図 3-3(c)) と、表面は Cr 主体の酸化物となり、酸化物の厚さは著しく減少している．腐食反応により生成する酸化物が薄くなることは耐食性が向上していることを示唆している．

同様に Cr 量を約 15%として、Ni 量を 10, 50, 73%に変化させて Ni 量の影響を調べた結果を図 3-4 に示す．Ni 量 10% (図 3-4(a)) では表層の Fe 主体内層の Cr が濃化した腐食生成皮膜が形成されている．Ni 量が 50% (図 3-4(b)) になると Cr の濃度が低下して、Cr 酸化物が Fe や Ni 酸化物よりも深くまで侵入している．さらに Ni 量を 73%まで増加させる (図 3-4(c)) と Cr 酸化物の内部への侵入が顕著になった．

元素の深さ方向分布が真のプロファイルに対して、表面粗さの影響等で実際に測定されるプロファイルの分解能がガウス分布で表される仮定して¹⁸⁾、腐食生成物の皮膜厚さを酸素濃度がその最大値の 1/2 になる深さとして求めた．さらに腐食生成物の皮膜厚さを腐食量とみなして、皮膜厚さに対する Cr, Ni 量の影響を図 3-5 に示す．図 3-5(a)に示すように Cr 量が 0 から 20%に増加すると腐食量は約 1/10 に低減した．一方図 3-5(b)のように Ni は 10%から 73%に増加すると、73%Ni 量の腐食量は 10%Ni 量に比べて 4 割程度に減少した．

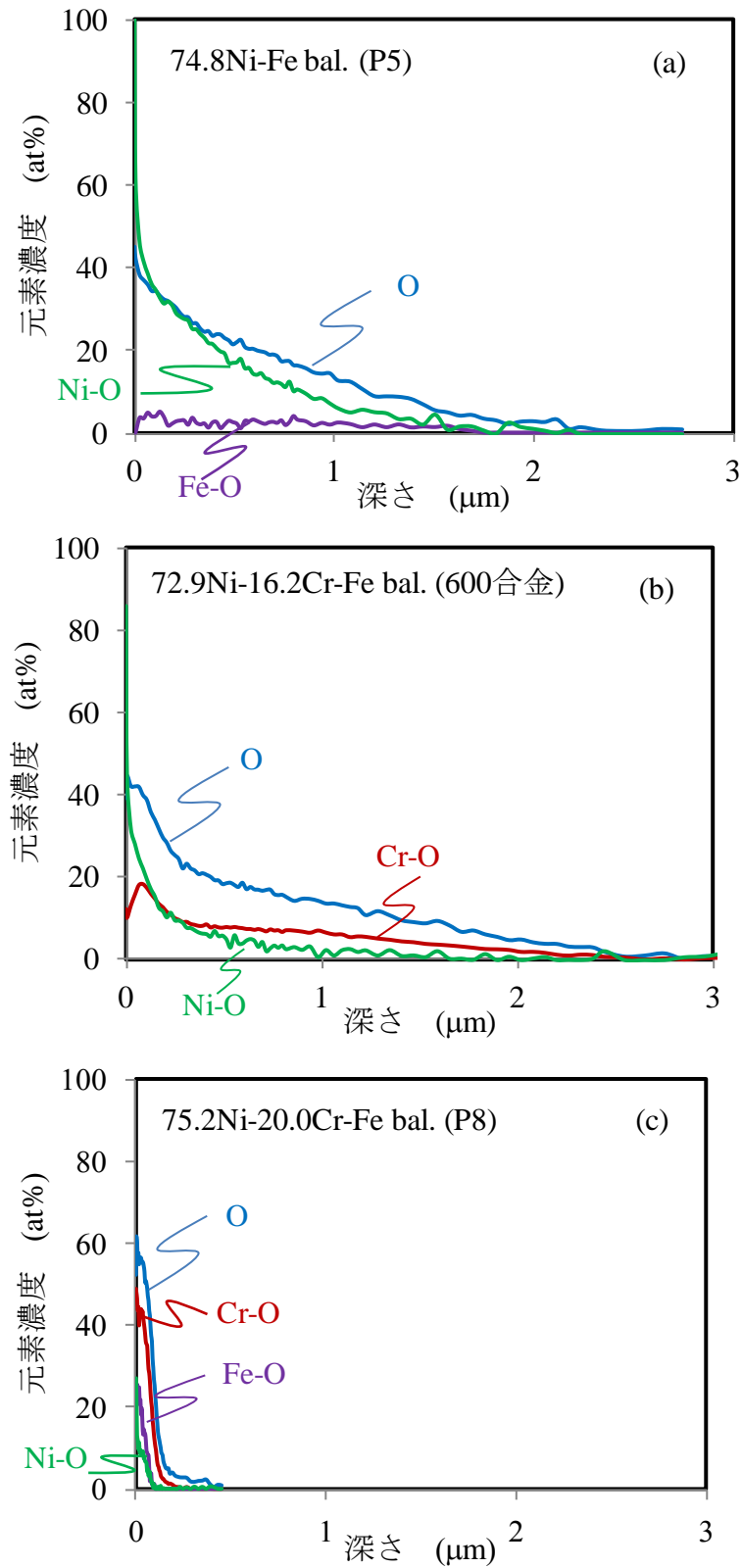


図 3-3 Ni 量を約 75%として PWSCC 試験後の表面腐食生成物に及ぼす Cr の影響
 —表面からの酸化物となっている金属イオンの濃度と酸素の深さ方向分布—
 ((a) 74.8Ni-Fe bal. (P5), (b) 72.9Ni-16.2Cr-Fe bal. (600 合金), (c) 75.2Ni-20.0Cr-Fe bal. (P8))

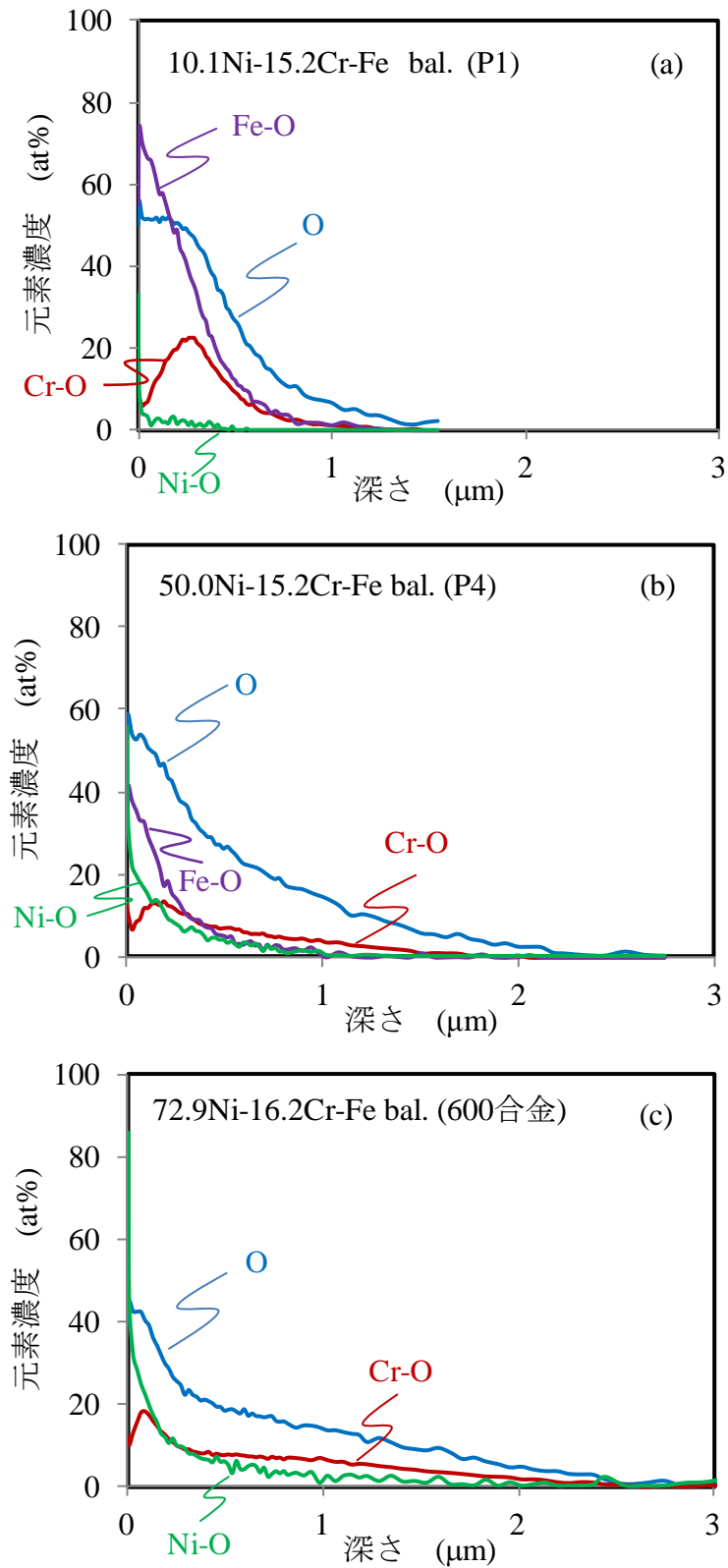


図 3-4 Cr 量を約 15%として PWSCC 試験後の表面腐食生成物に及ぼす Ni の影響
 —表面からの酸化物となっている金属イオンの濃度と酸素の深さ方向分布—
 ((a) 10.1Ni-15.2Cr-Fe bal. (P1), (b) 50.0Ni-15.2Cr-Fe bal. (P4), (c) 72.9Ni-16.2Cr-Fe bal. (600 合金))

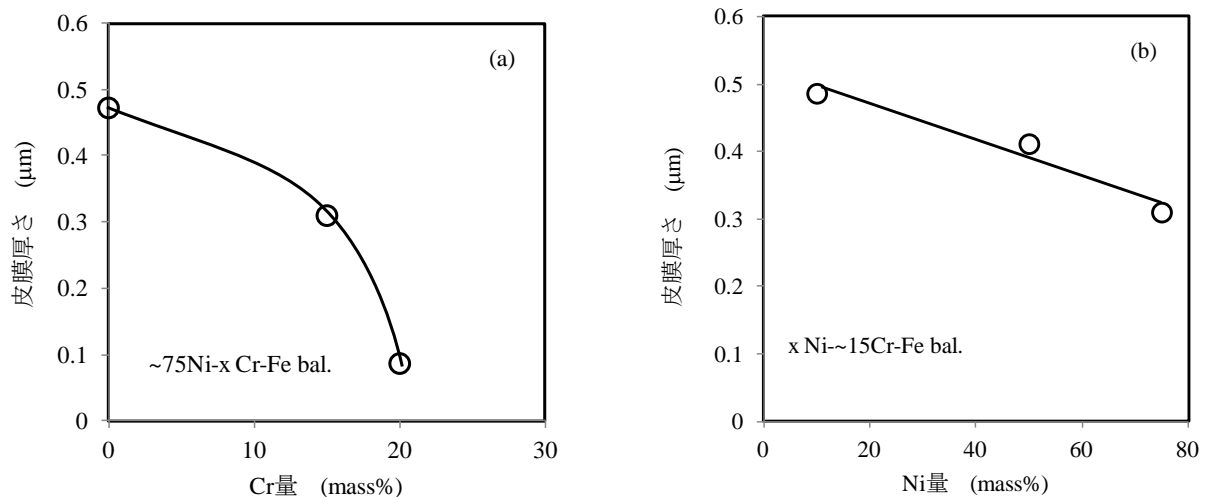


図 3-5 PWR 一次冷却水模擬環境における腐食皮膜に及ぼす Cr と Ni の影響
((a) Cr の影響, (b) Ni の影響, 膜厚=酸素濃度が $1/2 O_{\text{max.}}$ になる深さ)

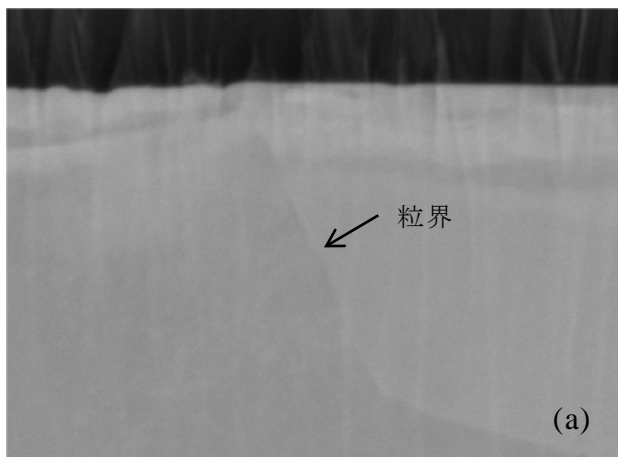
3-3-3) 高温水浸漬試験

Ni 量が約 75% で Cr 量を <0.01 , 5, 10, 16, 20% と変化させたときの表面から腐食された粒界の SEM 写真を図 3-6 に示す. 図 3-6(a) のように Cr 量 $<0.01\%$ では粒界に沿っての化合物の形成は観察されなかった. 図 3-6(b)~(d) では図に矢印で示すような Cr 量 5~15% では粒界で酸化物の形成が観察され, その深さはいずれも $2\mu\text{m}$ 程度であった. 図 3-6(e) のとおり Cr 量を 20% にすると表層で酸化が観察されたが, 粒界の選択的な酸化は観察されなかった.

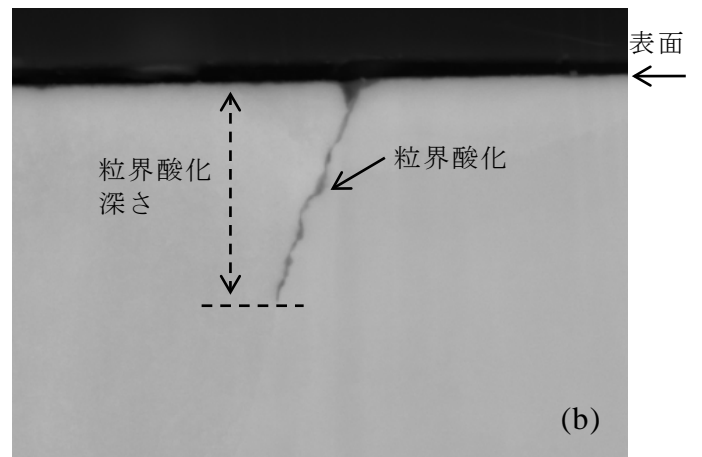
Cr 量約 15% で Ni 量を 10, 50, 73% と変化させたときの表面からの粒界酸化状況を図 3-7 に示す. 図 3-7(a) に示すように Ni 量 10% では粒界の選択的な酸化は観察されず, 表層が比較的均一に酸化されていた. 図 3-7(b) の Ni 量 50% と図 3-7(c) の Ni 量 73% では粒界酸化が観察され, Ni 量が多いほど粒界酸化深さが深い傾向を示した.

粒界酸化深さに対する Cr と Ni 量の影響を図 3-8 に示す. ここで, 各プロットはイオンミリングで作製した断面の視野で観察された粒界深さの平均値を示し, エラーバーはその最大値と最小値を示す. 各サンプルで観察した粒界の数は 3~7 個である. 各々のサンプルの粒界酸化深さは, 図 3-3 及び 3-4 の Cr-O の侵入深さにほぼ一致した.

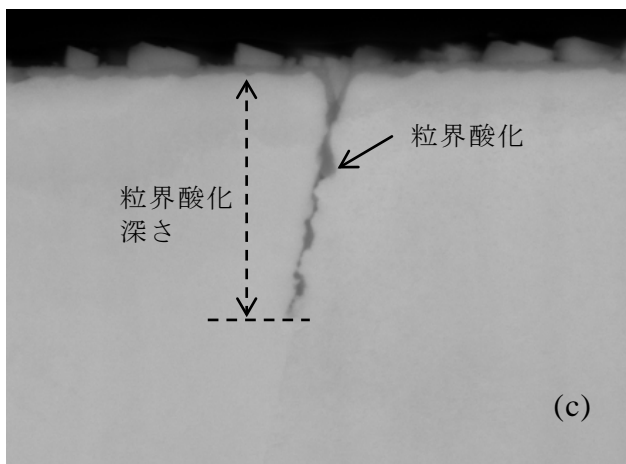
また, 第 2 章における EPMA 結果より粒界酸化は Cr 酸化であることから, この粒界酸化は Cr が酸化されたことによると考えられる. 図 3-8(a) に示すように Cr の影響は, Cr 量 5~15% では粒界酸化深さは約 $2\mu\text{m}$ であり, Cr 量が <0.01 または 20% になると大きく減少した. Ni の影響は, Ni 量 10~73% で Ni 量の増加とともに粒界酸化深さが増加した.



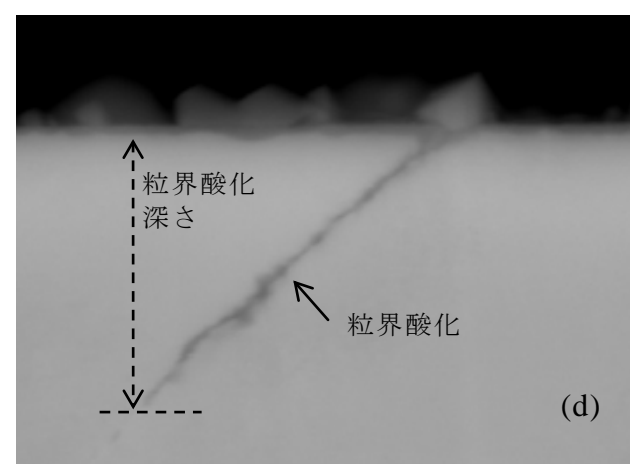
74.8Ni-Fe bal. (P5)



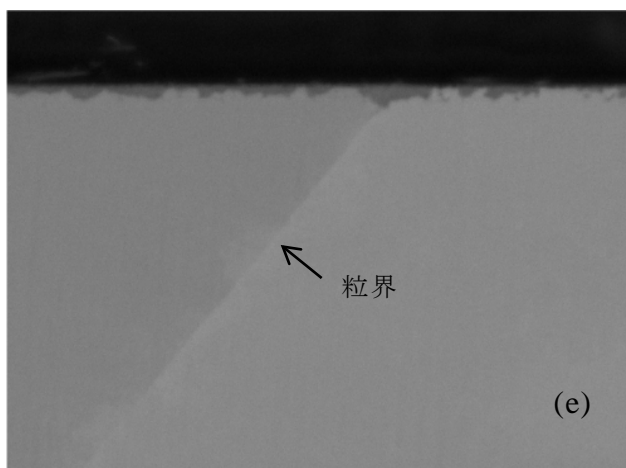
74.9Ni-5.0Cr-Fe bal. (P6)



75.0Ni-10.0Cr-Fe bal. (P7)



72.9Ni-16.2Cr-Fe bal. (600 合金)



75.2Ni-20.0Cr-Fe bal. (P8)

0.5 μm

図 3-6 PWR 一次冷却水模擬環境における高温水浸漬による耐粒界酸化性に及ぼす Cr の影響
 ((a) 74.8Ni-Fe bal. (P5), (b) 74.9Ni-5.0Cr-Fe bal. (P6), (c) 75.0Ni-10.0Cr-Fe bal. (P7),
 (d) 72.9Ni-16.2Cr-Fe bal. (600 合金), (e) 75.2Ni-20.0Cr-Fe bal. (P8))

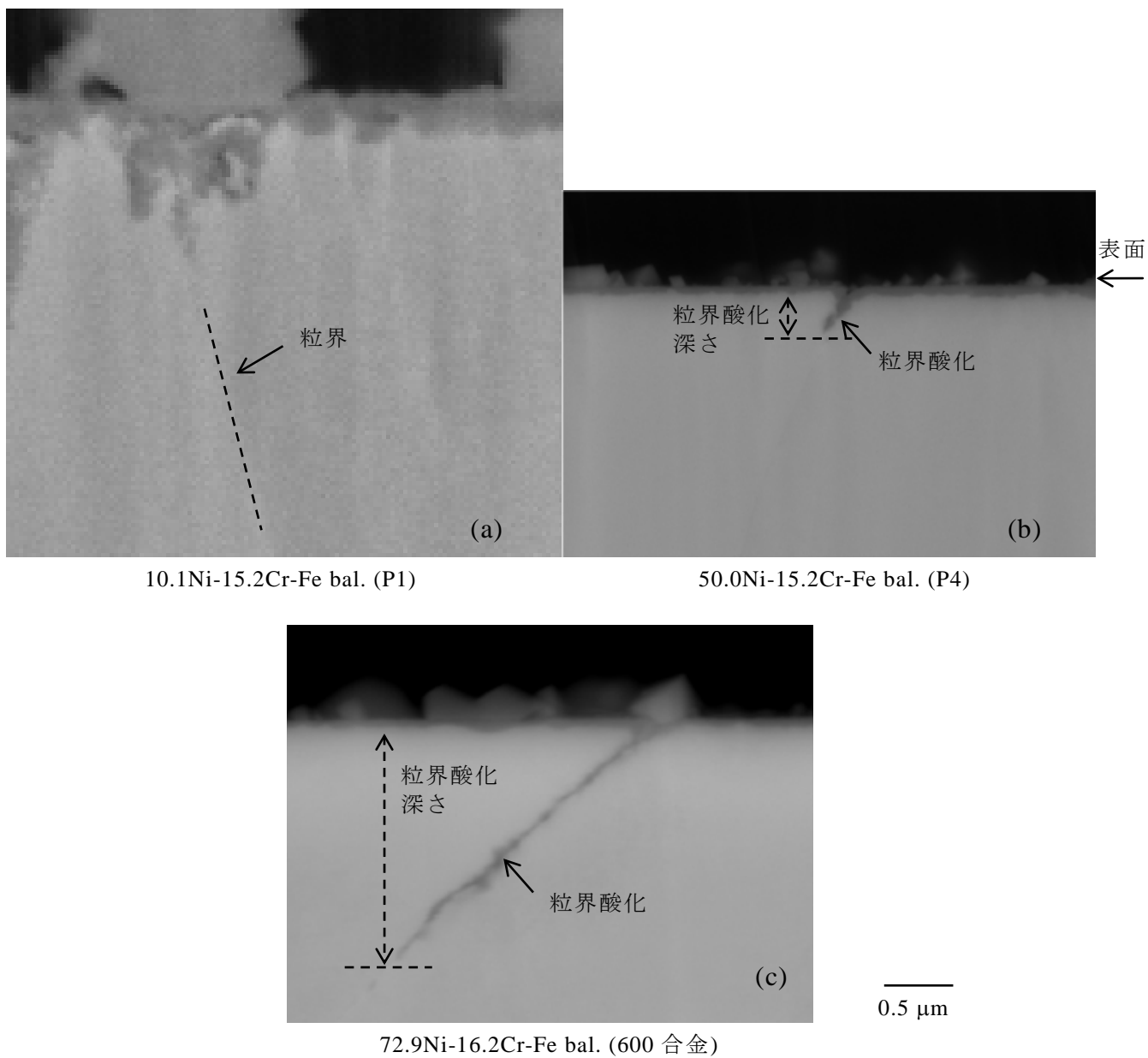


図 3-7 PWR 一次冷却水模擬環境における高温水浸漬による耐粒界酸化性に及ぼす Ni の影響
 ((a) 10.1Ni-15.2Cr-Fe bal. (P1), (b) 50.0Ni-15.2Cr-Fe bal. (P4), (c) 72.9Ni-16.2Cr-Fe bal. (600 合金))

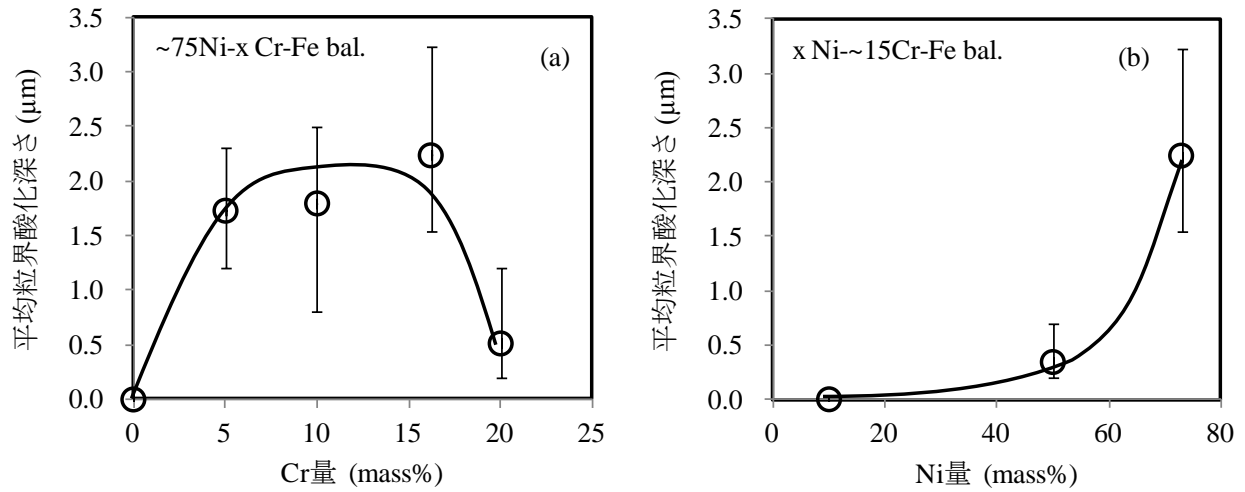


図 3-8 PWR 一次冷却水模擬環境における高温水浸漬による
表面からの平均粒界酸化長さおよび Cr と Ni の影響

((a) 約 75%Ni 含有合金における Cr の影響, (b) 約 15%Cr 含有合金における Ni の影響)

3-4) 考察

3-4-1) 耐PWSCC性に及ぼすCrとNiの影響

図 3-2 の結果を用いて、PWSCC 試験結果を Cr と Ni で整理すると図 3-9 の様になる．ここで SCC が発生した条件を耐 PWSCC 性の低いものとした．この図から以下の特徴がわかる．

- ✓ 高 Ni (70%以上) 且つ低 Cr (17%以下) 合金は耐 PWSCC 性が低い．高 Ni (70%以上) 合金の耐 PWSCC 性は Cr 量が 20%以上に増加すると向上する．
- ✓ 低 Ni 合金は高 Ni 合金に比べ耐 PWSCC 性が高く，Cr 量が 5～15%の範囲では耐 PWSCC 性に Cr 量依存性は見られない．

これらは，実炉で起る現象と一致する．すなわち SG 管に使用される 600 合金 (75Ni-15Cr-Fe) で PWSCC が起り，1 次冷却水系配管に使用される SUS316 (12Ni-18Cr-Fe) や 600 合金の代わりに SG 管に使用される 800 合金 (32Ni-21Cr-Fe)，690 合金 (60Ni-30Cr-Fe) では PWSCC がほとんど起らない傾向と一致している．耐 PWSCC 性を低下させる要因として，Ni 量が多く Cr 量が少ない点があり，これらから PWSCC は高 Ni 合金に生じやすいことが明示される．

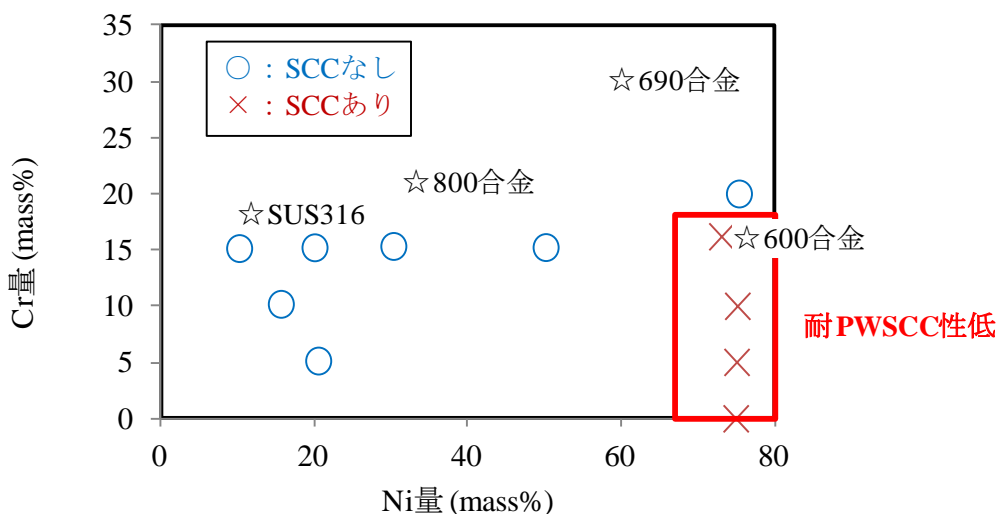


図 3-9 耐 PWSCC 性に対する Cr と Ni の影響

(☆ : PWR1 次冷却水環境に使用される既存鋼)

第 2 章では 600 合金の耐 PWSCC 性を耐粒界酸化性の観点から説明した．内部酸化説による SCC は，酸素が粒界を拡散して内部酸化を起こし，生成した酸化物が脆性的な破壊によりき裂が起る現象と考えられている．以下に Cr と Ni の作用を耐粒界酸化性の観点から考察する．

3-4-2) 耐PWSCC性に及ぼすCrの作用機構

これまで述べたように耐PWSCC性を向上させるCr量の効果は高Ni合金において、ある一定量(20%)のCrの添加による耐PWSCC性の向上は非常に顕著であり、ここでは高Ni合金におけるCrの作用について考察する。図3-10に示すように、浸漬による高温腐食試験によると、粒界酸化の深さはCr量が<0.01から5%で大きく増加し、5から16%ではほとんど変わらず、16から20%で大きく減少する。Cr量依存性に関して耐PWSCC性と耐粒界酸化性はCr量が5から20%で相関がある。

しかしCr量が<0.010から5%では耐PWSCC性と耐粒界酸化性には相関がみられなかった。PWR1次冷却水環境は電位が卑な環境で、Ni/NiOの平衡ポテンシャルにほぼ等しい¹⁹⁾。一方酸化ポテンシャルはNi, Fe, Crの順に高くなるため²⁰⁾、Niより酸化ポテンシャルの低いFeが選択的に酸化される可能性が考えられる。あるいは酸素が粒界を拡散して粒界脆化を引き起こすこと等が考えられる。しかし、今回Cr量が<0.010%のサンプルについてSCC試験後のき裂先端部や、高温水浸漬試験後のサンプルの表層粒界部を詳細に観察したものの、それらを裏付ける実験結果は得られなかった。Cr量<0.01%で耐PWSCC性が低くなる原因については今後の検討課題である。

Cr量が5から16%では耐PWSCC性が低く、粒界酸化深さも深い。さらにCr量が16から20%では、Cr量の増加とともに粒界酸化深さが減少し、耐PWSCC性も向上する。この大きな変化の原因は、Crの酸化皮膜が酸素の拡散を抑制する保護皮膜を形成して耐粒界酸化性を向上させて、SCC感受性を低下させるためと考えられる。これは表面の解析結果ではあるが、図3-3(c)、3-6(e)に示すように腐食生成皮膜が非常に薄く粒界酸化を抑制していることから推察される。以上より耐PWSCC性に対するCrの作用機構は、Crが一定量以上で粒界を含む腐食にさらされた表面に対して、酸素の拡散を抑制する保護皮膜を形成させて、粒界酸化を抑制させると考えられる。

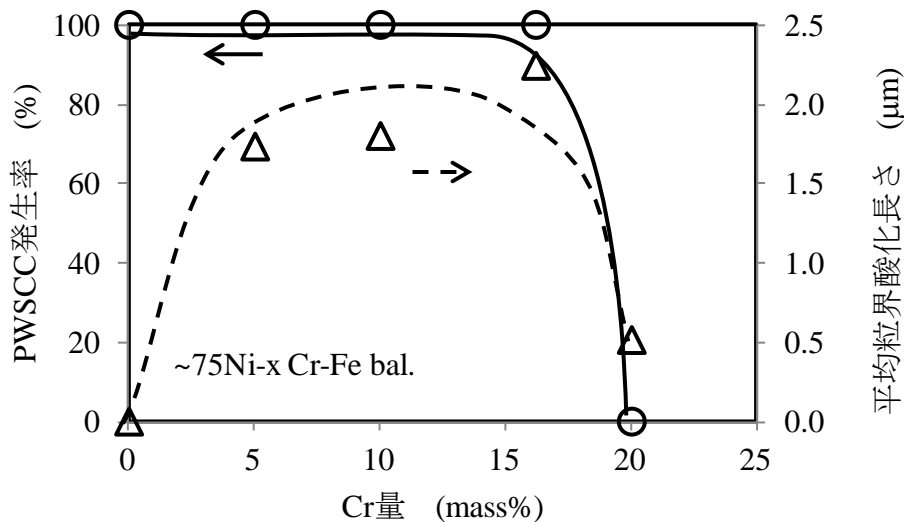


図 3-10 耐PWSCC性と耐粒界腐食性の相関 (Crの影響)

3-4-3) 耐PWSCC性に及ぼすNiの作用機構

図3-2(b)に示したように、Cr量が約15%の材料ではNi量70%以上でSCC感受性が大きく増加する。PWSCC試験結果と高温腐食試験とを併せてプロットすると、図3-11に示すように粒界酸化深さはNi量とともに増加し、SCC感受性と相関がある。一定のCr量(約15%)において、Fe量が減少しNi量が増加すると、粒界酸化深さが増加し、耐PWSCC性が低下する。この原因は、酸化ポテンシャルがNi、Fe、Crの順に高くなり²⁰⁾ことから考察できる。すなわち、PWR1次冷却水環境は溶存酸素濃度が低く溶存水素が添加されているため卑な電位環境にあり、Niは腐食されにくい環境にあることから、Niが多い程、酸化ポテンシャルの低いCrが選択的に酸化され易くなると考えられる。PWSCCに対するNiの作用機構は、Niが酸化されにくくなることでCrが酸化されやすくなり、結果として粒界酸化を促進して、耐PWSCC性を低下させると考えられる。

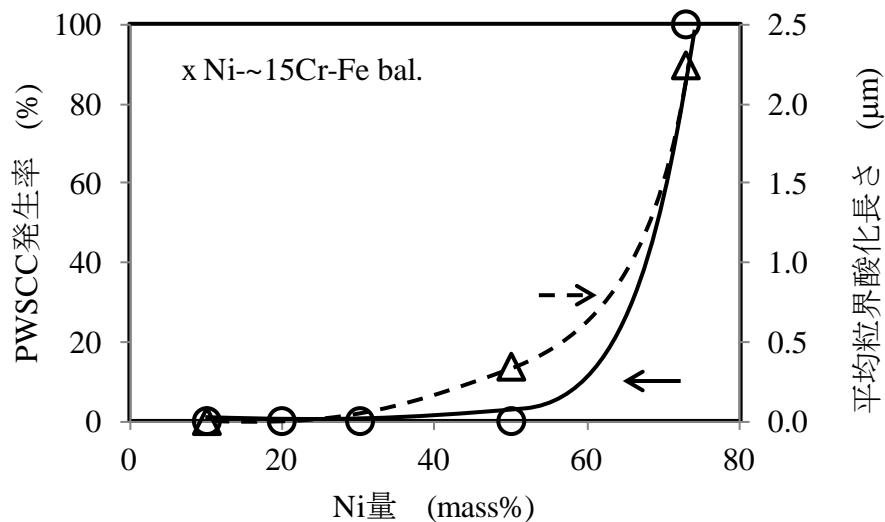


図 3-11 耐 PWSCC 性と粒界腐食性の相関 (Ni の影響)

3-5) 結論

Ni-Cr-Fe 合金の Cr および Ni 量を系統的に変化させたモデル合金を用いて耐 PWSCC 性を評価して、PWR1 次冷却水模擬環境における耐 PWSCC 性に及ぼす Ni と Cr の影響を明かにした。

- (1) 高 Ni(70%以上)かつ低 Cr(17%以下)の合金は耐 PWSCC 性が低く、高 Ni(70%以上)合金の耐 PWSCC 性は Cr 量 20%以上の増加により改善する。低 Ni(20%以下)の Fe 基合金は Cr 量が 5~15%の範囲で Cr 量に関わらず耐 PWSCC 性が高い。
- (2) 耐 PWSCC に対する Cr と Ni の影響を定量的に示すデータが得られ、PWR 一次冷却水環境で使用される材料について耐食性の観点から設計指針として利用できる。
- (3) 耐 PWSCC 性が低い合金は粒界酸化を起こし、耐 PWSCC 性に対する Cr と Ni の影響は耐粒界酸化性に対する Cr および Ni の影響と一致した。
- (4) このことは、SCC が内部酸化を用いて説明できることを示唆している。但し Cr を含まない 75Ni-Fe bal.の耐 PWSCC 性が低い原因は定かではない。

3-6) 参考文献

- 1) T. Yonezawa, K. Onimura, M. Sasaguri, T. Kusakabe, H. Nagano, K. Yamanaka, T. Minami, M. Inoue, "Effect of Heat Treatment on Corrosion Resistance of Alloy 690", *Proceedings of 2nd International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors*, p. 593-600, 1985.
- 2) K. Smith, A. Klein, P. Saint-pail, J. Blanchet, "Inconel 690 a Material with Improved Corrosion Resistance for PWR Steam Generator Tubes", *Proceedings of 2nd International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors*, p. 319-328, 1985.
- 3) R. G. Aspden, T. F. Grand, D. L. Harrod, "Corrosion Performance of Alloy 690", *Corrosion*, Paper No. 486, 1989.
- 4) K. Arioka, T. Yamada, T. Terachi, T. Miyamoto, "Dependence of Stress Corrosion Cracking for Cold-Worked Stainless Steel on Temperature and Potential, and Role of Diffusion of Vacancies at Crack Tips", *Corrosion*, Vol. 64, No. 9, p. 691-706, 2008.
- 5) P. L. Andresen, M. M. Morra, "Stress Corrosion Cracking of Stainless Steels and Nickel Alloys in High-Temperature Water", *Corrosion*, Vol. 64, No. 1 p. 15-29, 2008.
- 6) D. Feron, E. Herms, B. Tanguy, "Behavior of Stainless Steels in Pressurized Water Reactor Primary Circuits", *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 427, p. 364-377, 2012.
- 7) K. Tsutsumi, T. Couvant, "Evaluation of the Susceptibility to SCC Initiation of Alloy 690 in Simulated PWR Primary Water", *Proceedings of 15th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors*, p. 41-52, 2011.
- 8) P. L. Andresen, M. M. Morra, K. Ahluwalia, "SCC OF Alloy 690 and its Weld Metals", *Proceedings of 15th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors*, p. 161-176, 2011.
- 9) S. M. Bruemmer, M. J. Olszta, M. B. Toloczko, L. E. Thomas, "High-Resolution Characterizations of Grain Boundary Damage and Stress Corrosion Cracks in Cold-Rolled Alloy 690", *Proceedings of 15th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors*, p. 301-314, 2011.
- 10) T. Yonezawa, N. Sasaguri, K. Onimura, "Effects of Metallurgical Factors on Stress Corrosion Cracking of Ni-base Alloys in High Temperature Water", *Proceedings of JAIF International Conference on Water Chemistry in Nuclear Power Plants*, Vol. 2, p. 490-495, 1988.
- 11) 梶村治彦, 神崎学, 花崎暁子, "Ni 基合金の脱気高温水 SCC 機構の検討(2) –Cr 欠乏層と SCC 感受性–", *腐食防食'95*, C-110, p. 287-290, 1995
- 12) F. Delabrouille, L. Legras, F. Vaillant, P. Scott, B. Viguier, E. Andrieu, "Effect of the Chromium Content and Strain on the Corrosion of Nickel Based Alloys in Primary Water of Pressurized Water Reactors", *Proceedings of 12th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power System-Water Reactors-*, p. 903-909, 2005.
- 13) T. Terachi, T. Yamada, T. Miyamoto, K. Arioka, K. Fukuya, "Corrosion Behavior of Stainless Steels in Simulated PWR Primary Water –Effect of Chromium Content in Alloys and Dissolved Hydrogen–",

Journal of Nuclear Science and Technology, Vol. 45, No. 10, p. 975-984, 2008.

- 14) K. Arioka, T. Yamada, T. Miyamoto, M. Aoki, “Intergranular Stress Corrosion Cracking Growth Behavior of Ni-Cr-Fe Alloys in Pressurized Water Reactor Primary Water”, *Corrosion*, Vol. 70, No. 7, p. 695-707, 2014.
- 15) ISO 7539-10, “Corrosion of Metals and Alloys - Stress Corrosion Testing- Part 10: Reverse U-Bend Method” International Organization for Standardization, 2013
- 16) F. Scenini, R. C. Newman, R. A. Cottis, R. J. Jacko, “Effect of Surface Preparation on Intergranular Stress Corrosion Cracking of Alloy 600 in Hydrogenated Steam”, *Corrosion*, Vol. 64, No. 11, p. 824-835, November 2008.
- 17) 寺地巧, 山田卓陽, 宮本友樹, 有岡孝司, “PWSCC 発生への粒界酸化の役割検討 —材料組成および応力の影響—”, *Journal of the Institute of Nuclear Safety System*, Vol. 18, p. 137-151, 2011.
- 18) 田沼繁夫, “オージェ電子分光法による深さ方向分析”, *Journal of Surface Analysis*, Vol. 8, No. 1, p. 17-36, 2001.
- 19) P. M. Scott, “Stress Corrosion Cracking in Pressurized Water Reactors – Interpretation, Modeling, and Remedies”, *Corrosion*, Vol. 56, No. 8, p. 771-782, 2000.
- 20) H. J. T. Ellingham, “Reducibility of Oxides and Sulphides in Metallurgical Processes”, *Journal of the Society of Chemical Industry*, p. 125-133, May 1944.

第4章

非鋭敏化ステンレス鋼の 耐SCC 性評価

4-1) はじめに

BWR のシュラウドや再循環系配管には、鋭敏化が生じにくい低炭素ステンレス鋼が使用されている。しかしこれら部材においても SCC が生じることが明らかとなっている。実機の SCC の特徴は、表層付近のき裂の発生箇所が表面加工による硬度の上昇がみられること、また表層部のき裂は粒内型 SCC (Transgranular Stress Corrosion Cracking : TGSCC) であり、き裂の進展に伴って母材内部で粒界型 SCC (Intergranular Stress Corrosion Cracking : IGSCC) に変化して進展していることである^{1,2)}。これまでのところ表層の加工層が SCC を加速していると考えられているが、非鋭敏化ステンレス鋼の SCC のメカニズムは、従来知られている Cr 欠乏に起因するものとは異なると考えられており²⁾、その機構についてまだ十分明らかではない。

これまで、ステンレス鋼の SCC き裂進展はコンパクトテンション (Compact Tension : CT) 試験等により実験室的に評価されている。この CT 試験は破壊力学的な解析が可能であり、これによって得られるき裂進展速度は、応力拡大係数との関係から実機の SCC き裂の進展を予測・評価する重要なデータとなっている。一方で試験に長時間を必要とするため、材質因子等を調べるスクリーニング試験としては不向きである。そのため、材質的因子による影響をできるだけ早く正確に把握し、材料のスクリーニングを的確に行うため SCC き裂進展の加速評価法として低ひずみ速度試験 (Slow Strain Rate Test : SSRT) が使われてきた。

実際に鋭敏化ステンレス鋼の高温水中における SCC 感受性評価に SSRT は広く使用されている。例えば、Ford ら³⁾は鋭敏化 304 ステンレス鋼のき裂進展速度に及ぼす溶存酸素の影響を調べている。それによると SSRT では、定荷重試験よりも 1 桁ほど早い進展速度となることが示されている。

一方、非鋭敏化ステンレス鋼の耐 SCC 性を SSRT により評価する方法は、非鋭敏化材ではき裂進展速度が鋭敏化材に比べて 1 桁程度小さく、非常に遅いことから、SSRT の加速性を活かすことが難しく、試験方法に工夫が必要となっている。釜谷ら⁴⁾は、SSRT 試験片の平行部に、冷間加工により突起を付与して、Ni 基合金の PWR1 次冷却水環境における耐 SCC 性を評価した。これにより、従来に比べ短時間で耐 SCC 性の評価が可能となることを報告している。

本研究では、非鋭敏化ステンレス鋼の高温水中における SCC き裂進展挙動を SSRT により加速評価する方法について検討を行うとともに、その方法を用いて、既存の 18Cr-8Ni 系ステンレス鋼の SCC き裂進展挙動を評価する。さらに主要な環境因子との関連についても調べる。

4-2) 実験方法

4-2-1) 供試材

代表的な 18Cr-8Ni 系オーステナイトステンレス鋼として、SUS316 系、SUS304 系、SUS347 系を選定した。表 4-1 に、本試験で用いた供試材の成分を示す。SUS316 系については BWR に使用されている極低 C (0.01%C) に N を添加したもの (316NG) と、比較的低 C (0.04%C) の 2 種類とした。SUS304 系については比較的低 C (0.04%C)、SUS347 系については極低 C (0.01%C) とした。

表 4-1 供試材の化学組成(mass%)

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Nb	その他
316NG	0.01	0.4	1.5	0.025	0.001	11.8	17.6	2.2	-	N=0.087
316	0.04	0.4	1.5	0.025	0.001	11.8	17.7	2.4	-	-
304	0.04	0.4	1.5	0.023	0.001	8.0	18.2	-	-	-
347	0.01	0.4	1.5	0.025	0.001	10.0	18.5	-	0.35	-

(- : 無添加)

4-2-2) 試験片

表 4-1 に示す化学組成の板材をラボにて作製した。熱間鍛造と熱間圧延を行って中間焼鈍後に冷間圧延にて板材に加工し、最終の固溶化熱処理は、1060℃にて 30 分保持後に水冷した。

実機の SCC では表面加工層が SCC 発生の加速要因となっていることから、本研究では SSRT 試験片に機械加工により表面加工層を付与した。そのために厚さ 5 mm の板材に表 4-2 に示す条件でフライス加工を施した。これにより表層（表面から深さ 20 μ m の位置）の硬度は、鋼種に関わらず、固溶化熱処理材のマイクロビッカース硬さ(Hv)約 150（試験荷重 9.8 N）から、Hv 250～300（試験荷重 0.049 N）に増加した。フライス加工後、加工面が試験片の片側表面となるように図 4-1 に示すような SSRT 試験片を機械加工により切り出した。フライス加工の反対側表面は、エメリー紙を用いて、湿式研磨により #600 で仕上げた。

SSRT 試験では、試験片表面に形成させたすき間の有無について検討した。図 4-2 にすき間付き試験片の模式図を、図 4-3 に外観写真を示す。すき間の付与方法は、板状 SSRT 試験片の両面に厚さ 2 mm のグラファイトファイバーウール（Graphite Fiber Wool : GFW）を置き、これと試験片をステンレス製治具（厚さ 2 mm×20 mm 角）で挟み、ボルト・ナットで締め付けて固定した。GFW は塩化物イオンを除去する目的で、使用前に高温純水で洗浄した。洗浄は、静置式のオートクレーブで 300℃にて 24 h 保持と洗浄を 6 回以上繰り返し、洗浄水中の塩素イオン濃度が 0.1 ppm 未満であることをイオンクロマトグラフ法にて確認したものを使用した。治具及びボルト・ナットには SUS316L を用いた。すき間は、締め付け後の両側のステンレス製治具の間隔を 2.5 mm にすることで制御した。

表 4-2 フライス加工方法

	条件
工具	Sandvik ϕ 32, chip 2030
回転速度	980 rpm
加工条件	一方向に 1 回のみ, 100 mm/min
研削深さ	1 mm

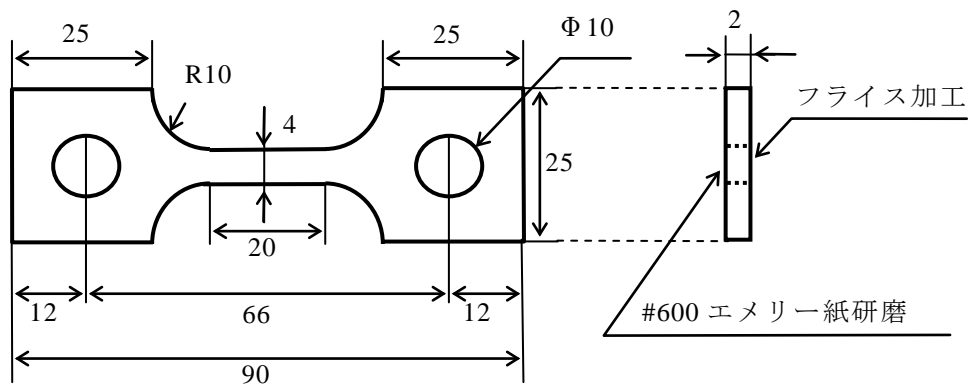


図 4-1 SSRT 試験片の形状(単位: mm)

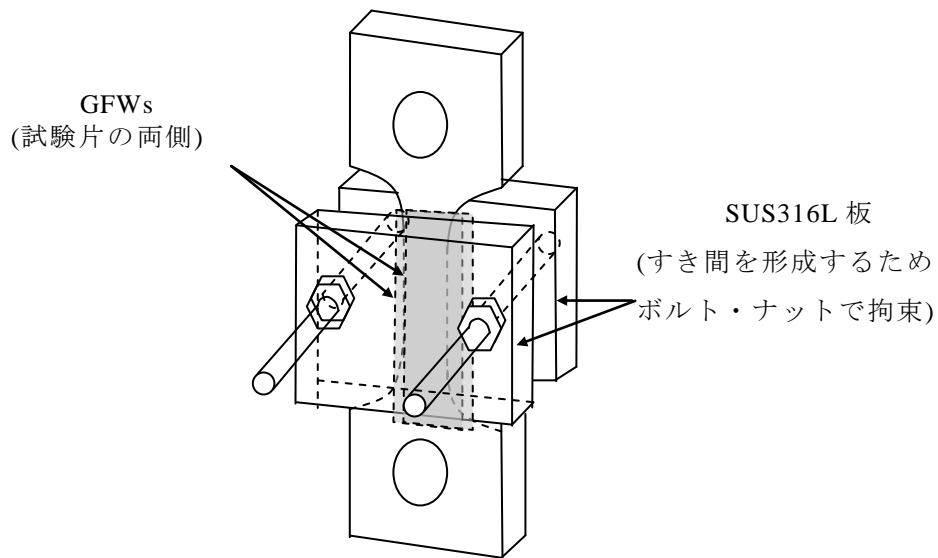


図 4-2 すき間付き SSRT 試験片

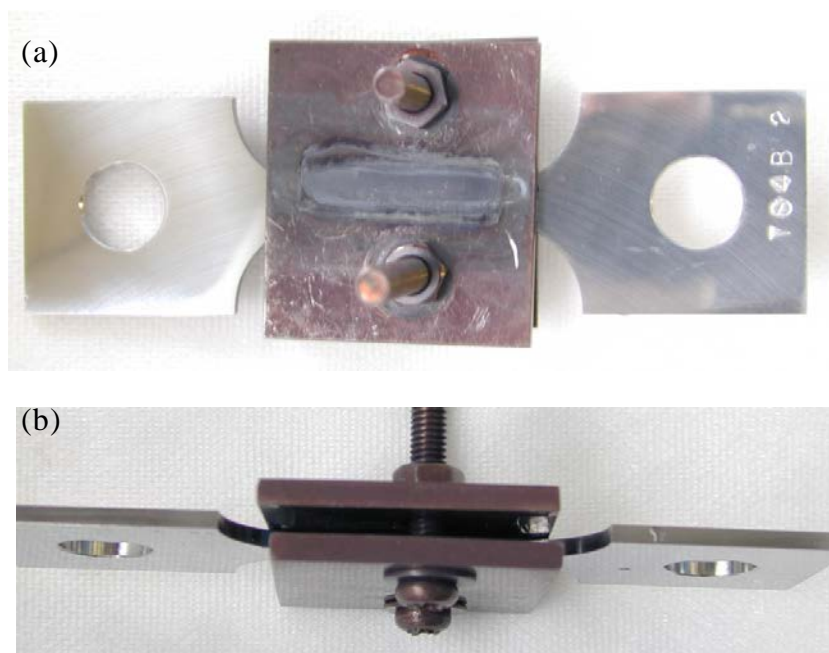


図 4-3 すき間付き SSRT 試験片写真

4-2-3) SSRT

SSRT を用いて耐 SCC 性を表現する方法は、これまでもいくつか提案されている⁵⁾。一般的には最大応力、伸び、断面収縮率および SCC 破面率等の値そのもので比較評価する場合と、高温水環境での最大応力や伸びの値を不活性環境中の値で除して比較する場合が多く用いられている。また、き裂進展速度は破断後のき裂深さを試験時間で除して求められている。従来の評価では、非鋭敏化 316 ステンレス鋼 (316L, 316(LC)) のき裂進展速度は鋭敏化 304 ステンレス鋼に比べて小さいことが知られている²⁾。そのため本研究では、SSRT の加速性を利用しつつ、き裂進展速度を適正に評価するために、破断する前に試験を停止する途中止めを行った。試験の破断前の途中止め後に試験片における任意の平行部の長手方向断面を観察できるように切断し、研磨、エッチングした後、光学顕微鏡によりき裂を観察した。その観察部位におけるき裂深さを測定し、最大き裂深さの試験時間依存性を求め、これからき裂進展速度を求めた。SSRT 試験においては粒内 (Transgranular : TG) き裂と粒界 (Intergranular : IG) き裂が混在することが知られているが、本研究では、実機において表層部でのき裂が TG で発生し、これが母材内層側に進展するとともに IG に遷移することを参考に、き裂の先端部が粒界に沿ったものを IG き裂として、それ以外を TG き裂として区別して評価した。

SSRT の標準条件を表 4-3 に示す。試験には図 4-4 に示す循環式オートクレーブを用いた。実際に用いた装置の写真を図 4-5 に示す。温度は、BWR の最高温度を想定して 288℃とした。溶存酸素 (Dissolved Oxygen : DO) 濃度は、腐食を加速させる目的で酸素ガスをバブリングし 32 ppm とした。硫酸イオン濃度は、試験開始時の電気伝導度が 1 $\mu\text{S}/\text{cm}$ となるように設定した。具体的には、循環水をイオン交換樹脂に通して電気伝導度が <0.1 $\mu\text{S}/\text{cm}$ であることを確認した後に、約 1 ppm の Na_2SO_4 を添加した。その状態でイオン交換樹脂を適して循環水の電気伝導度を 1 $\mu\text{S}/\text{cm}$ まで低下させた後に、イオン交換樹脂を介さないバイパス系に切り替え、昇温を開始した。試験は、所定温度に到達後に 1 h 保持した後に開始した。SSRT 試験のひずみはクロスヘッド変位から評価した。試験開始後、288℃の 0.2%耐力までは早いクロスヘッドスピードで負荷し、そこから所定のひずみ速度でさらに平行部長さの 2~10% までひずみを負荷して所定のひずみになった時点で試験を停止した。

なお、本試験で試験後の電気伝導度を測定したところ 2~3 $\mu\text{S}/\text{cm}$ と増加した。また、試験前後の SO_4 イオン濃度をイオンクロマトグラフ法により測定した結果、いずれも約 0.4 ppm で変化は見られなかった。

環境因子の影響の調査では、表 4-3 に示す標準条件に対して、温度、DO および電気伝導度の影響を調査した。供試材は 316NG とし、試験の際には調査のために変化させた因子以外の条件はすべて標準条件となるように実施した。温度は、標準条件の 288℃に対して 200, 250, 350℃で実施した。DO は標準条件の 32 ppm に対してアルゴンガスをバブリングした <0.01 ppm と、アルゴンガスと酸素ガスをバブリングして調整した 1, 10 ppm で実施した。電気伝導度は標準条件の 1 $\mu\text{S}/\text{cm}$ に対して、 Na_2SO_4 無添加で試験中循環水を常時イオン交換樹脂に介した <0.1 $\mu\text{S}/\text{cm}$ と、標準条件と同じ調整方法にて Na_2SO_4 を添加した 10 $\mu\text{S}/\text{cm}$ で実施した。

表 4-3 本研究における SSRT 標準条件

温度(℃)	溶存酸素濃度 (ppm)	電気伝導度 ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	表面研削
288	32	1	あり

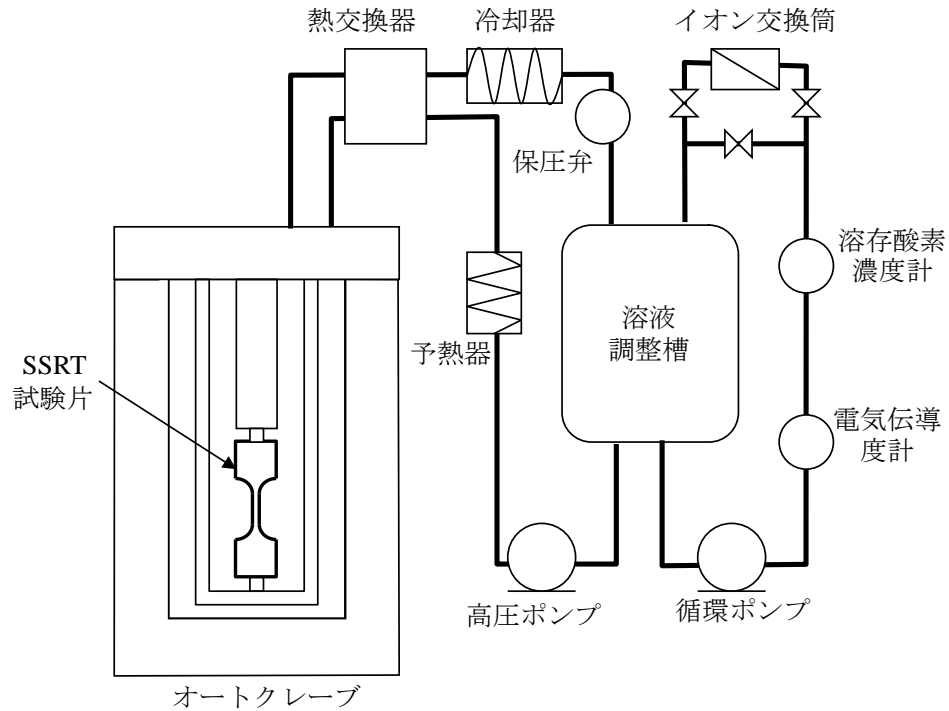


図 4-4 SSRT 試験装置



オートクレーブ部分



高温水環境制御装置

図 4-5 SSRT 試験装置写真

4-3) 結果

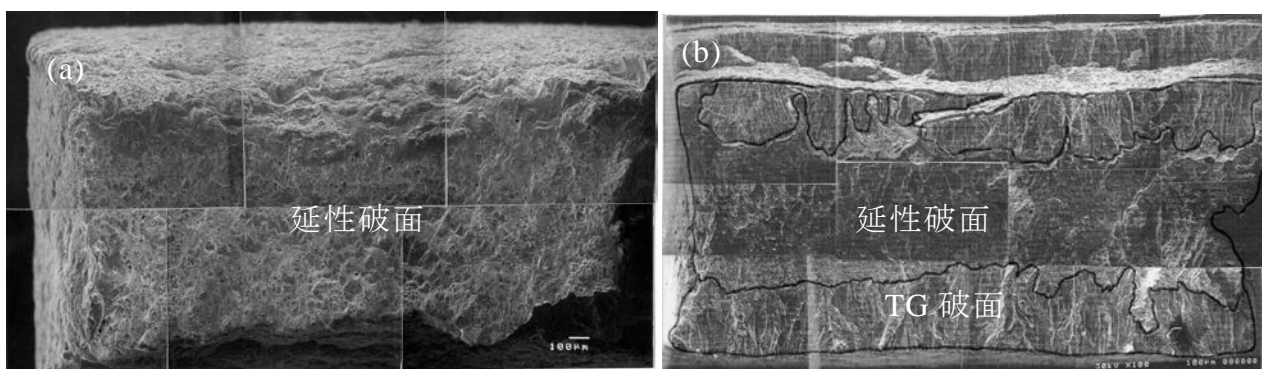
4-3-1) SSRT による評価法の確立

4-1) と 4-2) 節でも述べたように、非鋭敏化ステンレス鋼はき裂進展速度が小さい。そのため従来検討されてきた鋭敏化ステンレス鋼と同じ条件では、より長時間を要するため評価が難しい。従って、316NG を用いて表 4-3 に示す標準条件にて、ひずみ速度、すき間の有無および試験時間を因子として、非鋭敏化ステンレス鋼の耐 SCC 性を評価するための SSRT 方法条件を検討した。

その結果を表 4-4 に示す。条件 A では延性き裂のみであったが、条件 B ですき間を付与することにより図 4-6(b)に示すような TGSCC が発生した。また、ひずみ速度が 3×10^{-7} /s 以下になると図 4-7 に示すように TGSCC と IGSCC が混在するようになった。

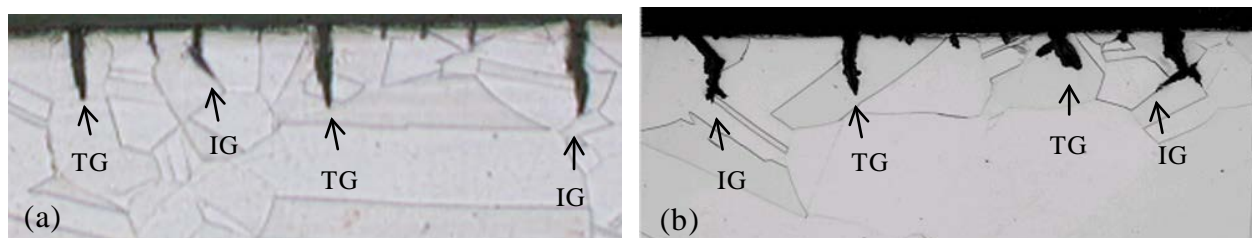
表 4-4 BWR 冷却水模擬環境における表面研削した 316NG の SSRT 法検討結果
(288℃, 32 ppmDO, 電気伝導度 1 μ S/cm (Na_2SO_4 添加))

	ひずみ速度(/s)	すき間	試験時間	結果
A	5×10^{-7}	なし	(破断)	SCC なし (延性破壊)
B	5×10^{-7}	あり	(破断)	最大き裂深さ 630 μ m (TGSCC)
C	3×10^{-7}	あり	100 h	最大き裂深さ 120 μ m (TGSCC と IGSCC が混在)
D	1×10^{-7}	あり	100 h	最大き裂深さ 60 μ m (TGSCC と IGSCC が混在)



SCC なし (条件 A : 5×10^{-7} /s, すき間なし) TGSCC (条件 B : 5×10^{-7} /s, すき間あり)

図 4-6 BWR 冷却水模擬環境における 316NG の SSRT 試験後破面の SEM 観察 100 μ m
(a) 条件 A, (b) 条件 B (表 4-4 を参照のこと))



条件 C : 3×10^{-7} /s, すき間あり

条件 D : 1×10^{-7} /s, すき間あり

図 4-7 BWR 冷却水模擬環境における 316NG の SSRT 試験後表層の断面光学顕微鏡観察
(a) 条件 C, (b) 条件 D (表 4-4 参照のこと))

ひずみ速度とき裂深さ及びき裂形態については次のようにして調査した。停止ひずみ量 6% にお

る試験片の断面試料を研磨後光学顕微鏡で観察して最大き裂深さを求め、その値を試験時間で除したき裂進展速度を算出した．図 4-8(a)にひずみ速度と最大き裂深さの関係、図 4-8(b)にひずみ速度とき裂進展速度（図 4-8(b)）の関係を示す（TG と IG の区別をしていない）．ひずみ速度が小さいほどき裂深さは深くなるものの、試験時間が長くなり、試験時間で除した見かけのき裂進展速度はひずみ速度が大きいほど速くなる傾向が見られた．

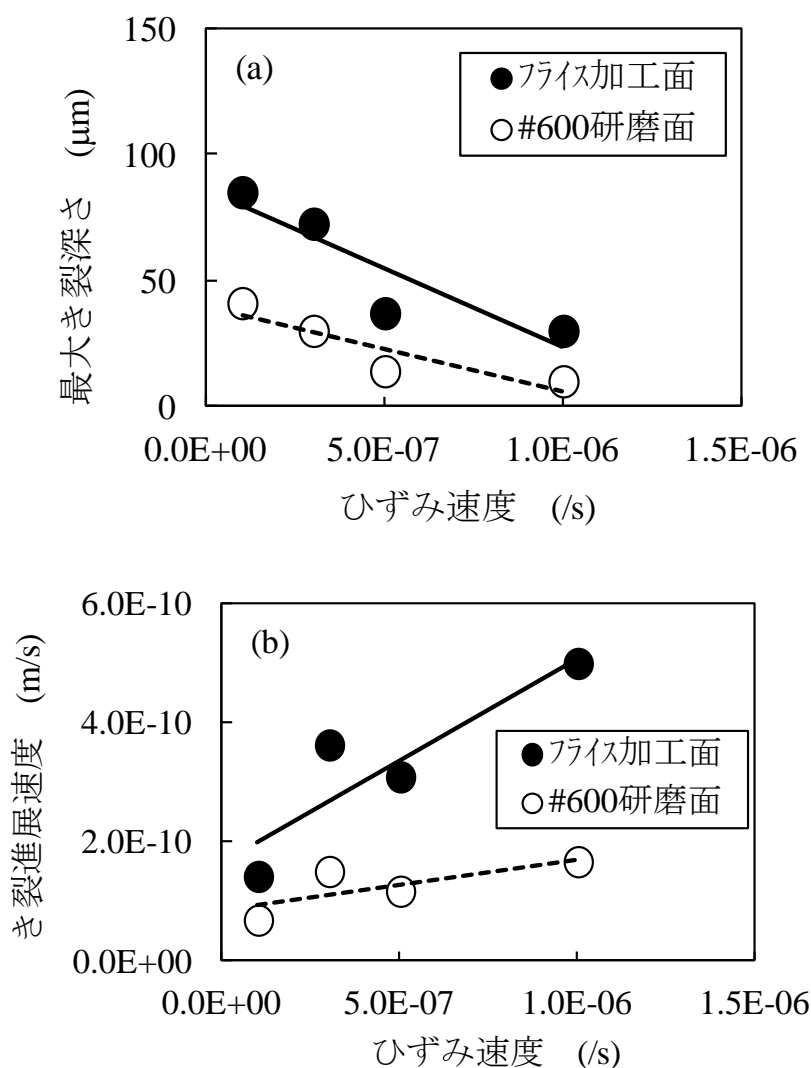


図 4-8 BWR 冷却水模擬環境における 316NG の SSRT によるひずみ速度とき裂との関係（288℃，32ppm，電気伝導度 $1 \mu\text{S}/\text{cm}$ (Na_2SO_4 添加)，すき間あり，ひずみ量 6%，
(a) 最大き裂深さ，(b) き裂進展速度)

次に途中止めした試験片の断面試料をエッチングし、き裂を光顕で観察して、き裂の先端が TG にあるか IG にあるかで、き裂形態の比較を行った．図 4-9 に最大き裂深さと見かけのき裂進展速度、図 4-10 にき裂個数の結果を示す．ひずみ速度 $5 \times 10^{-7} / \text{s}$ を境として、それ以上では TG き裂が主、それ以下ではひずみ速度の低下とともに IG き裂が主になっていく傾向が見られた．

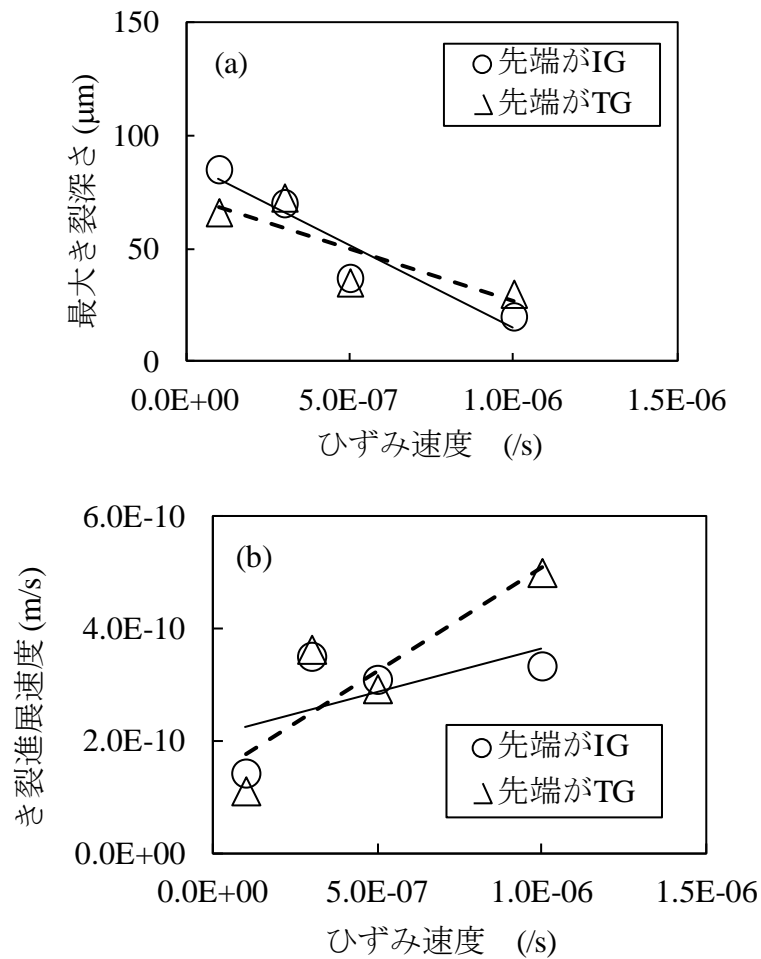


図 4-9 BWR 冷却水模擬環境における SSRT による 316NG のき裂形態に及ぼすひずみ速度の影響
(288°C , 32ppm, 電気伝導度 $1\text{ }\mu\text{S/cm}$ (Na_2SO_4 添加), フライス加工面, すき間あり, ひずみ量 6%,
(a) 最大き裂深さ, (b) き裂進展速度)

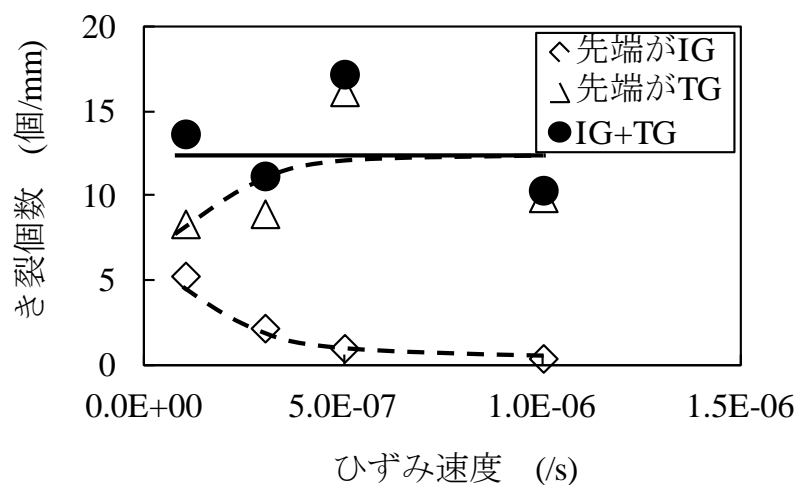


図 4-10 BWR 冷却水模擬環境における SSRT による 316NG のき裂個数に及ぼすひずみ速度の影響
(288°C , 32ppm, 電気伝導度 $1\text{ }\mu\text{S/cm}$ (Na_2SO_4 添加), フライス加工面, ひずみ量 6%)

図 4-11 に 6%ひずみ量で SSRT を中断した試験片におけるフライス加工側表面に観察されたき裂の代表的な断面観察結果を示す。

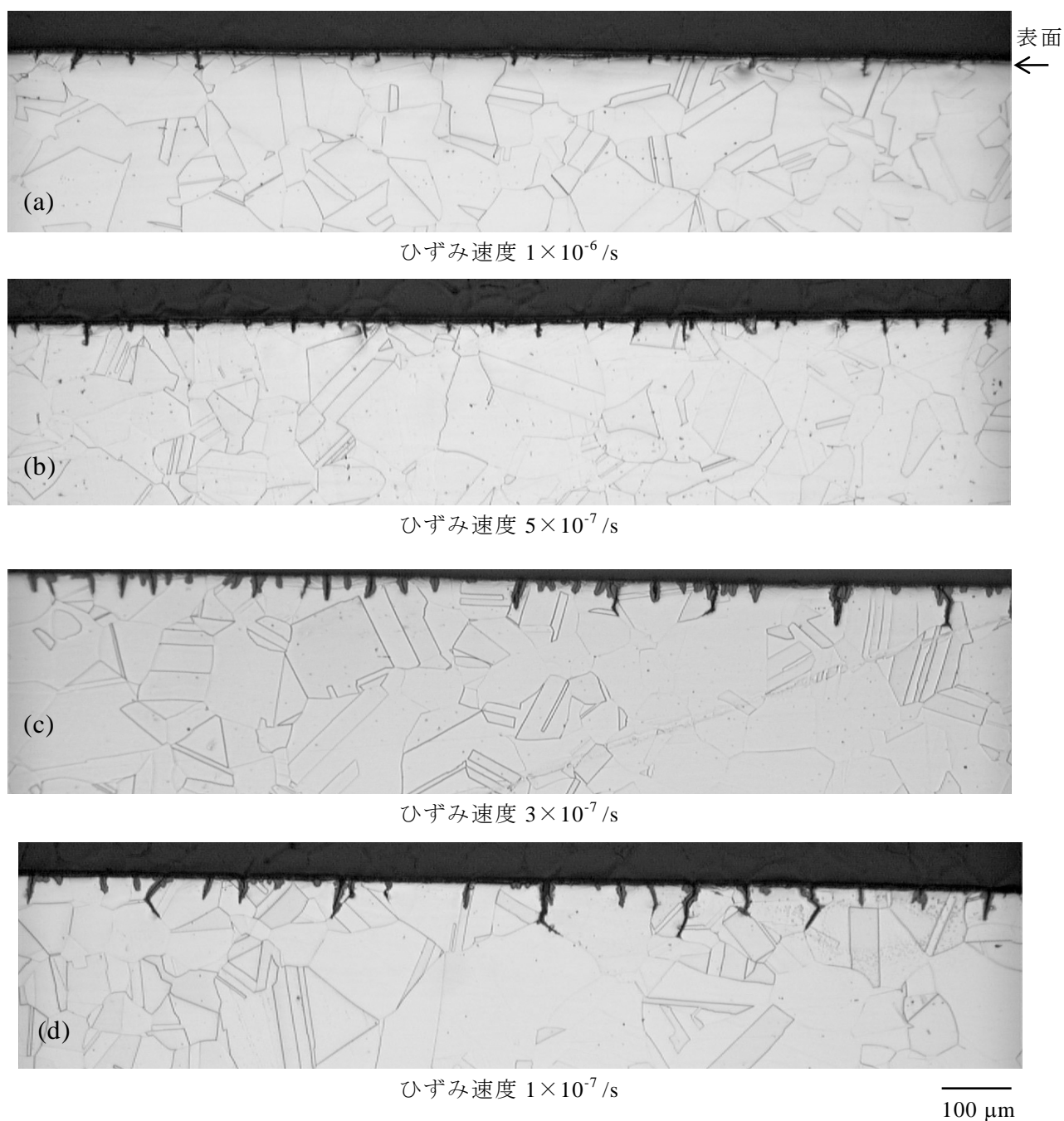


図 4-11 BWR 冷却水模擬環境での 316NG の 6%ひずみ量で中断した SSRT 後の
フライス加工側表面のき裂の形態に及ぼすひずみ速度の影響
(288℃, 32ppm, 電気伝導度 $1 \mu\text{S}/\text{cm}$ (Na_2SO_4 添加), すき間あり,
ひずみ速度 : (a) 1×10^{-6} /s, (b) 5×10^{-7} /s, (c) 3×10^{-7} /s, (d) 1×10^{-7} /s)

ひずみ速度の低下 ((a)→(d)) とともに IGSCC の頻度が向上するものの, 見かけのき裂進展速度は減少し, 加速試験としての優位性が低下する. そのため以降では, IGSCC が発生する条件であるすき間付与条件で, ひずみ速度 3×10^{-7} /s の試験条件で得られた結果について検討した.

4-3-2) 316NG のき裂進展挙動

SSRT におけるき裂進展の途中における挙動を調べるため BWR 冷却水模擬環境下で, 316NG を用いて, ひずみ速度 3×10^{-7} /s で, 途中停止ひずみ量を変化させたときの表面からのき裂の発生頻度とき裂深さの関係を評価した. 図 4-12 に SSRT 後平行部断面を光学顕微鏡で観察した結果の一例を示す. 図中に示すようにき裂は複数発生し, TGSCC(T)と IGSCC(I)が混在していた.

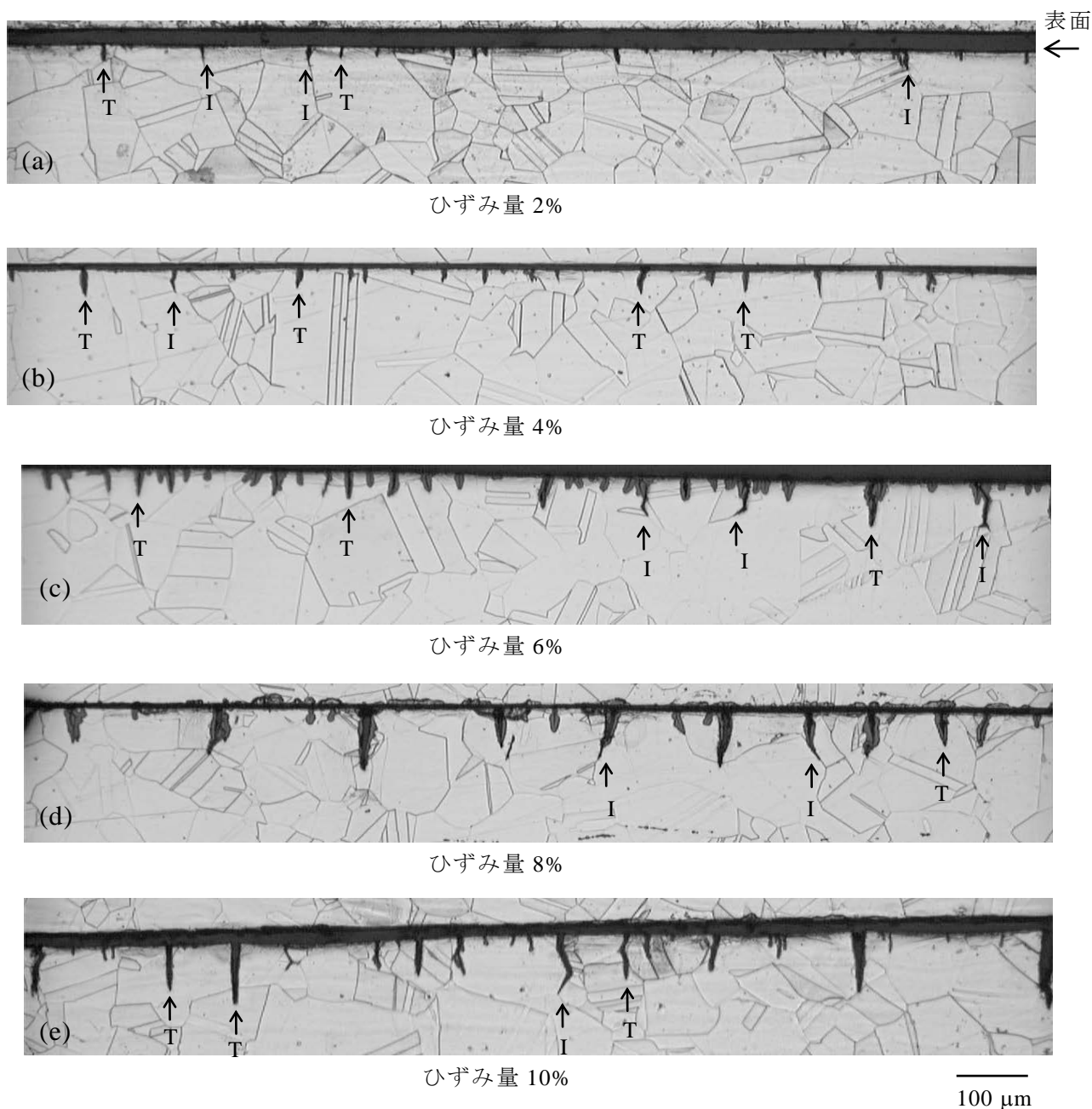


図 4-12 BWR 冷却水模擬環境での 316NG のフライス加工側表面における
き裂進展挙動に及ぼす途中止めひずみ量依存性
(288℃, 32 ppmDO, 電気伝導度 1 μ S/cm(Na_2SO_4 添加), すき間あり, ひずみ速度 3×10^{-7} /s,
途中停止ひずみ量 : (a) 2%, (b) 4%, (c) 6%, (d) 8%, (e) 10%)

途中止めした時のひずみ量とき裂個数との関係をフライス加工面と#600 研磨面とで比較した結果を図 4-13 に示す．ここに示すき裂個数は SSRT 試験片平行部を平行部長手方向縦断面において 100 倍の倍率で光学顕微鏡により観察したときの試験後平行部単位長さあたりのき裂個数(個/mm)である．IG と TG の区別は前述のようにき裂先端部のモードで判別している．IG き裂のき裂発生頻度は，TG き裂に比べ少ないものの，いずれにおいてもひずみ量 8%程度で飽和する傾向を示した．また IG き裂，TG き裂ともに，ひずみ量 6%までのき裂個数は#600 研磨面に比べてフライス加工面の方が多くなっており，SSRT の初期段階ではフライス加工によりき裂発生が促進されていることがわかる．一方ひずみ量 6%以上になると，表面加工層の有無による差は小さくなった．

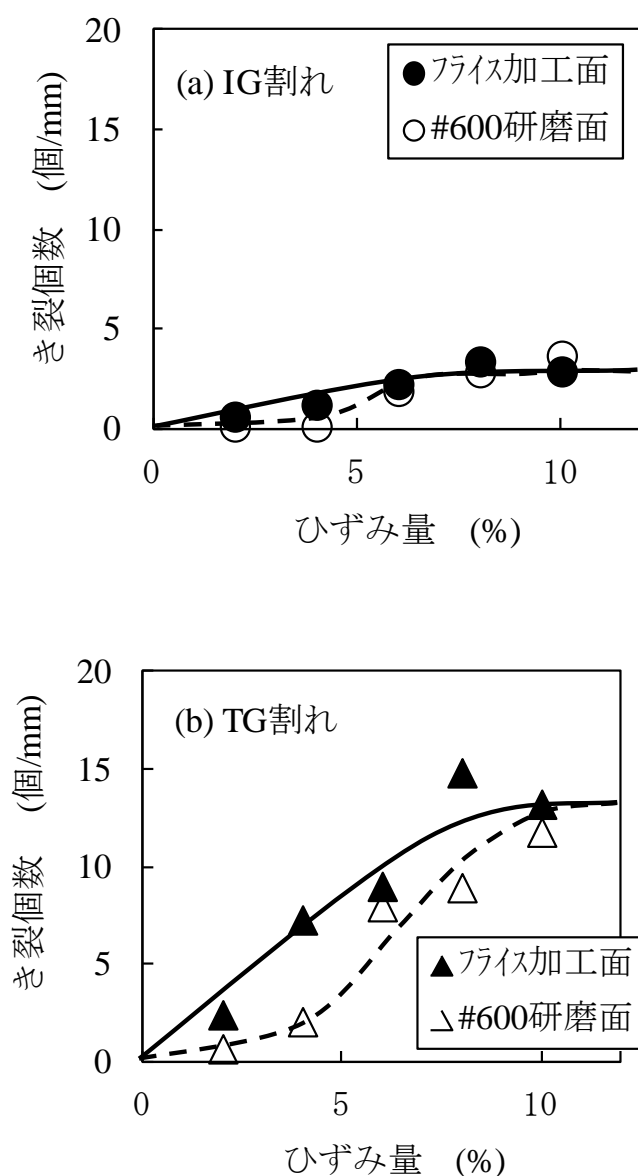


図 4-13 BWR 冷却水模擬環境でのフライス加工面および#600 研磨面の
316NG におけるき裂個数に及ぼす途中止めひずみ量依存性
(288℃，32 ppm DO，電気伝導度 1 μ S/cm(Na_2SO_4 添加)，すき間あり，ひずみ速度 3×10^{-7} /s)

図 4-14 にフライス加工面及び#600 研磨面における IG き裂と TG き裂のき裂個数を、10 μm 毎のき裂深さのヒストグラムで整理した結果を示す。き裂深さは、光学顕微鏡で 100 倍の倍率で断面観察されたものをすべて測定し、表面から垂直な深さ方向にき裂先端部までの距離をその深さとして求めた。図中矢印は各停止ひずみ量における最大き裂深さを示す。フライス加工面では、IG き裂、TG き裂ともに、ひずみ量 2% から 4% までの初期は、最大き裂個数のき裂深さが 10~20 μm から 20~30 μm に変化した。ひずみ量 4% 以上になると、最大き裂個数のき裂深さが 20~30 μm のまま、より深いき裂個数が増加している。これは、き裂が進展していることを示している。一方#600 研磨面では、IG き裂、TG き裂ともにひずみ量 4% 以下はき裂深さが 20 μm 以下のみで、き裂の個数はわずかである。ひずみ量 6% 以上で一部のき裂が長くなりき裂の進展が見られた。

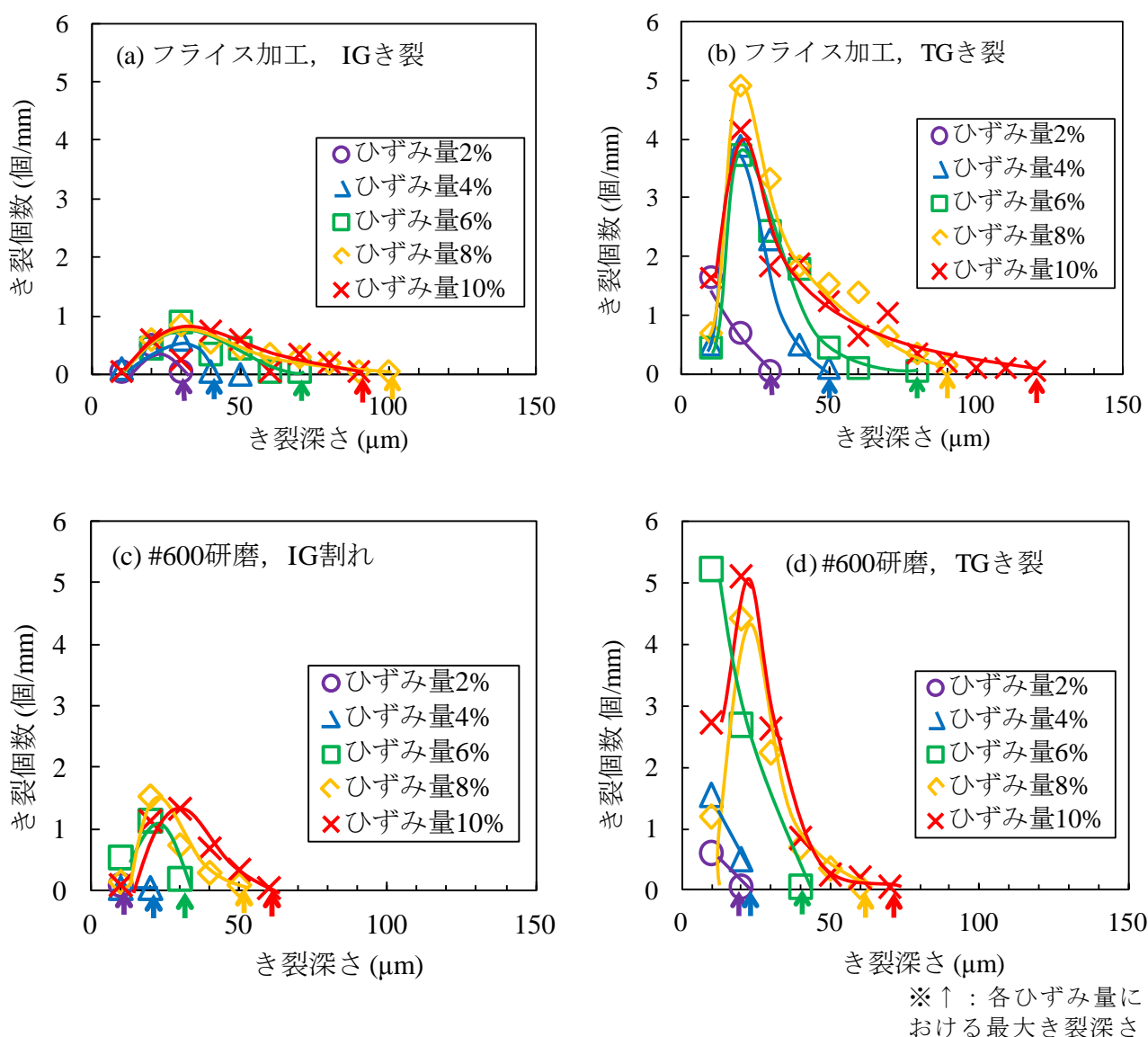


図 4-14 BWR 冷却水模擬環境でのフライス加工面および#600 研磨面の 316NG におけるき裂個数と
き裂深さの関係

(288 $^{\circ}\text{C}$ ，32 ppm DO，電気伝導度 1 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (Na_2SO_4 添加)，すき間あり，ひずみ速度 $3 \times 10^{-7}/\text{s}$ ，(a) フライス加工，IG き裂，(b) フライス加工，TG き裂，(c) #600 研磨，IG き裂，(d) #600 研磨，TG き裂)

図 4-15 に 316NG のひずみ量に対する最大き裂深さの関係を示す。フライス加工では最大き裂深さはひずみ量に比例して単調に増加していることから原点を通る近似直線（最小二乗法）を、#600 研磨ではひずみ量 6% 以上でき裂が進展しているとみなして 6% 以上のデータにより近似直線（最小二乗法）を求めた。SSRT ではき裂は複数個発生し、個々のき裂が試験時間とともに進展していく。これら発生・進展の挙動は確率的な現象であると考えられ、直線で近似した平均的な傾きに、ひずみ速度を乗じて、き裂進展速度とした。その結果を表 4-5 に示す。316NG のき裂進展速度は 3×10^{-10} m/s 程度と見積もられ、IG き裂と TG き裂でき裂の進展挙動に大差なく、フライス加工面と #600 研磨面は、き裂が発生する頻度は異なるが、き裂の進展速度は同程度とみなされる。以下ではフライス加工面における IG き裂の結果についてのみ論じることとする。

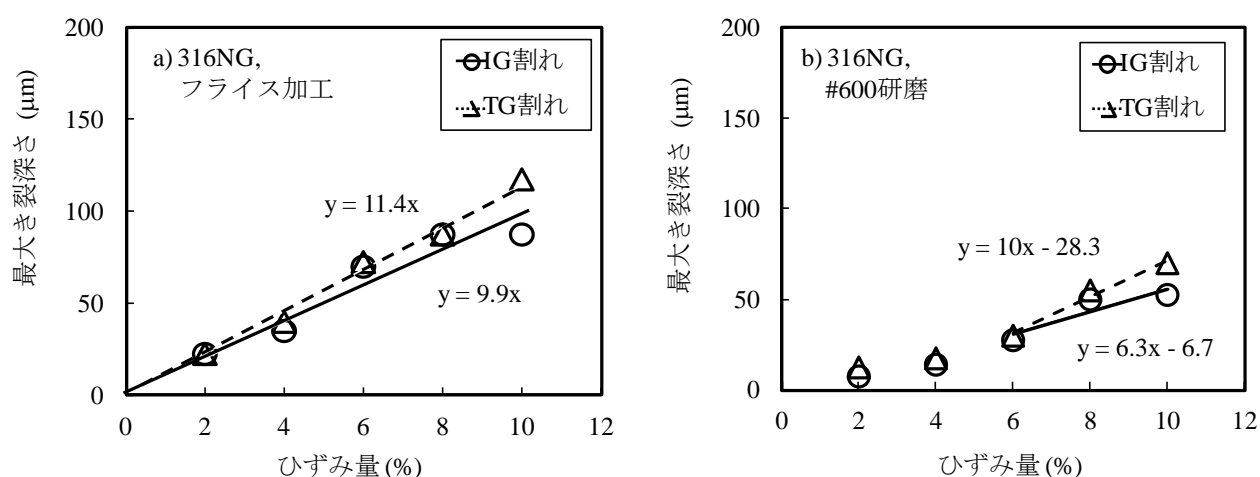


図 4-15 BWR 冷却水模擬環境でのフライス加工面および#600 研磨面の 316NG のき裂進展挙動
(288℃, 32 ppmDO, 電気伝導度 1 μS/cm(Na₂SO₄ 添加), すき間あり, ひずみ速度 3×10^{-7} /s)

表 4-5 BWR 冷却水模擬環境における 316NG の表面加工によるき裂進展速度への影響
(288℃, 32 ppmDO, 電気伝導度 1 μS/cm(Na₂SO₄ 添加), すき間あり, ひずみ速度 3×10^{-7} /s)

	き裂進展速度(m/s)	
	IG き裂	TG き裂
フライス加工	3.0×10^{-10}	3.4×10^{-10}
#600 研磨	1.9×10^{-10}	3.0×10^{-10}

SSRT におけるき裂の進展の模式図を図 4-16 に示す。フライス加工面では、ひずみ量が 2~4%の低い値においてもき裂が多く発生し進展する，そしてひずみ量 8%以降はき裂の数は飽和し，き裂の進展が主体となる．一方#600 研磨面では，歪量 2~4%でのき裂発生数はフライス加工に比べ少ない．しかしひずみ量 6%以降ではき裂が多く発生し，フライス加工面と同様にき裂が進展する．

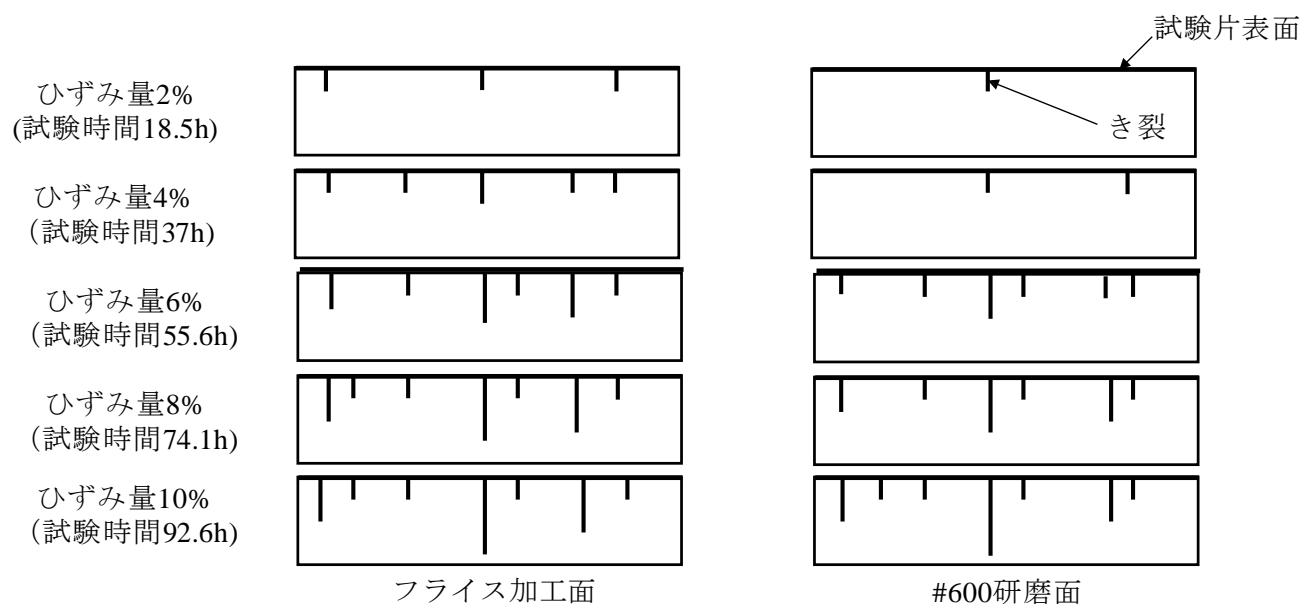


図 4-16 非鋭敏化 316NG における SSRT 法でのひずみ増加に伴う裂進展の模式図

4-3-3) 18Cr-8Ni 系ステンレス鋼のき裂進展挙動

316, 304, および 347 について, 表 4-3 に示す標準条件にて, 316NG と同様にき裂進展挙動を調べた. 代表的なき裂の写真を図 4-17 に示す. ひずみ量 6, 8, 10% (304 ではひずみ量 2, 6, 10% で実施) におけるフライス加工面における IG き裂の最大き裂深さ変化を図 4-18 に示す.

図 4-18 に示すように IG き裂の最大き裂深さは停止ひずみ量の増加とともに, 増加する傾向が見られた. フライス加工面では, 図 4-15 に示したように SSRT 試験開始時よりき裂が進展していると考えられるため, これら測定点 3 点と原点とを含む 4 点について, 最小二乗法により近似直線を求めた. 各鋼種について, 図 4-18 の近似直線の傾きにひずみ速度を乗じて, 平均的なき裂進展速度を求めた結果を表 4-6 に示す. いずれの鋼種でもそのき裂進展速度は約 3×10^{-10} m/s で, 18Cr-8Ni 系オーステナイト系ステンレス鋼では, き裂進展速度に大きな違いはないと考えられる.

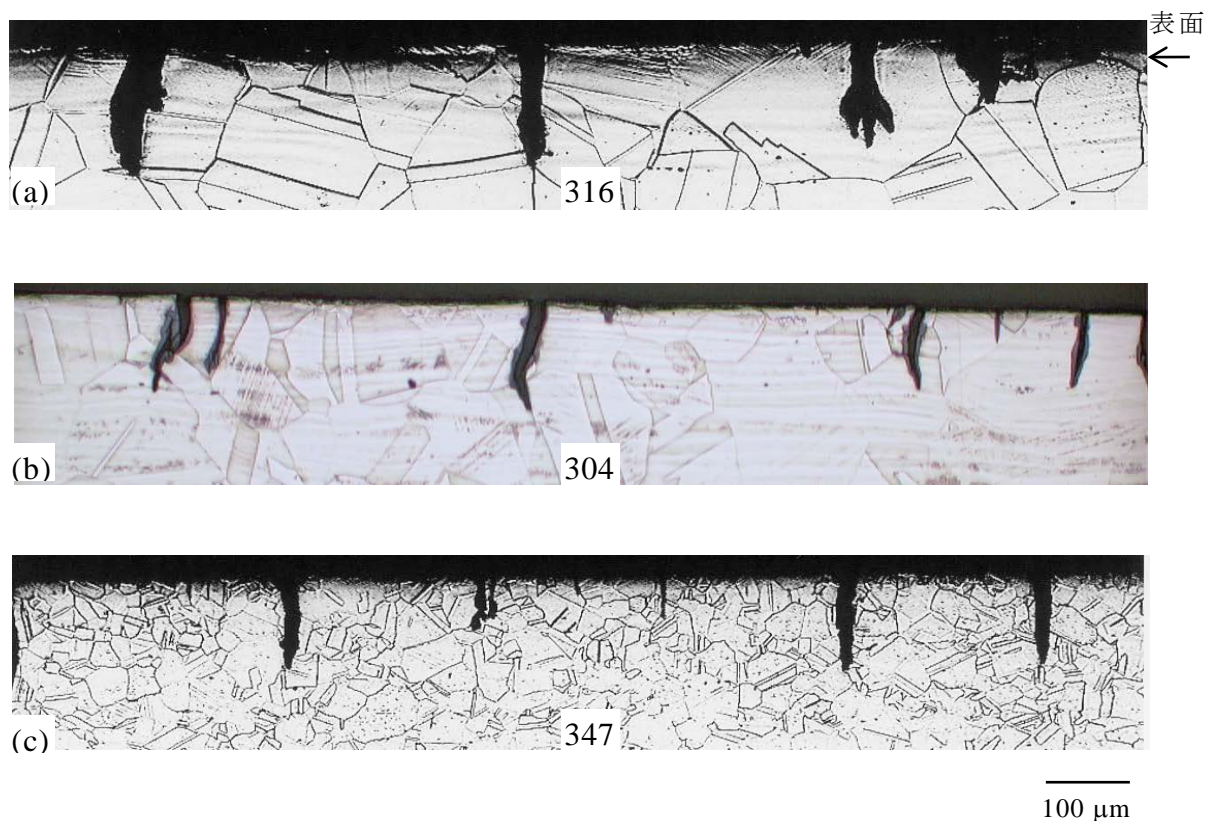


図 4-17 BWR 冷却水模擬環境における表面フライス加工した各種鋼の SSRT 試験後断面観察 (288℃, 32 ppmDO, 電気伝導度 1 μ S/cm(Na_2SO_4 添加), ひずみ速度 3×10^{-7} /s, 停止ひずみ量 10%, (a) 316, (b) 304, (c) 347)

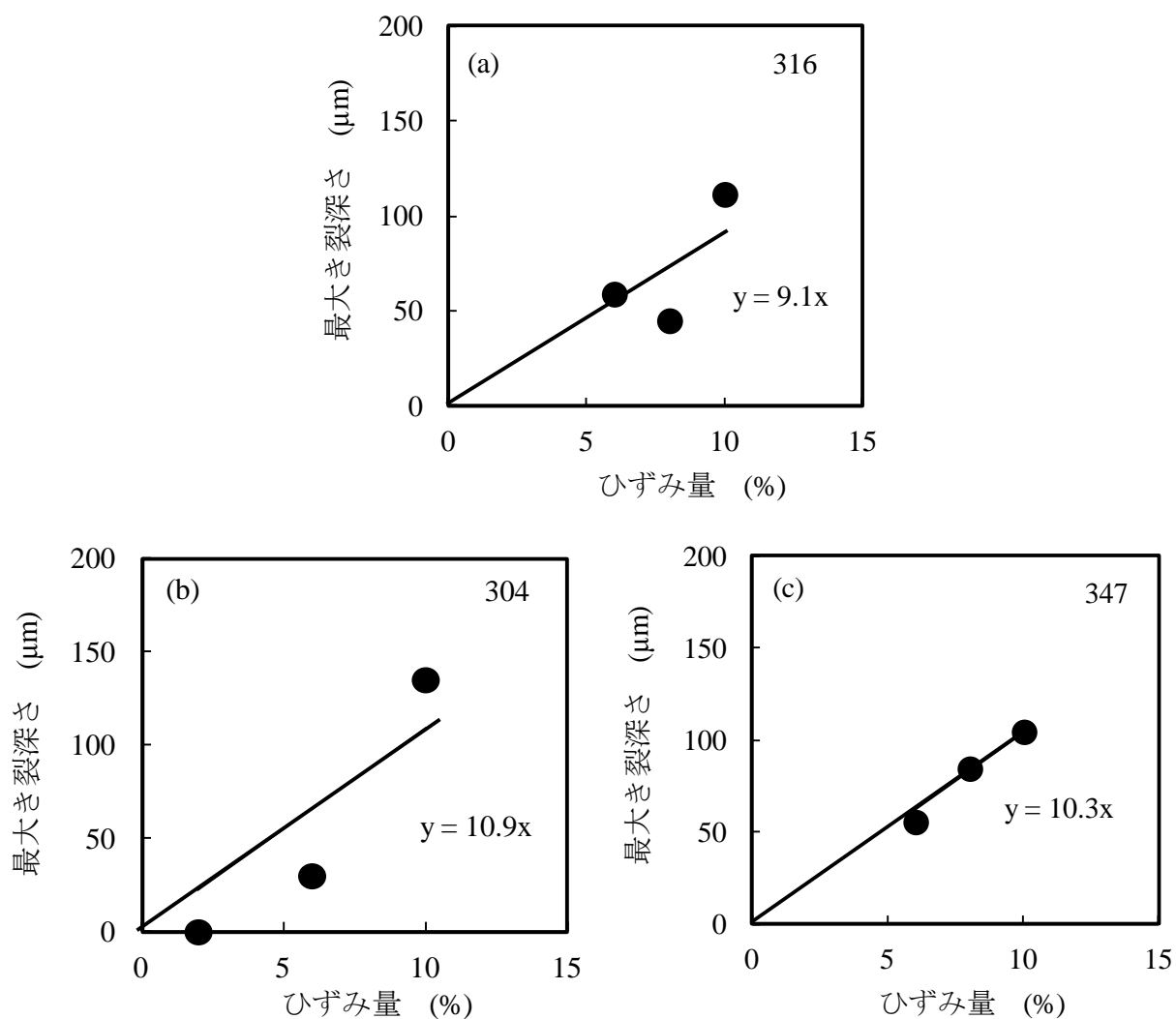


図 4-18 BWR 冷却水模擬環境における各種鋼のき裂進展挙動
(288℃, 32 ppmDO, 電気伝導度 1 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (Na_2SO_4 添加), フライス加工面, すき間あり,
ひずみ速度 $3 \times 10^{-7}/\text{s}$, (a) 316, (b) 304, (c) 347)

表 4-6 BWR 冷却水模擬環下での SSRT で求めたフライス加工した各種鋼のき裂進展速度
(288℃, 32 ppmDO, 電気伝導度 1 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (Na_2SO_4 添加), フライス加工面,
すき間あり, ひずみ速度 $3 \times 10^{-7}/\text{s}$)

材質	き裂進展速度 (m/s)
316NG	3.0×10^{-10}
316	2.7×10^{-10}
304	3.3×10^{-10}
347	3.1×10^{-10}

4-3-4) 316NG のき裂進展挙動に及ぼす試験環境因子の影響

316NG の SSRT における 6, 10%ひずみの途中止めを行い、き裂深さのひずみ量依存性からき裂進展速度に対する温度、DO、電気伝導度の影響について調べた結果を図 4-19 に示す。図 4-19(a)は、DO を 8 ppm、電気伝導度を 1 $\mu\text{S}/\text{cm}$ に固定して温度の影響について調べた結果で、横軸温度の逆数に対して縦軸き裂進展速度を対数プロットで示している。温度は 288°C 付近で最大のき裂進展速度を示した。図 4-19(b)は温度を 288°C、電気伝導度を 1 $\mu\text{S}/\text{cm}$ に固定して DO の影響を調べた結果、図 4-19(c)は温度を 288°C、電気伝導度を 1 $\mu\text{S}/\text{cm}$ に固定して電気伝導度の影響を調べた結果である。DO、電気伝導度は、各々増加とともにき裂進展速度は増加した。

従来の知見によると、き裂進展速度の温度依存性は、鋭敏化 SUS304 では 200~300°C にき裂進展速度にピークがあることが知られている⁶⁾。Andresen⁷⁾は、き裂進展速度の温度依存性は金属酸化物の溶解度やイオン化エネルギーなどの熱力学的条件の影響を強く受けていると報告している。すなわち、温度がき裂進展速度のピークより低い場合では、温度の増加とともに腐食反応が活性化され、き裂進展速度が大きくなる。また温度の増加とともに腐食反応が促進され、サンプル表面への腐食生成物の堆積が進むと、温度の増加により冷却水の pH が増加して金属の溶解度が減少する影響が強くなり、き裂進展速度が小さくなるとしている。

図 4-19(b)のように DO の影響については、き裂進展速度は DO の増加とともに増加した。不活性ガス(Ar)をバブリングした脱気環境(DO<0.01 ppm)に比べて、酸素ガスをバブリングした DO=32 ppm では、316NG のき裂進展速度は約 10 倍に増加した。従来の知見によると、鋭敏化 SUS304 についても DO=0.01~30 ppm においては、DO の増加とともにき裂進展速度は約 10 倍に増加する傾向が見られ⁸⁾、本結果は同じ傾向を示した。

電気伝導度の影響も、DO と同様にき裂進展速度は電気伝導度の増加とともに増加した。試験中に循環水を常時イオン交換樹脂に介して<0.1 $\mu\text{S}/\text{cm}$ に抑えた場合と比べて、試験開始前に循環水に Na_2SO_4 を添加して 10 $\mu\text{S}/\text{cm}$ に制御した条件では、316NG のき裂進展速度は、約 2 倍であった。

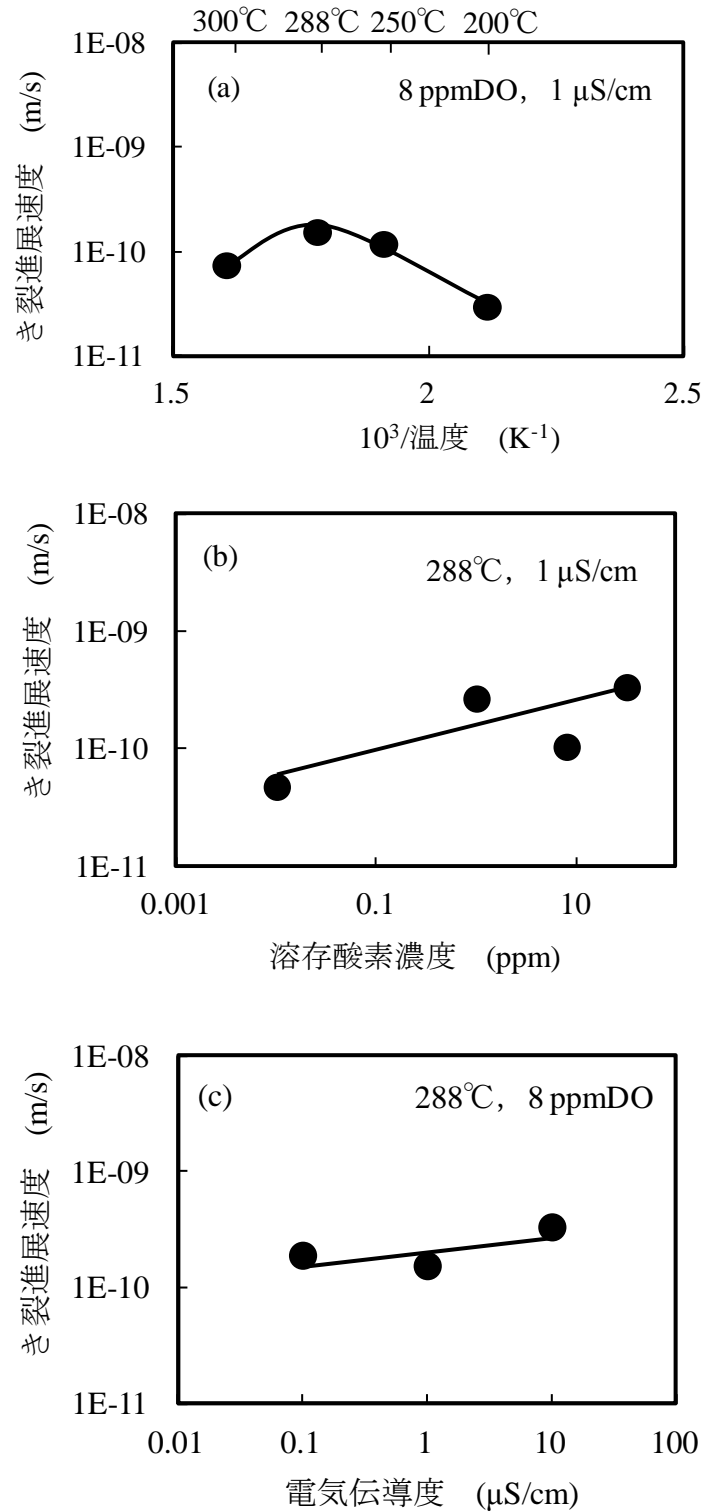


図 4-19 フライス加工した 316NG のき裂進展速度に及ぼす温度と水の試験環境因子の影響
(すき間あり，ひずみ速度 $3 \times 10^{-7}/\text{s}$ ，(a) 温度，(b) 溶存酸素濃度，(c) 電気伝導度)

4-4) 考察

4-4-1) 耐SCC性に及ぼす表面加工層の影響

本研究では、最初に SSRT により SCC き裂進展を評価する手法について検討した。使用した SSRT 試験片は、CT 試験片のような予き裂がないため、試験開始直後は SCC き裂発生段階にあると考えられる。したがって、SSRT における SCC き裂進展挙動を評価するためには、SCC き裂発生挙動についても把握しておく必要がある。

316NG の湿式研磨面ならびにフライス加工面について SSRT を実施した結果、図 4-13～4-15 に示したように、湿式研磨した面では 5%前後のひずみ量から急激に SCC 発生頻度が増大する傾向が認められた。316NG の応力-ひずみ曲線のデータから、5%のひずみ量では引張り応力が約 300 MPa であるので、SCC も約 300 MPa をしきい値に、それ以上で発生すると考えることができる。

鋭敏化ステンレス鋼について Clarke ら⁹⁾は、288℃、DO=0.2 ppm で AISI304 を定荷重法により評価している。その結果によると SCC の発生限界値は約 150 MPa で、試験温度 (288℃) における 0.2%耐力にほぼ相当する値である。

非鋭敏化ステンレス鋼について竹田ら¹⁰⁾は、316NG の表面加工材ならびに冷間加工材を用いて SCC 発生限界応力値を評価している。供試材は 50%冷間圧延した 316NG を用い、SCC 試験は板状試験片を 2 枚重ねてすき間を形成させた 4 点曲げ法により実施した。試験は、温度 288℃、純水に $\text{SO}_4=0.2$ ppm を添加し、溶存酸素を 8 ppm とした溶液中で 1000 h 実施した。負荷応力は室温にて 0.2%耐力の 0.5, 0.75, 1 倍の値を付与した。その結果、図 4-20 に示すように SCC 発生限界応力値は図中の点線より約 600 MPa と、塩化物環境での限界応力値(100~200 MPa)に比べて高い値であった。SSRT では動的なひずみが付与されるため、静的なひずみ付与試験に比べて SCC が加速されることが知られている¹¹⁾。両方で限界応力の絶対値は異なるものの、非鋭敏化ステンレス鋼の SCC 発生限界応力値は固溶化処理材の 0.2%耐力よりもかなり高い値であることが伺える。

一方、表面加工面では、SSRT 開始初期から表面直下へ高い引張り応力が付与されると考えられるため、図 4-13 にも示したように、SCC は SSRT 開始後直ちに発生している。

以上述べたように、表面加工層が存在すると、応力負荷状態では、表面に高い引張り応力が付与されていると推定される。その結果、限界応力値の高い非鋭敏化ステンレス鋼にも SCC が発生すると考えられる。

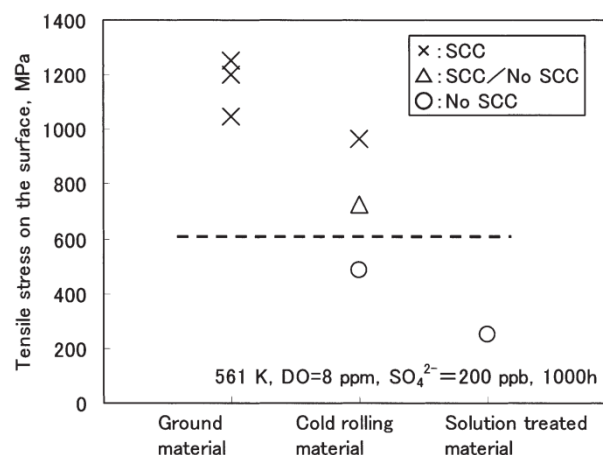


図 4-20 SCC 発生に及ぼす加工層の影響¹⁰⁾

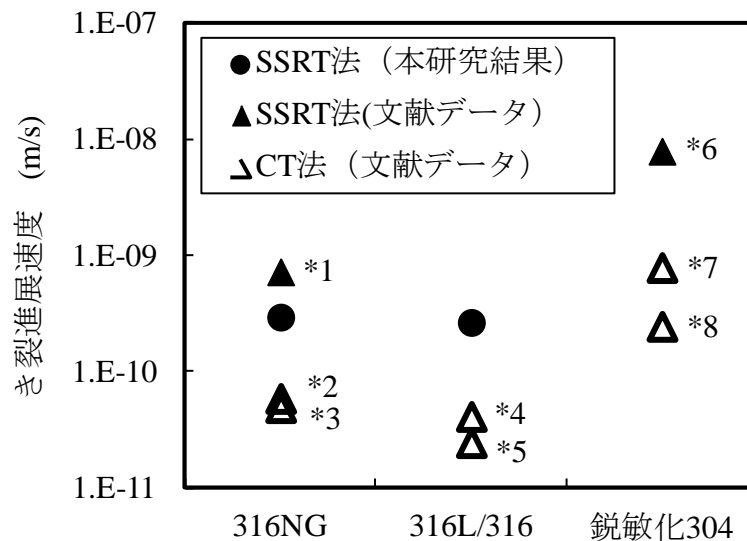
4-4-2) SSRT と他のき裂進展試験との比較

SSRT 試験後のき裂発生状態から両側面き裂のモデルを仮定すると、本試験片の応力拡大係数は以下の式(4-1)で表されることが知られている¹²⁾。

$$K = \sigma \times \sqrt{(\pi a) \times \{1 + 0.122 \cos^4(\pi a/2b)\}} \times \sqrt{\{(2b/\pi a) \tan(\pi a/2b)\}} \quad \cdots (4-1)$$

ここで σ は応力、 a はき裂長さ、 $2b$ は板幅である。SSRT の応力-ひずみ曲線において、最大ひずみ量 10% で 316NG に付与される応力は約 370 MPa であった。式(4-1)にこの値とき裂長さ 120 μm 、板幅 2 mm を代入して得られるき裂先端部での応力拡大係数は約 8 MPa $\sqrt{\text{m}}$ と見積もれる。但し、CT 試験は平面ひずみ条件であるのに対して、SSRT は平面応力条件と考えられ、き裂先端部の塑性域における破壊力学的モードが異なり、同じ条件ではない。ここではこのような前提で、SSRT によって求めたき裂進展速度を CT 試験におけるそれとの比較を行った。

従来の知見を含め SSRT によって得られた SCC き裂進展速度を、CT 試験によって求められた文献値と比較した結果を図 4-21 に示す。



[従来研究における供試材及び試験条件]

*1 : 焼きなまし, 289°C, 0.2 ppmDO, 0.90 $\mu\text{S}/\text{cm}$, $2 \times 10^{-7} / \text{s}$ ¹³⁾

*2 : 焼きなまし, 288°C, $\geq 150 \text{ mV}_{\text{SHE}}$, $\leq 0.2 \mu\text{S}/\text{cm}$, $\sim 30 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ ¹⁴⁾

*3 : 焼きなまし, 288°C, 0 V_{SHE} , 0.5 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 27.5 MPa $\sqrt{\text{m}}$ ¹⁵⁾

*4 : 焼きなまし, 288°C, 0.2 ppmDO, 0.5 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 27.5 MPa $\sqrt{\text{m}}$ ¹⁵⁾

*5 : 焼きなまし, 288°C, $\geq 150 \text{ mV}_{\text{SHE}}$, $\leq 0.2 \mu\text{S}/\text{cm}$, $\sim 50 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ ¹⁴⁾

*6 : ショットピーニング, 288°C, 8 ppmDO, $< 0.4 \mu\text{mhos}\cdot\text{cm}$ ($< 2.5 \mu\text{S}/\text{cm}$), $2.1 \times 10^{-7} / \text{s}$ ³⁾

*7 : 焼きなまし, 288°C, 0 V_{SHE} , 0.5 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 27.5 MPa $\sqrt{\text{m}}$ ¹⁶⁾

*8 : 焼きなまし, 288°C, 0.2 ppmDO, 0.5 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 31 MPa $\sqrt{\text{m}}$ ¹⁵⁾

図 4-21 SSRT 法と CT 法で求めたき裂進展速度の比較

図 4-21 に示すように SSRT による 316NG, 316L, 316 の非鋭敏化ステンレス鋼のき裂進展速度は CT 試験に比べて約 10 倍速く、CT 試験によって求めた鋭敏化 304 のき裂進展速度に近い値が得られ

た．316 と 304 の材質の影響について，CT 試験（ K 値=27.5～50 MPa $\sqrt{\text{m}}$ ）では，図 4-21 のように非鋭敏化 316（316NG，316L，316）のき裂進展速度は同程度であり，鋭敏化 304 のき裂進展速度は非鋭敏化 316 の約 10 倍大きい値を示している．一方 SSRT の非鋭敏化 316（316NG，316L，316）に比べ鋭敏化 304 は約 10 倍大きいき裂進展速度を示す結果は，先ほど述べた CT 試験の結果と同じ傾向を示しており，材質の影響に関して，SSRT による評価は CT 試験結果と同様の傾向を示した．

本研究で得られた 18Cr-8Ni 系の非鋭敏化既存ステンレス鋼のき裂進展速度は，表 4-6 にも示したように，鋼種間の差はほとんど認められず，約 3×10^{-10} m/s の値であった．これらの値は SSRT のひずみ速度を 3×10^{-7} /s として求めたものである．表 4-4 に示したように，ひずみ速度 3×10^{-7} /s の TGSCC と IGSCC の混在形態から， 5×10^{-7} /s に高めると TGSCC のみに変化した．Ford ら³⁾も鋭敏化 304 ステンレス鋼について検討し，ひずみ速度を高めるとき裂進展速度は速くなるが，き裂形態が IGSCC から TGSCC に変化することを報告している．

以上のように，SSRT ではひずみ速度によって SCC き裂進展速度が変わるとともに，き裂形態も変わりうることに注意する必要がある．また，材質や環境によっても，SCC 感受性は変化するため実機の SCC 挙動を評価するために試験条件を適切に選定する必要がある．そのような限界はあるものの，SSRT は表面加工層を有する非鋭敏化ステンレス鋼の初期段階における SCC き裂進展挙動を，簡便にかつ材質間の比較評価等に活用できる手法となりうる．

4-5) 結論

BWR 冷却水模擬環境における非鋭敏化ステンレス鋼の SCC き裂進展挙動を SSRT により評価し，以下の結論を得た．

- (1) すき間及び表面加工層はき裂の発生を促進したが，き裂の進展に及ぼす影響は小さかった．
- (2) き裂進展速度に及ぼす環境因子の影響として，温度は 288℃付近にき裂進展速度がピークを持ち，溶存酸素濃度，電気伝導度の増加とともにき裂進展速度が増加した．
- (3) 316NG，316，304，347 のき裂進展速度は大きく異なることなく，ひずみ速度 3×10^{-7} /s での値は，約 3×10^{-10} m/s であった．
- (4) ひずみ速度 3×10^{-7} /s での SSRT によって得られたき裂進展速度は CT 試験で得られるき裂進展速度に比べて約 10 倍の大きな値を示した．
- (5) SSRT は，ひずみ速度によりき裂進展速度とともにき裂形態が変化する点に留意が必要となるが，BWR 冷却水環境における非鋭敏化ステンレス鋼の SCC を簡便に評価する手法として利用できることを明らかにした．

4-6) 参考文献

- 1) 鈴木俊一, 高守謙郎, 熊谷克彦, 大木俊, 福田俊彦, 山下裕宣, 二見常夫, “BWR における低炭素ステンレス鋼の SCC 形態の評価”, *圧力技術*, 第 42 巻, 第 4 号, p. 188-198, 2004.
- 2) 山本道好, “沸騰水型原子炉における応力腐食き裂現象とその対策”, *金属*, Vol. 73, No. 8, p.731-734, 2003.
- 3) F. P. Ford, M. J. Povich, “The Effect of Oxygen Temperature Combinations on the Stress Corrosion Susceptibility of Sensitized Type 304 Stainless Steel in High Purity Water”, *Corrosion*, Vol. 35, No. 12, p. 569-574, December 1979.
- 4) 釜谷昌幸, 福村卓也, 戸塚信夫, “突起付与試験片による応力腐食き裂加速試験”, *材料と環境*, Vol. 52, No. 10, p. 554-560, 2003.
- 5) 菱田護, 川久保隆, 高林純一, “材料の環境による脆化評価のための低ひずみ速度試験法”, *材料試験技術*, Vol. 24, No. 1, p. 19-23, 1979.
- 6) K. Arioka, M. Hourai, S. Okamoto, K. Onimura, “The Effects of Boric Acid, Solution Temperature, and Sensitization on SCC Behavior under Elevated Temperature Water”, *Corrosion*, Paper no. 135, 1983.
- 7) P. L. Andresen, “Effects of Temperature on Crack Growth Rate in Sensitized Type 304 Stainless Steel and Alloy 600”, *Corrosion*, Vol. 49, No. 9, p. 714-725, 1993.
- 8) S. Szklarska-Smilalowska, G. Cragolino, “Stress Corrosion Cracking of Sensitized Type 304 Stainless Steel in Oxygenated Pure Water at Elevated Temperature (Review)”, *Corrosion*, Vol. 36, No. 12, p. 653-665, December 1980.
- 9) W. L. Clarke, G. M. Gordon, “Investigation of Stress Corrosion Cracking Susceptibility of Fe-Ni-Cr Alloys in Nuclear Reactor Water Environments”, *Corrosion*, Vol. 29, No. 1, p. 1-12, January 1973.
- 10) 竹田貴代子, 谷山明, 工藤赳夫, 内田仁, 水木純一郎, “表面硬化層を有する低炭素 316 ステンレス鋼の高温水中での SCC 挙動”, *材料と環境*, Vol. 58, No. 6, p. 228-233, 2009.
- 11) 菱田護, 川久保隆, 中川雄二, 有井満, “沸騰水型原子炉配管の粒界応力腐食き裂の発生モデル”, *東芝レビュー*, 36 巻, 7 号, p. 665-670, 1981.
- 12) 日本金属学会編, *金属データブック*, 丸善, p. 420, 平成 16 年.
- 13) W. J. Shack, T. F. Kassner, P. S. Maiya, J. Y. Park, W. E. Ruther, “BWR Pipe Crack and Weld Clad Overlay Studies”, *Nuclear Engineering and Design*, Vol. 89, p. 295-303, 1985.
- 14) 生田目聡, 鈴木俊一, 田中徳彦, 伊藤幹郎, 国谷治郎, 島貫静, “BWR 炉内環境中でのオーステナイト系ステンレス鋼の SCC 進展速度と評価線図の提案”, *日本機械学会 2002 年度年次大会講演論文集*, p. 441-442, 2002.
- 15) P. L. Andresen, “Environmentally Assisted Growth Rate Response of Nonsensitized AISI 316 Grade Stainless Steels in High Temperature Water”, *Corrosion*, Vol. 44, No. 7, p. 450-460, July 1988.
- 16) 須藤亮, 伊藤幹郎, 矢島正美, “SUS316L の高温水中での粒界腐食感受性と SCC き裂進展”, *防食技術*, Vol. 39, No. 12, p. 669-673, 1990.

第 5 章

非鋭敏化材の耐 SCC 性に及ぼす成分 の影響

5-1) はじめに

第4章では、SSRTを利用した加速評価法により、BWR冷却水環境における非鋭敏化ステンレス鋼のき裂進展挙動を評価した。ここでは、実機で起る表面加工層でのTGき裂から内部でIGき裂に遷移して進展することを踏まえて、割れ形態を考慮しつつSSRT試験法の検討を行った。その結果、検討したSSRT試験法を用いてSUS316, SUS304, SUS347の耐SCC性を評価した結果、それらのき裂進展速度は約 3×10^{-10} m/sで同程度であり、CT試験で得られるき裂進展速度の約10倍大きい値となった。さらに材質ごとの裂進展速度の傾向はCT試験とSSRTは類似した結果を示したことから、SSRTはBWR冷却水環境における非鋭敏化ステンレス鋼のSCCを簡便に評価できることを明らかにした。

また、竹田ら¹⁾は表面加工層を有する18Cr-8Ni系オーステナイトステンレス鋼について、すき間付き4点曲げビーム試験によるSCC発生の限界応力の評価する手法を開発し、SCC発生には限界応力値が存在し、その値は公知の塩化物環境などに比べ極めて大きいことを示している。

従来の研究から非鋭敏化ステンレス鋼のSCCは鋭敏化が主要な要因ではないものの、高温水中の耐SCC性に対して鋭敏化が要因の一つと考えられ、Cr量の影響が大きいことが推定される。またBWR冷却水環境を想定した非脱気高温水環境では、ステンレス鋼は鋭敏化により粒界Cr濃度が減少し、耐食性が低下することで、SCCが促進されと考えられている^{2,3)}。またオーステナイトステンレス鋼にはCrとともにNiが主要な元素として含まれているが、寺地ら⁴⁾は、このNiとCrの影響について表面の腐食性生物の皮膜の構造の観点から調べ、皮膜が外層は α -Fe₂O₃が主体、内層にCrとNiを含むスピネル酸化物から成ることを報告している。しかしこの皮膜の構造に着目して非鋭敏化ステンレス鋼の耐SCC性に及ぼすCrやNi量の影響について調べた知見はほとんどない。

本章では、4章でその有効性を確認したSCC評価の手法を利用して、BWR模擬環境における非鋭敏化材の耐SCC性に及ぼすCr, Niの影響を調べる。

5-2) 実験方法

5-2-1) 供試材

表5-1に供試材の主要元素成分を示す。Feをバランス元素とした。各供試材を選んだ目的を以下に記す。

- ✓ A1~A6: Cr量の影響を系統的に調べる目的で、Ni量を約20%で一定にしてCr量を16.5~26.5%に変化。
- ✓ A2およびB1~B5: Ni量の影響を系統的に調べる目的で、Cr量を約20%で一定にしてNi量を12.6~59.8%に変化。
- ✓ C1~C3: CrとNiが20%前後の耐SCC性を詳細に調べる目的に利用。
- ✓ SUS316L, SUS304L, 690合金: 比較材

素材はラボ溶解により作製した。熱間鍛造及び熱間圧延で板材に加工し、焼きなまし熱処理を行った後に、断面減少率50%で冷間圧延した。その後、最終の固溶化熱処理を1060℃に30 min保持後水冷で行った。

表 5-1 供試材主要元素の化学組成 (mass%, - : 無添加)

材料番号	C	Ni	Cr	Fe	Mo
A1	0.010	19.4	16.5	bal.	-
A2	0.012	20.0	20.2	bal.	-
A3	0.015	20.0	22.9	bal.	-
A4	0.010	19.5	24.5	bal.	-
A5	0.016	19.9	25.2	bal.	-
A6	0.009	20.1	26.5	bal.	-
B1	0.015	12.6	20.4	bal.	-
B2	0.014	15.1	20.4	bal.	-
B3	0.016	17.5	20.5	bal.	-
B4	0.010	40.0	20.1	bal.	-
B5	0.010	59.8	20.2	bal.	-
C1	0.015	17.5	22.9	bal.	-
C2	0.019	15.0	25.4	bal.	-
C3	0.016	17.4	25.4	bal.	-
SUS316L	0.011	12.1	17.3	bal.	2.8
SUS304L	0.010	9.2	18.3	bal.	-
690合金	0.020	59.8	29.3	bal.	-

5-2-2) 試験片

実機では非鋭敏化ステンレス鋼の表面加工層が SCC 発生の加速要因と考えられているため、本研究では SCC 試験片に表面加工層を付与した。加工層の付与条件を表 5-2 に示す。SCC 評価にすき間付 4 点曲げビーム試験を用いた。

4 点曲げビーム試験のため、厚さ 2 mm、幅 10 mm、長さ 75 mm の板状試験片を機械加工により所定の板材から切り出して作製し、試験片断面において表面より深さ 50 μm の位置での試験片の硬度が $H_v=300$ となることを目標に、固溶化材に砥石による機械加工を施した。機械加工は、試験片供試面を一様に加工するため平面研削を用いた。研削は、平面研削盤 (OKAMOTO-PSG-63) にて、粒度 #36 の砥石に研削油を用い、一方向に研削量を 30 μm ずつとして往復 1 回で総切込み量 60 μm とした。

SSRT 試験片は第 4 章と同じ手法で、厚さ 5 mm の板材に表面にフライス加工により表面加工層を付与した。フライス加工後、加工面が試験片の片面となるように SSRT 試験片を切り出した。これにより表層から深さ 20 μm の硬度が $H_v=250\sim300$ の試験片を得た。

表 5-2 SCC 試験片の表面加工条件

	すき間付き 4 点曲げビーム試験	すき間付き SSRT
方法	研削	フライス加工
工具	#36 砥石(潤滑材あり)	サンドビック $\Phi 32$, チップ 2030
加工条件	1 往復	回転数 980 rpm, 試験片長手方向に 1 回のみ 2 mm/s
加工深さ	60 μm	1 mm

5-2-3) SCC 試験

5-2-3-1) すき間付4点曲げビーム試験

静的ひずみによるSCC 試験として、図5-1 に示すように、試験片を2枚重ねにしてすき間を形成したすき間付き4点曲げビーム試験を採用した。すき間付き4点曲げビーム法において、応力 σ の制御は ASTM G39-73 で規格化された下式(5-1)により求めた値に準拠した。

$$\sigma = 12Ety/(3L^2 - 4A^2) \quad \cdots(5-1)$$

E : 縦弾性係数 (MPa) , t : 試験片厚さ (2 mm) ,

y : たわみ量 (mm) , L : 外側支点間距離 (60 mm) ,

A : 内外支点間距離 (25 mm)

$\sigma_{0.2}$: 0.2%耐力 および E は、各々のサンプルについて、常温での引張試験で得られた応力-ひずみ曲線より求めた値を用い、付加応力 σ は $\sigma/\sigma_{0.2}=1$ となるように制御した。試験片の数(N)は2とした。試験は容量3リットルで接液部 SUS316 製の静置式オートクレーブを用い、温度は 288 ℃、圧力は 8 MPa、溶存酸素濃度は酸素ガスで飽和させて 32 ppm、試験時間を 1000 h で行った。用いた試験条件をまとめて表 5-3 に示す。

試験後のサンプルは、板幅中央をサンプル長手方向に平行に切出し、断面方向からき裂の有無を調査した。

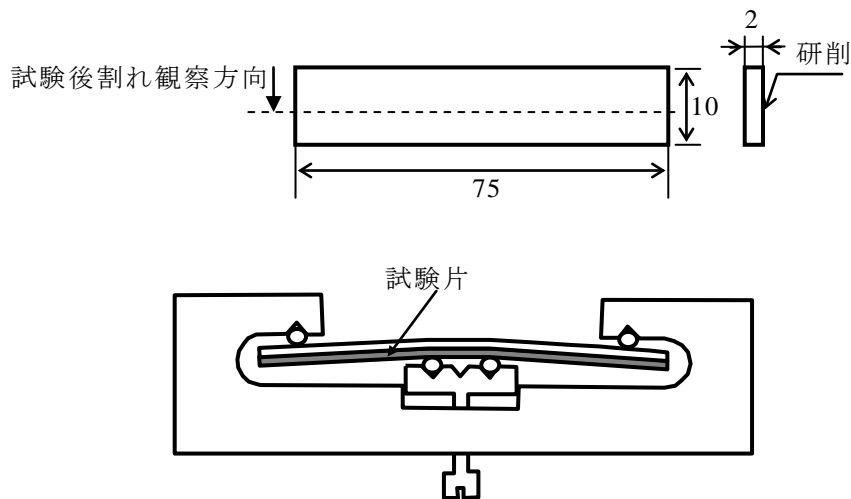


図 5-1 すき間付き4点曲げビーム試験片(単位: mm)

表 5-3 SCC 試験条件

	すき間付き4点曲げ ビーム試験	すき間付き SSRT
温度(℃)	288	
圧力(MPa)	8	
溶存酸素濃度(ppm)	32	
電気伝導度(μS/cm)	<0.1	1
試験時間	1000 h	ひずみ速度 3×10^{-7} /s 停止ひずみ量 6, 10%

5-2-3-2) すき間付 SSRT

動的ひずみによる SCC 試験として、第 4 章で検討した SSRT を用いた。き裂進展速度を求めるため、第 4 章と同様の一定ひずみ量での途中停止試験を行った。第 4 章と同様に、SCC を加速させるため、板状 SSRT 試験片の両面に GFW を置き、試験片と GFW をステンレス板で挟み、ボルト・ナットで締め付けて、すき間を付与した。GFW は塩化物イオンを除去する目的で、第 4 章と同じ豊富で高温の純水で洗浄を行った。静置式オートクレーブで $300^{\circ}\text{C} \times 24 \text{ h}$ と洗浄を 6 回以上繰り返し、洗浄水中の塩化物イオン濃度が $<0.1 \text{ ppm}$ であることを確認してから使用した。ステンレス板 (2 mm 厚さ \times 20 mm 角) 及びボルト・ナットには試験環境と同じ条件で予備酸化して酸化皮膜を形成した SUS316L を用いた。すき間は、締め付け後の両側板のすき間を 2.5 mm (GFW の元の厚さは両面各々 2 mm の計 4mm なので、締め付けて、併せて 0.5mm) にすることで制御した。

試験には容量 8.6 リットルで接液部が 690 合金製の循環式オートクレーブを用いた。温度は 288°C に制御し、溶存酸素については腐食を加速させる目的で酸素ガスをバブリングにより吹き込み 32ppm とした。また SCC を加速させる目的で硫酸イオンを添加した。硫酸イオン濃度は、試験開始時の電気伝導度が $1 \mu\text{S}/\text{cm}$ となるように設定した。すなわち、循環水をイオン交換樹脂に通して、電気伝導度が $<0.1 \mu\text{S}/\text{cm}$ であることを確認した後に、約 1 ppm の Na_2SO_4 を添加した。その後イオン交換樹脂により循環水の電気伝導度を $1 \mu\text{S}/\text{cm}$ まで低下させた状態でイオン交換樹脂を介さないバイパス系に切り替え、昇温を開始した。試験は、所定温度に到達後に 1 h 保持した後に開始した。ひずみ速度は $3 \times 10^{-7} / \text{s}$ とした。途中停止のひずみ量は、 288°C の 0.2% 耐力に達した位置からのクロスヘッドの変位量を制御して、6 及び 10% の 2 条件を採用した。

試験後のサンプルは、試験片平行部の板幅中央を長手方向に平行に切り出し、長手方向の断面を研磨し、さらにエッチングした後に、光学顕微鏡観察を行って、表面からのき裂の深さを測定した。SSRT 試験の試験条件を表 5-3 に併せて示す。

5-2-4) ひずみ電極測定

従来の研究から Cr 量の影響が大きいと考えられるので、耐 SCC 性と密接な関係があると考えられる皮膜の生成および修復に及ぼす Cr の影響を調べた。

皮膜の修復挙動に及ぼす Cr の影響を明かにするために、Cr 量変化材 (Cr 量 16.5%(A1), 20.2%(A2), 26.5%(A6)) の皮膜修復挙動をひずみ電極法により調査した。ひずみ電極法は定電位に保ったサンプルに急速ひずみを付与して、生成した新生面上への皮膜の生成および成長過程をアノード電流測定により追跡することで、皮膜修復の観点から耐 SCC 性を予測する手法である。試験は、図 5-2 に示す容量 1.8 リットル、接液部が 690 合金製の静置式オートクレーブを使用した。用いた装置の外観を図 5-3 に示す。溶液は 0.1 M, Na_2SO_4 を用い、試験前に高純度アルゴンガスをバブリングして脱気した。試験温度は 288°C とした。試験片は、平行部直径 1 mm \times 長さ 8 mm の引張試験片形状のサンプルを別途同じ素材から作製し、平行部をエメリー紙で #600 仕上げした。対極には白金を、参照電極には内部 Ag/AgCl 電極を用いた。電位は、文献³⁾を参考に温度 288°C 、溶存酸素濃度 0.2 ppm における SUS304 の腐食電位相当の $-0.3 \text{ V}_{\text{SHE}}$ で実施した。

電位 $-0.3 \text{ V}_{\text{SHE}}$ におけるサンプルの分極挙動を確認する目的で、ひずみ電極測定と同じ試験環境でアノード分極挙動を測定した。装置の模式図を図 5-4 に、外観を図 5-5 に示す。アノード分極測定は、

容量 4 リットル，接液部が SUS316 製の静置式オートクレーブを用いて 0.1 M Na_2SO_4 溶液を試験前に高純度アルゴンガスでバブリング脱気し，その後 288℃に昇温してから測定した．試験片は測定面を直径 10 mm とし，表面をエメリー紙で#600 仕上げした．対極には白金を，参照電極には外部 Ag/AgCl 電極を用いた．測定は掃引速度 3×10^{-4} V/s で行った．

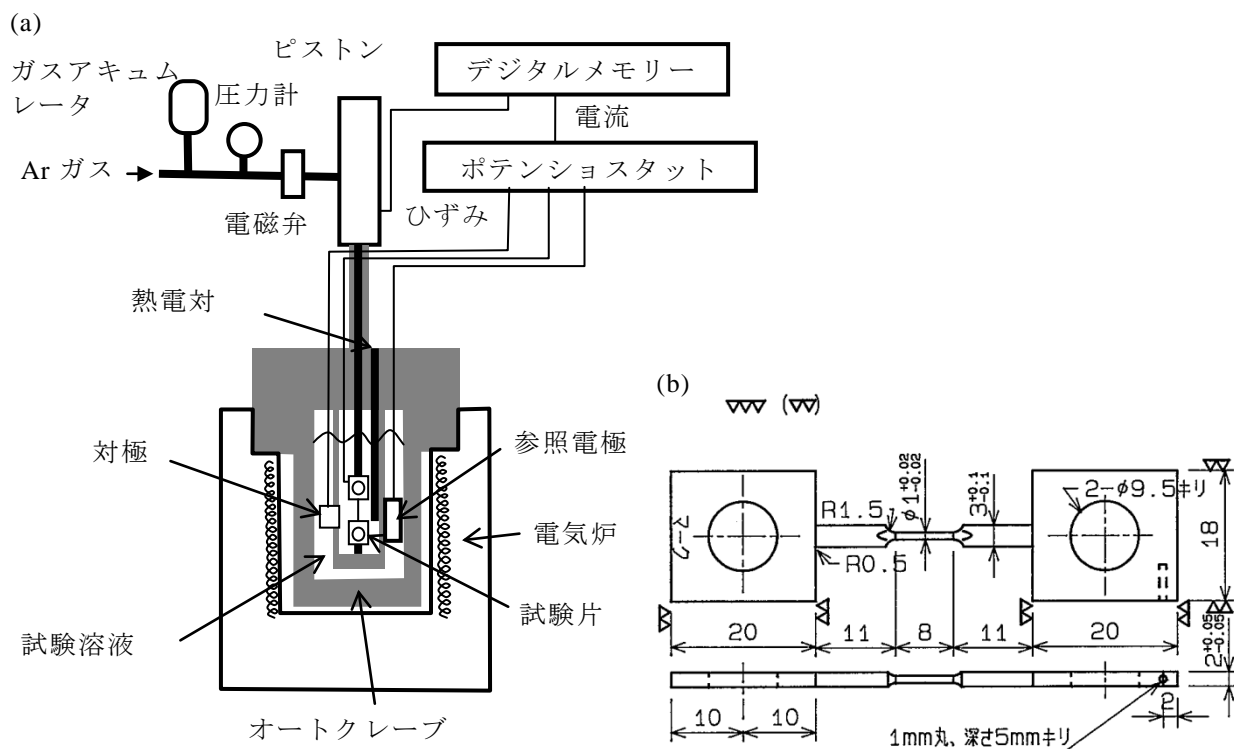


図 5-2 ひずみ電極測定装置および試験片の模式図

((a) ひずみ電極測定装置，(b) ひずみ電極試験片 (単位：mm))



図 5-3 ひずみ電極測定装置外観

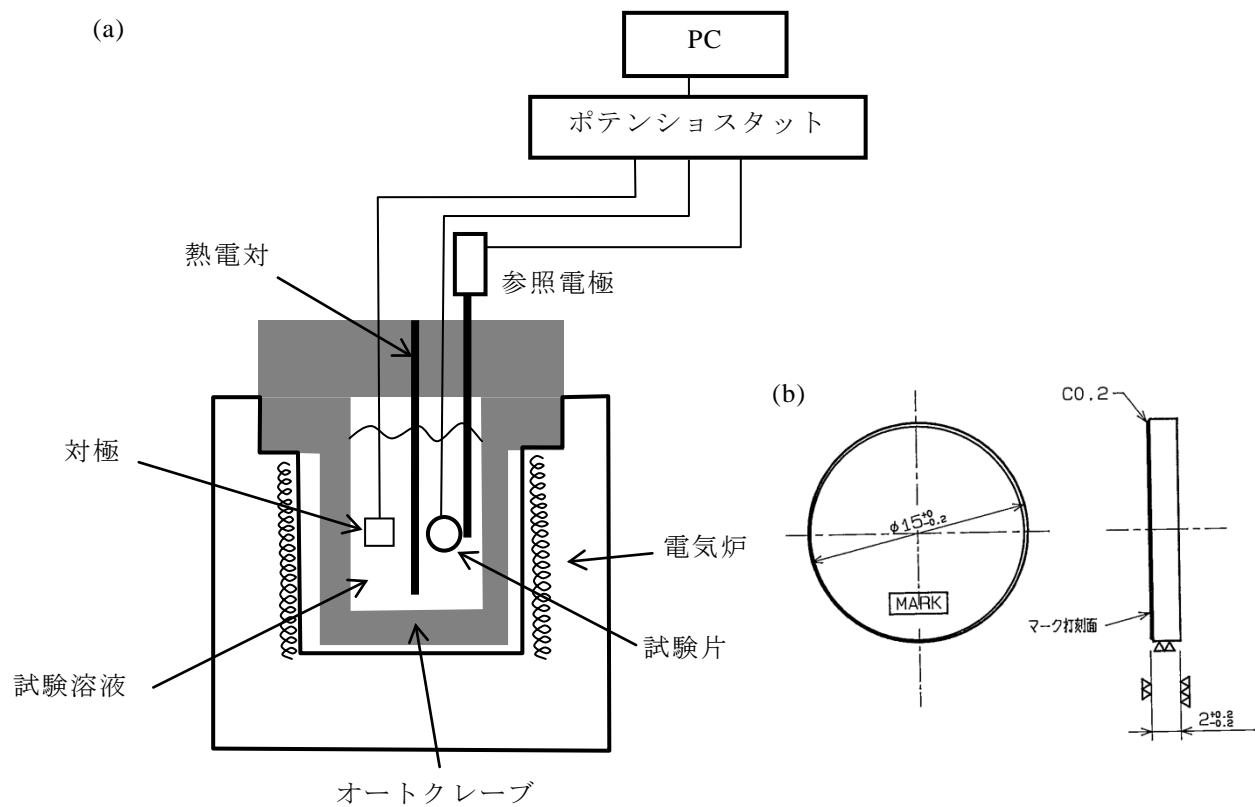


図 5-4 電気化学測定装置および試験片の模式図
 ((a) 電気化学測定装置, (b) 電気化学測定試験片 (単位 : mm))



図 5-5 電気化学装置外観

5-2-5) 腐食生成物解析

腐食試験中の腐食生成物組成に及ぼすCrの影響を調べるため、試験片表面の腐食生成物をFE-SEM、XPSを用いて調べ、さらに抽出レプリカで腐食生成物のみを採取してTEMにより組織を調べた。腐食試験は、容量3リットルで接液部がSUS316製の循環式オートクレーブを用いた。試験溶液は電気伝導度を $<0.1 \mu\text{S}/\text{cm}$ にした純水を用い、試験温度は 288°C とし、試験中アルゴンと酸素ガスと用いて溶存酸素濃度を8 ppmに制御した。試験時間は500 hで行った。供試材には、Cr量変化材としてCr量16.5%(A1)、20.2%Cr(A2)及び25.2%Cr(A5)を用いた。試験片は厚さ3mm、幅10mm、長さ40mmの板状試験片を用いた。

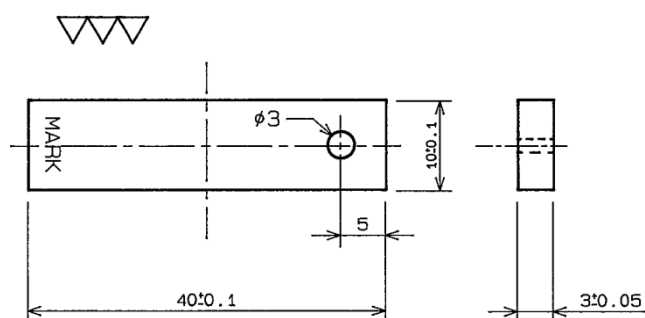


図 5-6 腐食生成物解析用試験片（単位：mm）

5-3) 結果および考察

5-3-1) すき間付き 4 点曲げビーム試験による SCC 挙動

すき間付き 4 点曲げビーム試験後のサンプルのすき間側研削加工面を長手方向の断面の光学顕微鏡観察を行って、き裂の有無を評価した。き裂の形態はいずれも粒界き裂であった。図 5-7 にき裂の有無と Cr, Ni 量との関係を示す。Cr 量が 20.5%以下では、SCC が発生したが、Cr 量が 22.5%以上になると SCC は発生しなかった。従って SCC の発生に対して Cr 量の影響が大きく、本試験における SCC 抑制の限界 Cr 量は 22.5%と判断された。一方 Ni 量については、図 5-7 からわかるようにその違いにより SCC 有無への影響が Cr ほど明確に現れなかった。

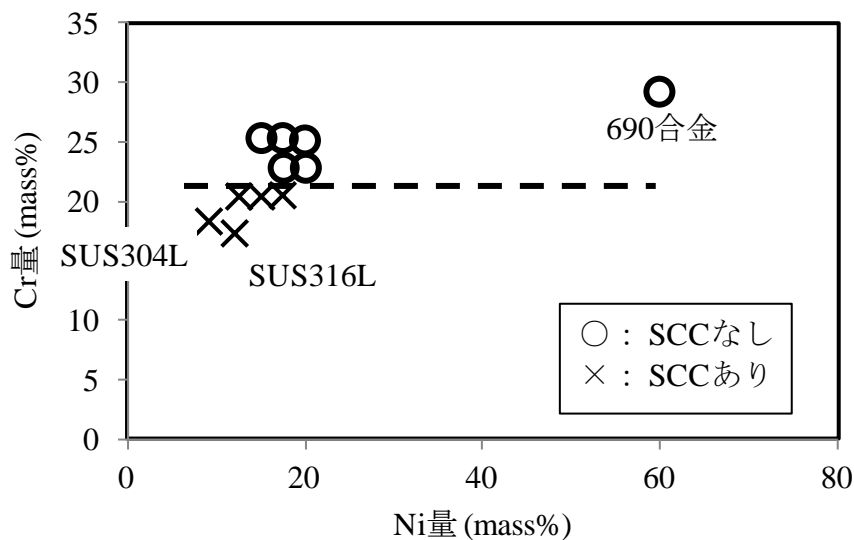


図 5-7 BWR 冷却水模擬環境における非鋭敏化材の耐 SCC 性に及ぼす Cr と Ni の影響
(すき間付き 4 点曲げビーム試験)

5-3-2) すき間付き SSRT による SCC 挙動

すき間付き SSRT 試験後サンプルのフライス加工面を表面にして断面方向からき裂の深さを光学顕微鏡で観察した代表的な断面観察結果を図 5-8, 5-9 に示す。第 4 章と同様に、き裂は一つのサンプルに複数存在し、粒内および粒界いずれでも観察された。本節でのき裂深さの評価は、き裂先端が粒界であるき裂のみを選択して行った。

図 5-8 は Ni 量を約 20%に固定して、Cr 量を変化させたサンプルの結果である。Cr 量が低い 16.5%のサンプルでは図中 A で示すような深さ 100 μm 程度の比較的深く先端部が粒界にあるき裂が観察された。Cr 量が増加するほどこれらのき裂の深さは減少し、Cr 量 24.5%以上ではき裂は観察されなかった。

図 5-9 は Cr 量を約 20%に固定して Ni 量を変化させたサンプルの結果である。Cr 変化材と同様に Ni 量の増加とともにき裂深さは減少していった。但し、Ni 量 59.8%においても図 5-9(d)の A で示すようなき裂は観察された。

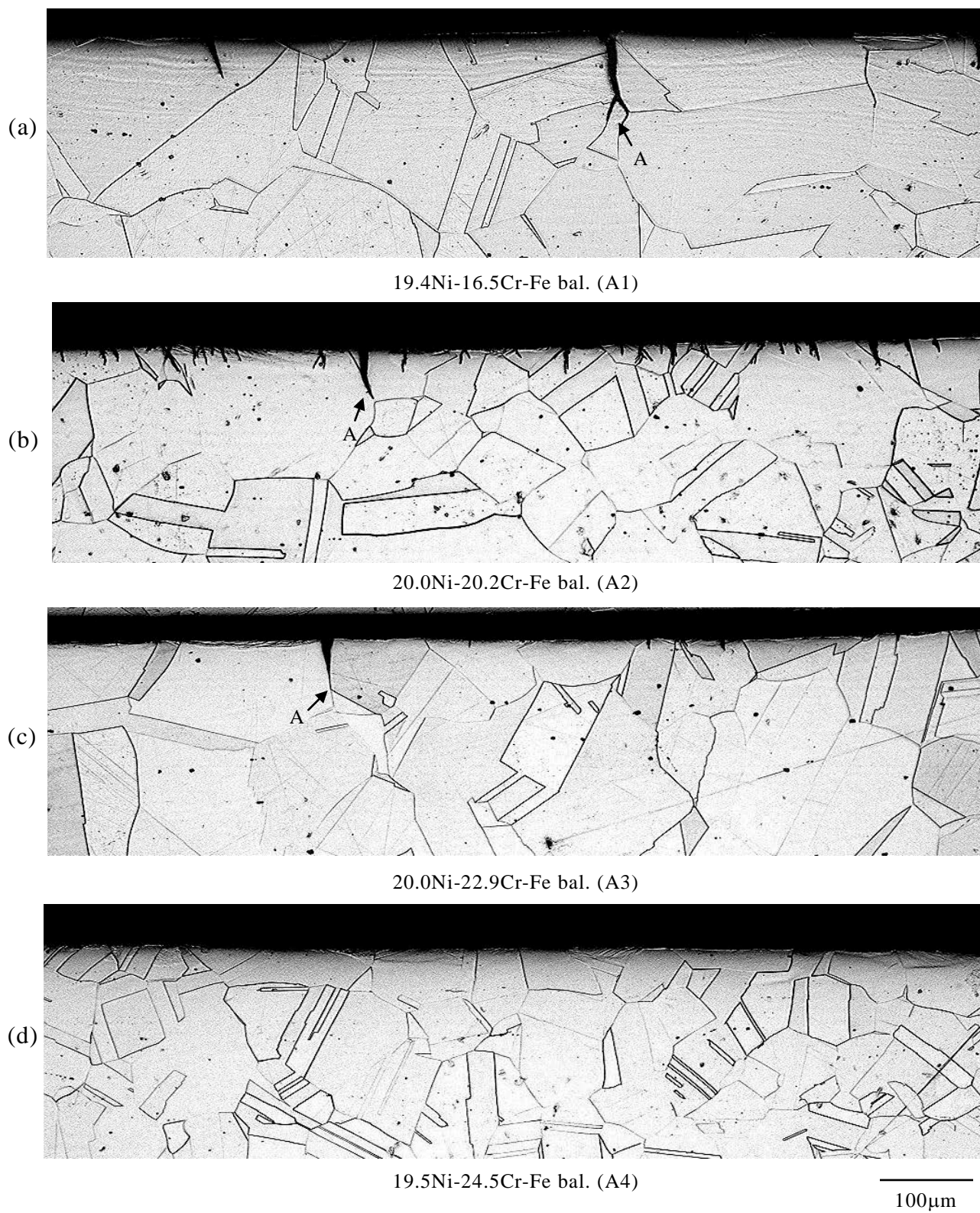


図 5-8 BWR 冷却水模擬環境におけるすき間付き SSRT 後断面の光学顕微鏡観察
(Cr 変化材, 停止ひずみ量 10%, (a) 19.4Ni-16.5Cr-Fe bal. (A1), (b) 20.0Ni-20.2Cr-Fe bal. (A2),
(c) 20.0Ni-22.9Cr-Fe bal. (A3), (d) 19.5Ni-24.5Cr-Fe bal. (A4))

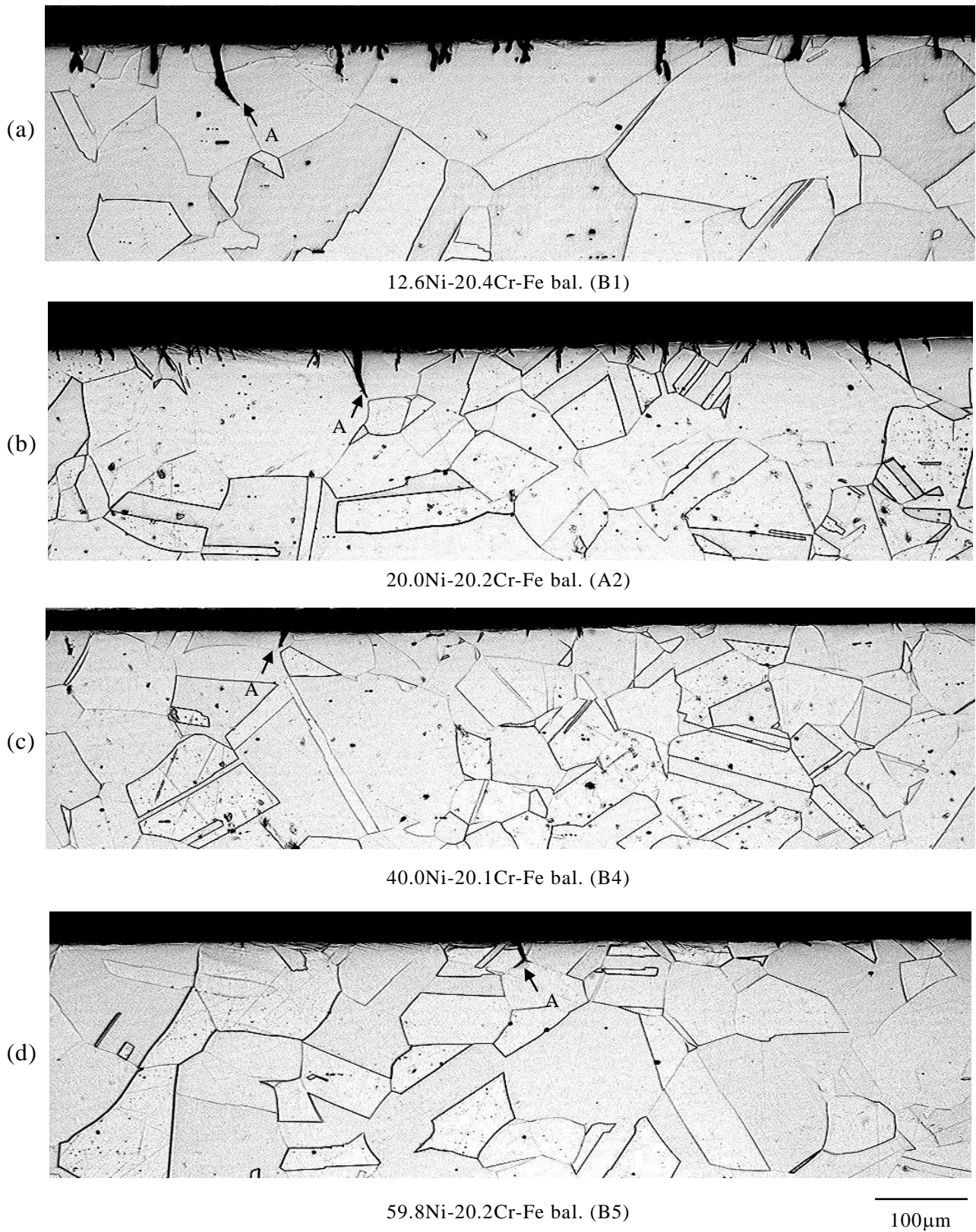


図 5-9 BWR 冷却水模擬環境におけるすき間付き SSRT 後断面の光学顕微鏡観察
(Ni 変化材, 停止ひずみ量 10%, (a) 12.6Ni-20.4Cr-Fe bal. (B1), (b) 20.0Ni-20.2Cr-Fe bal. (A2),
(b) 40.0Ni-20.1Cr-Fe bal. (B4), (d) 59.8Ni-20.2Cr-Fe bal. (B5))

図 5-8, 5-9 で示した A のような最大き裂深さのひずみ量依存性を図 5-10 に示す．ここで図 5-10(a) は，最大き裂深さのひずみ量依存性を Cr 量で整理した結果であり，図 5-10(b)は，最大き裂深さのひずみ量依存性を Ni 量で整理した結果である．いずれの条件でもひずみ量の増加とともに最大き裂深さは増加し，き裂が進展していることが確認された．

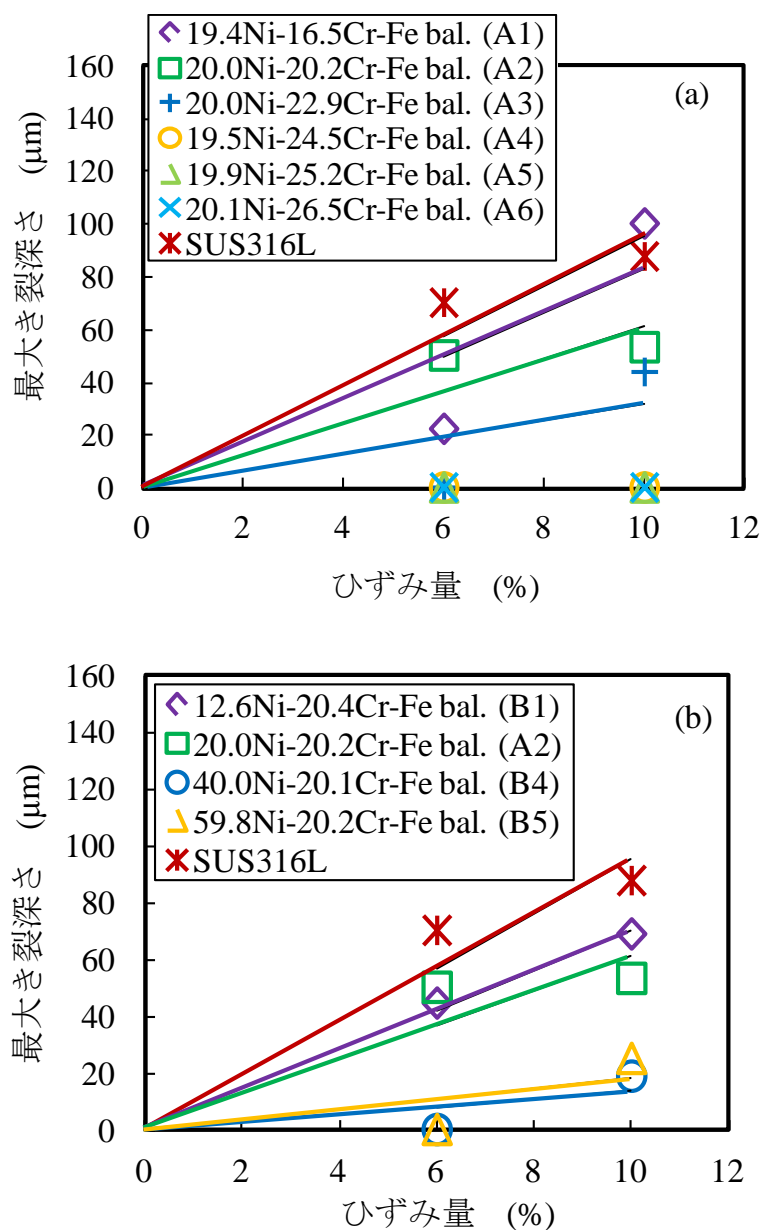


図 5-10 BWR 冷却水模擬環境中のすき間付き SSRT による各供試材のき裂進展挙動
(a) Cr の影響，(b) Ni の影響

さらに図 5-10 において，停止ひずみ量 6 と 10% のデータと原点を最小 2 乗法で結び，ひずみ量に対するき裂の成長速度の近似直線を算出した．この直線の傾きをひずみ速度で除すことで，き裂進展速度を導出した．このき裂進展速度に及ぼす Cr と Ni の影響を図 5-11 に示す．図 5-11(a)はき裂進展速度に及ぼす Cr 量の影響を，図 5-11(b)はき裂進展速度に及ぼす Ni 量の影響である．Cr または Ni 量

の増加とともに、き裂進展速度は減少する傾向がはっきりと見られる。特に Cr 量の影響が顕著となり、Cr 量が 24.5% 以上では表面加工層を有する場合においても、優れた耐 SCC 性を示すことがわかった。

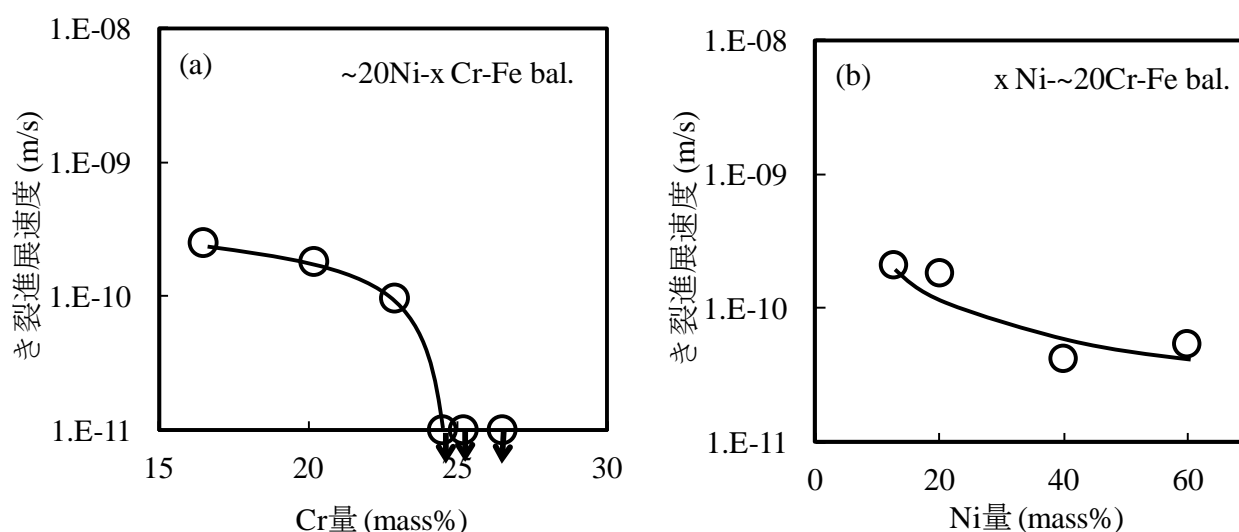


図 5-11 BWR 冷却水模擬環境におけるすき間付き SSRT で得られるき裂進展速度に及ぼす Cr と Ni の影響 ((a) Cr 量依存性, (b) Ni 量依存性)

第 4 章で述べた様に SSRT ではひずみ速度の影響でき裂進展速度やき裂形態が変化する。しかし、すき間付 4 点曲げビーム試験の結果では IG き裂が起り、Cr と Ni の影響に関してすき間付 4 点曲げビーム試験とすき間付 SSRT 試験で同様な傾向がみられたことから、本試験における SSRT での BWR 冷却水環境における非鋭敏化ステンレス鋼の耐 SCC 性評価結果は妥当と考える。

なお、すき間付き 4 点曲げビーム試験では Cr 量が 22.9% では SCC 発生しなかったが、すき間付き SSRT 試験では SCC の進展が見られた。これは試験法の違いによるものと考えられる。すき間付き 4 点曲げビーム試験では静的ひずみ条件のため一旦形成された耐食性皮膜は動的ひずみに比べ動的な破壊がないことから比較的安定と考えられるが、すき間付き SSRT 試験では動的ひずみにより耐食性皮膜が破壊されて耐 SCC 性が低くなったと考えられる。

これらの SCC 試験の結果より、耐 SCC 性の向上のためには、Cr 量の増加が有効と考えられた。従って、以下に Cr の効果について、表面の腐食生成物を解析することで耐食性発現の機構を考察する。

5-3-3) 皮膜修復挙動に及ぼす Cr の影響

非鋭敏化材の SCC の機構について定説はないものの、BWR 環境における IGSCC は鋭敏化が要因の一つで、活性溶解機構⁵⁾を用いて説明できるという報告がある。それによると、金属が引張応力を受けた時に、転位がすべり面上を移動しこのすべり面が表面に現れたところで表面にすべりによる段差（ステップ）を生じ、この金属表面のすべりステップの形成により表面に形成されている皮膜が破壊し、新生面が露出すると、その新生面が活性溶解して SCC が進行すると考えられている。

電気化学測定装置を用いてアノード分極挙動を測定した結果を図 5-12 に示す。分極曲線はほぼ同じであり分極挙動に及ぼす母材成分の影響は比較的小さく、ひずみ電極測定を行う -0.3 V_{SHE} は、活性域

から不働態域の遷移領域となる。前述の様に SCC が皮膜の破壊により進行すると考えると、本試験条件で皮膜が一旦形成して、その後の急速ひずみを付与することにより、破壊された条件での皮膜修復挙動が有効に評価できると考える。

ひずみ電極測定結果を図 5-13(a)に示す。いずれの試験片もひずみ付与直後は、ひずみ付与前の環境中で生成した皮膜が破壊されて高い電流密度を示し、その後皮膜の修復とともに電流密度が減少する傾向がみられた。また Cr 量の増加とともに、皮膜破壊直後の電流密度は減少し、さらにその後の減少も早くなることから、皮膜は早期に修復すると考えられた。これにより電流密度を積分して求めた試験期間中の全電気量（溶出イオンの総量に相当する）の Cr 量依存性を図 5-13(b)に示す。Cr 量の増加とともに電気量は減少している。電気量即ち溶出イオンの総量が小さい程、皮膜が破壊された際に新生面が露出して、その後皮膜が形成するまでの溶解量が少なくなると考えられる。これから Cr は皮膜破壊時の新生面からの溶解を抑制し、その後の皮膜形成を促進することが明らかにわかる。

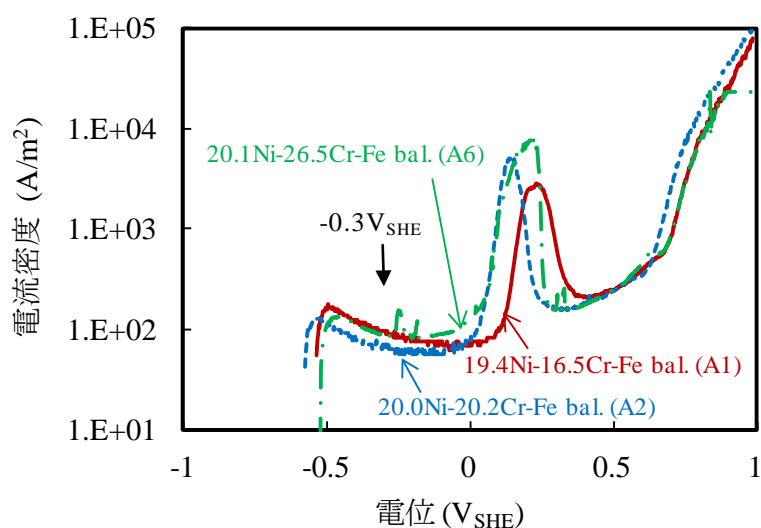


図 5-12 BWR 冷却水模擬環境における非鋭敏化材のアノード分極曲線

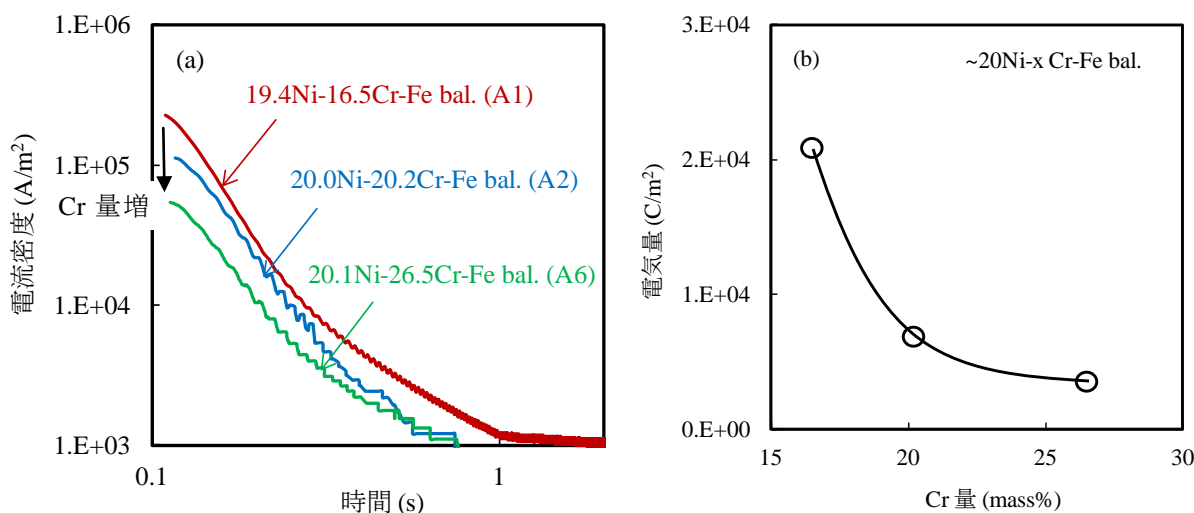


図 5-13 BWR 冷却水模擬環境における皮膜修復挙動に及ぼす Cr の影響
(a) 電流密度の経時変化, (b) 電気量の Cr 量依存性)

5-3-4) 腐食生成物に及ぼすCrの影響

図 5-14 に Cr 量 20.2%(A2)の表面に形成された腐食生成物の表面を FE-SEM で観察した結果を示す。図からわかるように最外層は粒状の腐食生成物で覆われている。図 5-15 に Cr 量 16.5%(A1), 20.2%(A2), 25.2%(A5)の腐食生成物について XPS を用いて表面をスパッタリングしながら測定した結果を示す。ここで Cr, Ni, Fe は酸素と結合しているイオンとして検出されたものの分布である。腐食生成物は Fe が主体で、そこに Ni と Cr を含む酸化物からなる。また, Cr は腐食生成物の内層側で濃化している。Cr 濃度の最大値における $\text{Cr}/(\text{Cr}+\text{Fe}+\text{Ni})$ の値を腐食生成皮膜中の最大 Cr 濃度として、母材 Cr 量との関係を図 5-16 に示す。母材 Cr 量の増加とともに腐食生成皮膜中の最大 Cr 濃度は増加する傾向がわかった。

抽出レプリカによって腐食生成物の内部組織を調べた TEM 観察の結果を図 5-17 に示す。粒状のものは Fe 主体の酸化物と考えられる。この粒状のものとその周囲の皮膜部に分けて EDX 分析した結果を表 5-4 に示す。母材の Cr 量が 20%以上のサンプルで、皮膜中の Cr 濃度は 24%まで増加していた。溶存酸素環境中で生成する皮膜に対する Cr の影響は寺地ら⁴⁾の報告がある。それによると溶存酸素環境中の皮膜は Fe 主体のものからなり、Cr 量を 10 から 20%に変化させると、皮膜厚さはほとんど変化せず、母材との界面近傍で Cr 濃度が増加しており、本結果と同様の結果であった。本研究での母材で 25%まで Cr 量が増加しても腐食生成皮膜中の Cr 濃度が増加することは、妥当な結果と判断した。

以上のひずみ電極測定と腐食生成皮膜に及ぼす Cr 量の影響評価より、母材の Cr 量が増加すると、Cr 濃度の高い皮膜が形成されて皮膜の修復が促進されることが、耐 SCC 性の向上につながると考えられた。

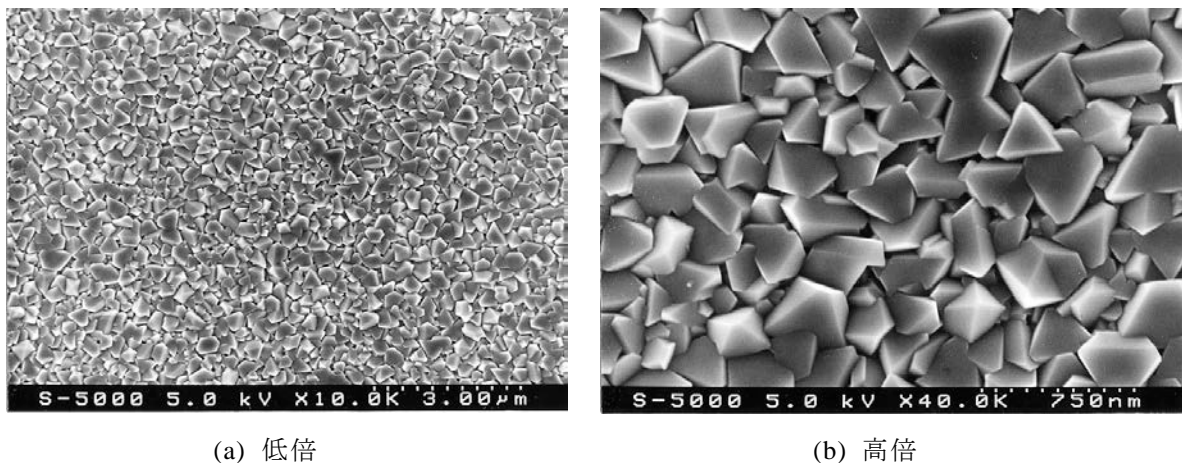


図 5-14 BWR 冷却水模擬環境中で 500 時間浸漬した A2 合金中に形成された腐食生成物の FE-SEM 観察 (20.0Ni-20.2Cr-Fe bal.(A2))

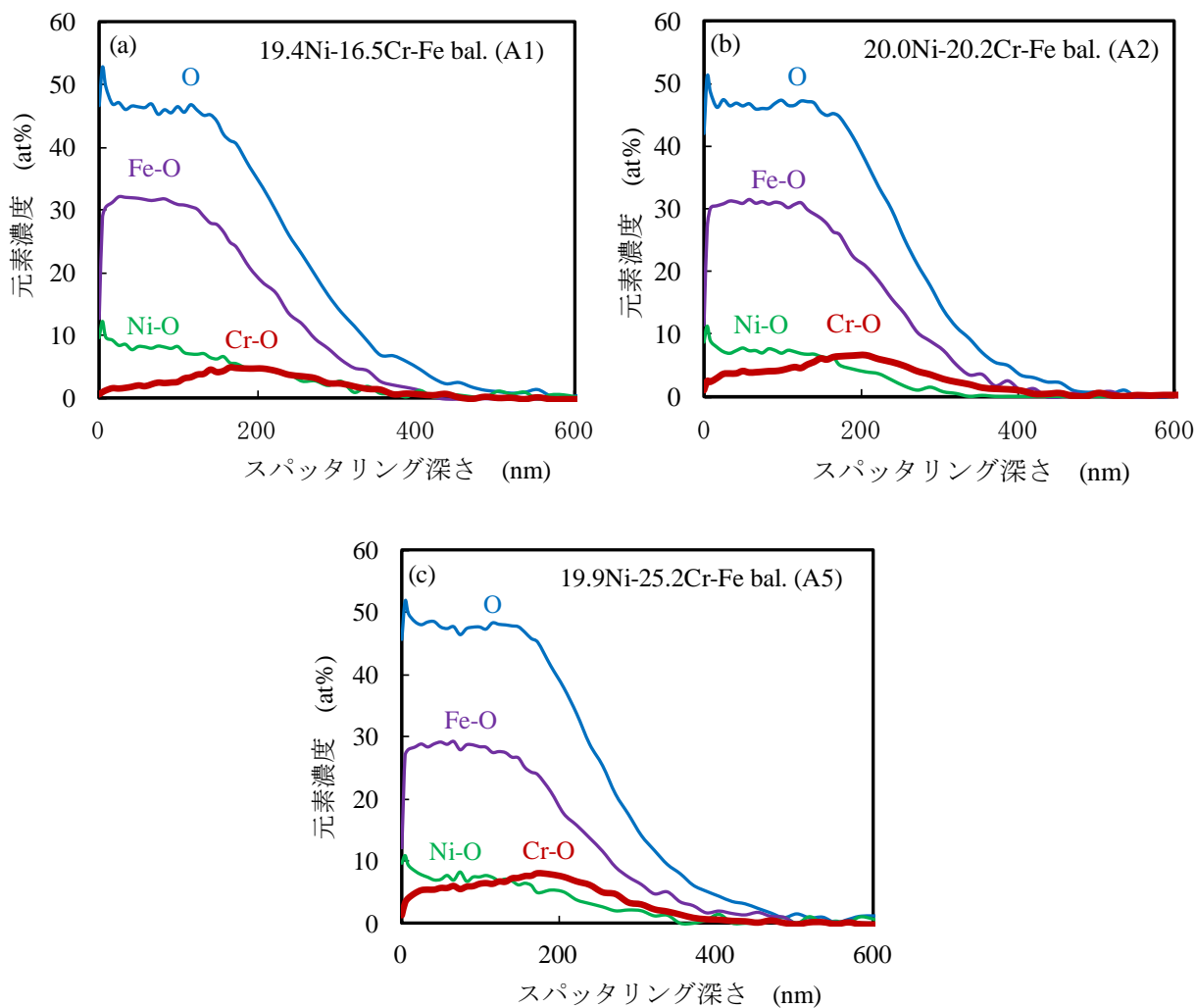


図 5-15 BWR 冷却水模擬環境における非鋭敏化材に形成された腐食生成物の XPS 分析結果 ((a) 19.4Ni-16.5Cr-Fe bal. (A1), (b) 20.0Ni-20.2Cr-Fe bal. (A2), (c) 19.9Ni-25.2Cr-Fe bal. (A5))

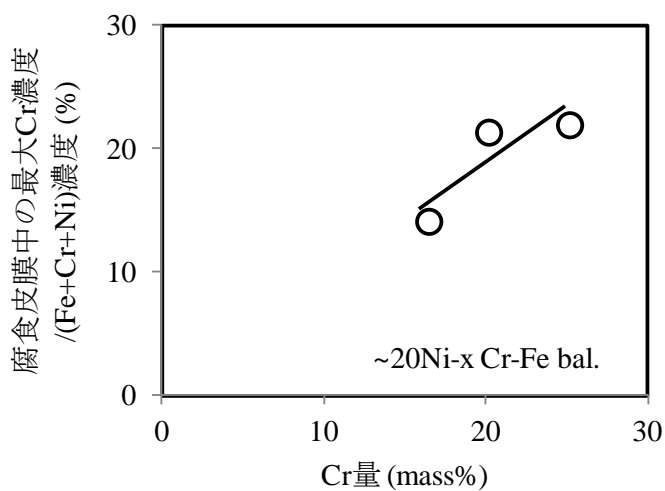


図 5-16 BWR 冷却水模擬環境における非鋭敏化材に形成された腐食生成皮膜組成に及ぼす Cr の影響 (XPS 分析)

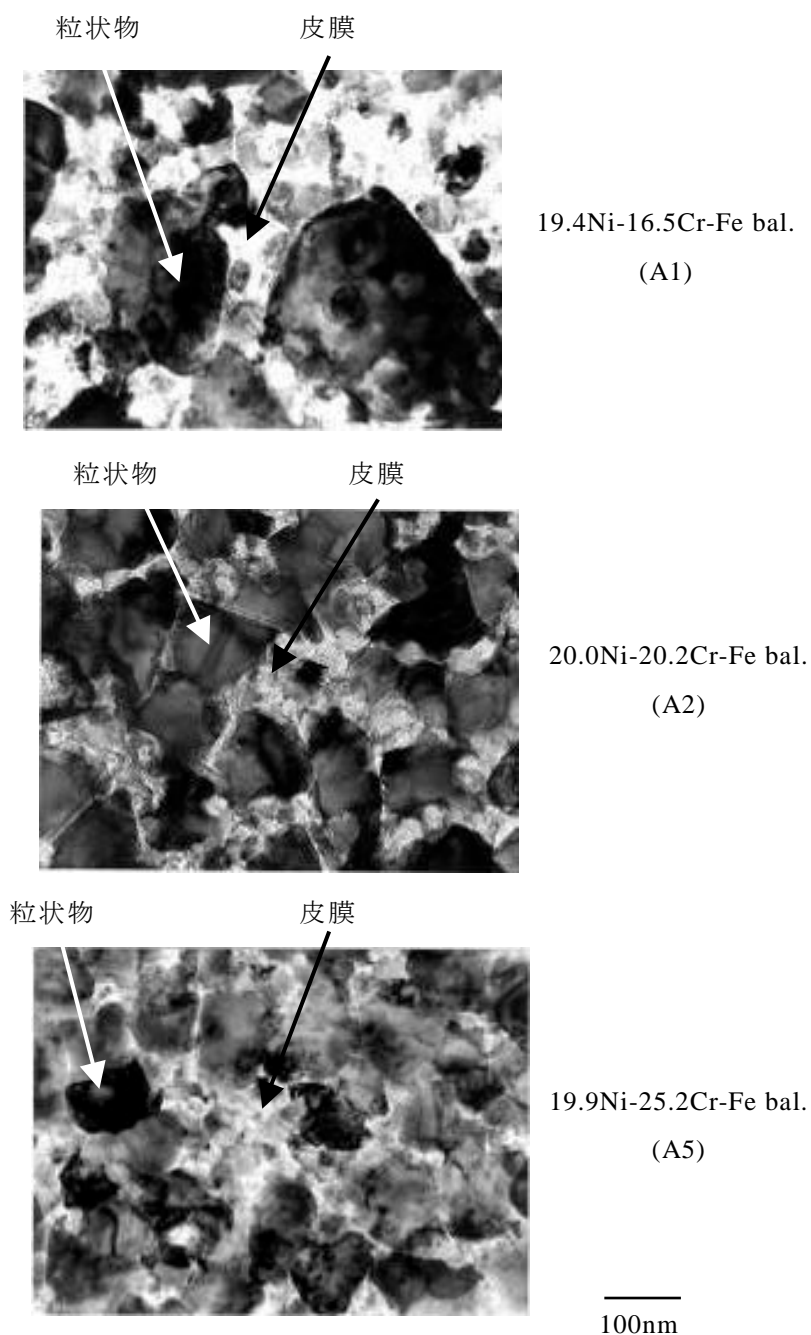


図 5-17 BWR 冷却水模擬環境における非鋭敏化材の腐食生成物のレプリカ TEM 観察結果

表 5-4 TEM 観察による BWR 冷却水模擬環境における非鋭敏化材の腐食生成物の粒状物と皮膜の EDX 分析結果(mass%) ※O を除く

	19.4Ni-16.5Cr-Fe bal. (A1)	20.0Ni-20.2Cr-Fe bal. (A2)	19.9Ni-25.2Cr-Fe bal. (A5)
粒状物	Fe:62, Cr:10, Ni:28	Fe:62, Cr:10, Ni:28	Fe:56, Cr:17, Ni:27
皮膜	Fe:57, Cr:15, Ni:28	Fe:52, Cr:24, Ni:24	Fe:54, Cr:24, Ni:22

5-4) 結論

Ni 量を約 20%で一定にして Cr 量を 16~26%に変化させた Cr 変化材と、Cr 量を約 20%で一定にして Ni 量を 13~60%に変化させた Ni 変化材を用いて、BWR 冷却水模擬環境における非鋭敏化材の耐 SCC 性に及ぼす Cr と Ni の影響を明らかにした。また、耐 SCC 性に及ぼす Cr の影響について、表面の腐食生成物を解析することで耐食性発現の機構を考察して、以下の結論を得た。

- (1) Cr はすき間付 4 点曲げ試験およびすき間付 SSRT 試験いずれの評価においても耐 SCC 性の向上に有効であり、その効果は顕著であった。
- (2) Ni はすき間付 SSRT 試験では耐 SCC 性の向上に有効であったが、すき間付 4 点曲げ試験ではその効果は明確ではなく、その影響は比較的小さいと考えられた。
- (3) 24.5%以上 Cr を含む材料は、表面加工層を有する場合においても優れた耐 SCC 性を示す。
- (4) 以上より、BWR 冷却水模擬環境における非鋭敏化材の耐 SCC 性に対して、従来明確には示されていなかった Cr と Ni の影響を定量的に示すデータを得て、これら元素の影響を明らかにした。これにより非鋭敏化材の耐 SCC 性向上に対する材料の改善指針を得た。
- (5) 耐 SCC 性向上に対する Cr の作用については、Cr 濃度が高い皮膜を形成して、皮膜の修復性能を向上させ、耐 SCC 性を向上させると考えられた。

5-5) 参考文献

- 1) 竹田貴代子, 谷山明, 工藤赳夫, 内田仁, 水木純一郎, “表面硬化層を有する低炭素 316 ステンレス鋼の高温水中での SCC 挙動”, *材料と環境*, Vol. 58, No. 6, p. 228-233, 2009.
- 2) H. R. Copson, G. Economy, “Effect of Some Environmental Conditions on Stress Corrosion Behavior of Ni-Cr-Fe Alloy in Pressurized Water”, *Corrosion*, Vol. 24, No. 3, p. 55-65, 1968.
- 3) S. Szklarska-Smialowska, G. Cragolino, “Stress Corrosion Cracking of Sensitized Type 304 Stainless Steel in Oxygenated Pure Water at Elevated Temperatures (Review)”, *Corrosion*, Vol. 36, No. 12, p. 653-665, 1980.
- 4) 寺地巧, 有岡孝司, “高温水環境下における SUS316 の腐食機構－溶存水素および溶存酸素の影響－”, *材料と環境* 2005, A-307, p. 95-98, 2005.
- 5) 小若正倫, “金属の腐食損傷と防食技術”, アグネ, 1983.

第6章

PWR と BWR における 耐 SCC 性に関する類似・相違点

6-1) はじめに

PWR と BWR は同じ軽水炉であるが、システムとしては PWR は蒸気発生器を介して 1 次冷却水系と二次系をもち、それに対して、BWR は 1 次冷却水系のみで、各々の構造は異なる。一方で、PWR の一次系と BWR の構造材には、いずれも強度や耐食性などの観点からオーステナイト系ステンレス鋼やニッケル基合金などの類似した材料が使用されている。PWR の 2 次系では主に炭素鋼が使用され、PWR1 次冷却水環境および BWR の様なステンレス鋼や Ni 基合金とは異なるため、ここでは PWR1 次冷却水環境と BWR 冷却水環境について取り上げることとする。

本論文ではこれら合金について、2, 3 章において PWR の 1 次冷却水系環境における耐 SCC 性について評価し、4, 5 章では BWR 冷却水環境における耐 SCC 性を評価した。図 6-1 に、第 3 章で得られた PWR の 1 次冷却水模擬環境における耐 SCC 性に及ぼす Cr と Ni の影響と、第 5 章で得られた BWR 模擬環境における耐 SCC 性に及ぼす Cr と Ni の影響を併せた結果を示す。これによると、耐 SCC 性の向上に対して PWR1 次冷却水環境では Cr は好影響、Ni は悪影響な元素、一方 BWR 冷却水環境では Cr は好影響、Ni の影響は小さい傾向を示す。すなわち PWR1 次冷却水環境と BWR では、Cr はいずれの環境においても耐 SCC 性の向上に好影響であり類似、Ni は PWR1 次冷却水環境で耐 SCC 性の向上に対して悪影響であり一方 BWR 冷却水環境では影響が小さく相違していることが明らかとなった。本章では PWR1 次冷却水環境と BWR 冷却水環境の違いから SCC 機構を推定し、各々の環境における Cr と Ni の作用について考察する。

本章の構成は、まず PWR1 次冷却水環境と BWR 冷却水中における環境の類似と相違点を整理する。その結果を基に、環境の類似と相違点が耐 SCC 性にどのような影響を及ぼすのかについて熱力学的観点から考察する。次に PWR1 次冷却水環境と BWR における耐 SCC 性について、従来知見を実機とラボデータに分けて、耐 SCC 性に及ぼす環境因子の影響を整理する。その整理結果を基に、従来知られている SCC 機構から妥当と考えられる機構を考察する。最後に、その機構を用いて 2～5 章で得られた結果に対して、PWR1 次冷却水環境と BWR 冷却水環境におけるオーステナイト系合金の耐 SCC 性に対する Cr と Ni の影響について考察する。

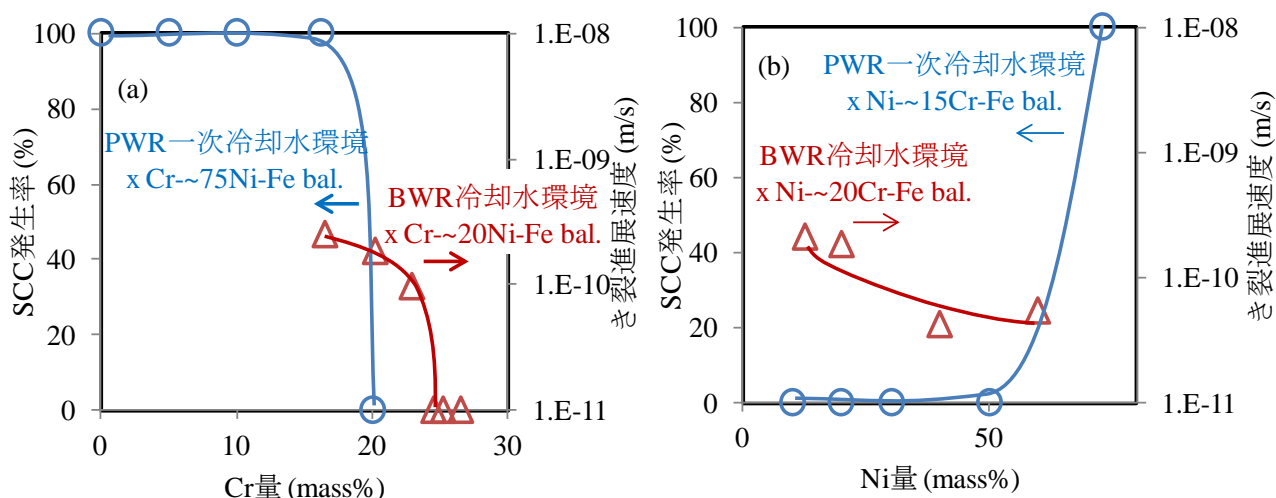


図 6-1 軽水炉環境における耐 SCC 性に及ぼす Cr と Ni の影響
(第 3 章と第 5 章の結果を整理)

6-2) PWR1 次冷却水と BWR 冷却水における環境の類似・相違点

6-2-1) PWR1 次冷却水と BWR 冷却水の環境の比較

PWR1 次冷却水環境と BWR 冷却水環境の比較を表 6-1 に示す。PWR の 1 次冷却水系の特徴は、高温で沸騰を抑制するため加圧され、温度は加圧器付近が 360℃と最も高くなっている。溶存ガスとしては、腐食に悪影響を及ぼす酸素が除去され、さらにラジカル反応により生成する活性酸素を抑制する目的で水素が添加されている。水質は、中性子制御材としてホウ素がホウ酸として、pH 調整材としてリチウムが水酸化リチウムとして添加されている。一方で塩化物イオンや硫酸イオン、フッ化物イオン等腐食に悪影響を及ぼす元素はほとんど取り除かれている。

BWR 冷却水環境の特徴は、炉心で沸騰が起こり温度はほぼ一定であること、PWR1 次冷却水環境と同様に腐食に悪影響を及ぼす塩化物イオン等は取り除かれた純水環境である。一方溶存ガスは、水の放射線分解により酸素、過酸化水素が常に存在している。

なお、本章では一般的な PWR1 次冷却水環境と BWR 冷却水環境を比較検討するため、耐食性向上を目指して実際に行われている Zn 注入や、BWR における貴金属注入や水素添加などは考慮しないものとする。PWR1 次冷却水環境と BWR の環境の違いは、温度、溶存ガス濃度 ($\text{H}_2, \text{O}_2, \text{H}_2\text{O}_2$)、電気伝導度のみとして考察を進める。

表 6-1 PWR1 次冷却水環境と BWR 冷却水環境

	PWR (1 次冷却水系)	BWR (NWC)	備考
温度	289-325℃ ¹⁾ (加圧器 max.360℃)	288℃ ¹⁾	定格運転中
pH	6.8-7.2 ²⁾	6-8 ²⁾	
溶存酸素	<5 ppb ²⁾	~200 ppb ²⁾	
溶存水素	~2000 ppb ²⁾	~10 ppb ²⁾	
過酸化水素	<1 ppb ²⁾	~300 ppb ²⁾	
電位(電気化学的腐食 電位: Electrochemical Corrosion Potential)	-0.8~-0.7V _{SHE} ³⁾	-0.15~+0.1V _{SHE} ²⁾	
電気伝導度	<30 mS/cm ²⁾ (0~2500 ppmB, 0.7~2.2 ppmLi)	0.1~0.3 μS/cm ²⁾	
塩化物イオン	≤50 ppb ¹⁾	<100 ppb ¹⁾	

6-2-2) 環境の類似・相違点が耐 SCC 性に及ぼす影響

軽水炉は高温水の環境であるため、耐 SCC 性の評価においては、水溶液腐食と高温酸化の両方について考慮する必要があると考える。これらの観点で PWR1 次冷却水環境と BWR 冷却水環境で異なる温度、溶存ガス濃度、電気伝導度について以下に考察する。

温度の影響については、水溶液腐食の観点より、水の物性の変化とともに、金属の溶解反応や腐食生成物となる酸化物および水酸化物の溶解度などに影響を及ぼすと考えられる。水分子は酸素を中心

に2つの水素が104.3°の角度で結合しており、そのため極性が強く、異なる水分子の水素と酸素の間で水素結合が形成されている。そのため、誘電率が大きく、電解質を良く溶解する特徴を持ち、常温における水の誘電率は多くの有機溶媒に比べて数倍から1桁大きいことが広く知られている⁴⁾。水の誘電率の飽和圧力条件下での温度依存性は、温度上昇とともに緩やかに減少し、200℃付近でメタノールと、300℃でアセトンと、さらに臨界温度（374℃）付近では無極性のクロロホルムやエチルエーテルと同程度まで下がり、水の誘電率に関する特異性はほとんどなくなると言われている¹⁾。水の物性を大きく変化させることができる超臨界水環境における腐食研究によると、誘電率は酸・塩基の解離平衡や塩の溶解度、さらに金属および金属酸化物の溶解度などを支配する物性であることから、特に金属の腐食機構及び腐食速度に直接関与する重要なパラメータと考えられている。Ni基合金の腐食速度を誘電率で整理すると、誘電率の上昇とともに腐食速度が増加し、金属のアノード溶解が促進されるなどその挙動がうまく説明されている⁵⁾。

図6-3に示すようにFeとNiのイオン化反応における生成自由エネルギー ΔG の温度依存性によると、Feの ΔG は小さく温度依存性も小さいのに対して、Niの ΔG は比較的大きく温度とともに増加し、イオン化し難くなる傾向にある⁶⁾。これが水溶液腐食の観点からステンレス鋼とNi基合金の違いに影響を及ぼすことが推定される。

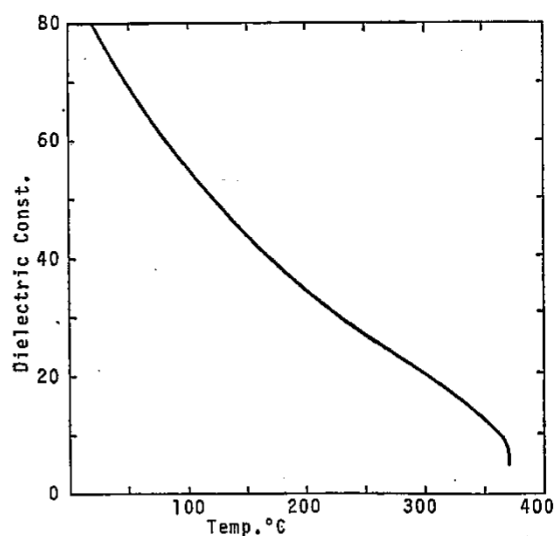


図 6-2 水の誘電率の温度依存性³⁾

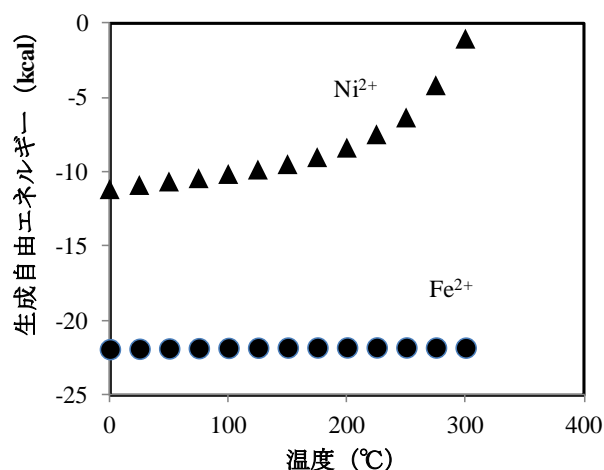


図 6-3 Fe^{2+} と Ni^{2+} のイオン化反応エネルギーの温度依存性⁶⁾

また酸化物の溶解度については、図6-4に示すように室温から260℃（533K）付近までの中性環境におけるFe、Cr、Niの各々の酸化物と水酸化物の溶解度から、260℃では大きい順に $\text{Fe}_3\text{O}_4 > \text{NiO} > \text{CrOOH}$ の傾向である⁷⁾。このことからCrの酸化物/水酸化物は溶解度が低く安定であることがわかる。

よって、水溶液腐食の観点からは、表6-1に示すように温度がBWR冷却水環境の288℃からPWR一次冷却水系の389~325℃に増加すると、定性的であるものの、水の誘電率の低下とともに腐食反応は抑制され、Niはイオン化されにくくなる傾向にあり、Cr酸化物は安定であると考察できる。

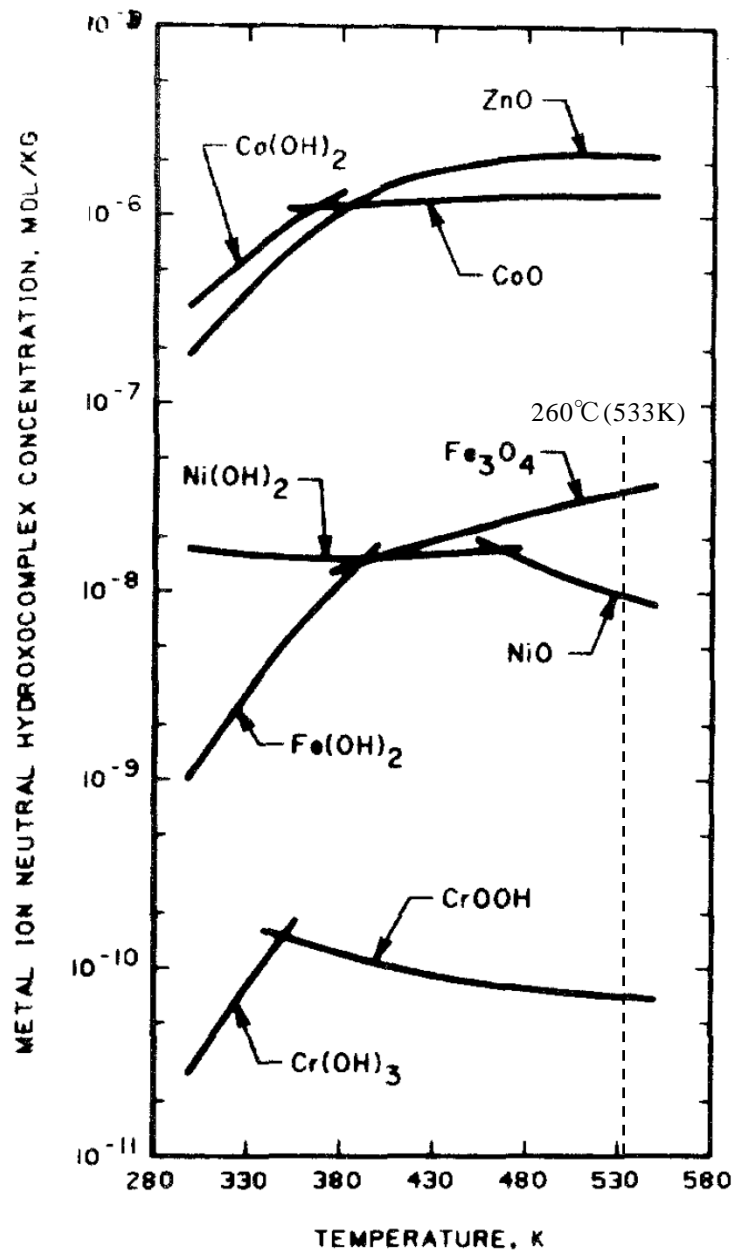


図 6-4 金属酸化物溶解度の温度依存性⁷⁾

一方温度の影響に対して、高温酸化の観点からは、腐食生成物中の金属イオンと酸素の拡散が温度の影響を受けることが考えられる。Robertson⁸⁾によると、高温水環境におけるステンレス鋼の耐食性は、腐食生成物中の金属イオンの拡散が律速すると考えられており、温度の増加によりこの金属イオンの拡散が促進され、酸化反応が加速されることが定量的に説明されている。

以上より、温度の影響については、BWR 冷却水環境（温度 288℃）に比べ、PWR1 次冷却水環境（温度 289~325℃）の方が高温となり、水溶液腐食の反応は抑制され、高温酸化の反応は促進される傾向にあると考えられる。

溶存ガスは、電位に影響を及ぼす。図 6-5 に Fe 基合金の腐食電位に及ぼす溶存酸素ガス濃度の影響を示す。溶存酸素はカソード反応に寄与するため、濃度が増加する程腐食電位は貴化する⁹⁾。この傾向は Ni 基合金においても同様である¹⁰⁾。また、過酸化水素は酸化性ガスであるため腐食電位を貴化させ¹¹⁾、溶存水素は還元性ガスであるため腐食電位を卑化させる¹²⁾。

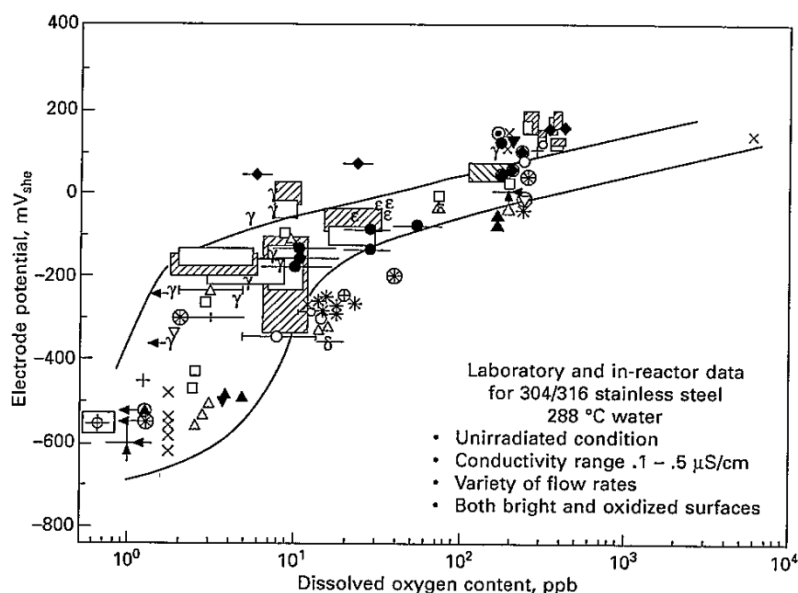


図 6-5 溶存ガス濃度と腐食電位の関係 (Fe 基合金の腐食電位に及ぼす O_2 濃度の影響⁹⁾)

水溶液腐食の観点で電位の影響を考える際には、腐食反応を熱力学的に考察したプルベール図 (電位-pH 図) が利用できる。プルベール図は、横軸を pH (水素イオンの活性度)、縦軸を電位 (酸化還元性) として、各元素についてその pH と電位で熱力学的に安定な状態を領域で示したものである。

図 6-6 に 300°Cにおける(a) Fe, (b) Cr, (c) Ni を対象にした Fe-Cr-Ni- H_2O 系のプルベール図¹³⁾に、PWR1 次冷却水環境と BWR1 次冷却水系の環境を合わせて示す。表 6-1 より、BWR 一次系の電位は $-0.15 \sim +0.1V_{SHE}$ 、PWR1 次冷却水環境の電位は $-0.7 \sim -0.8V_{SHE}$ とした。PWR1 次冷却水環境では、電位が低いので Fe と Cr は酸化物が安定であるが、Ni は金属 Ni と Ni 酸化物の境界領域付近にあり Ni は腐食されにくい。一方 BWR 冷却水環境は電位が高く、Fe, Cr, Ni いずれも酸化物が安定で、これら元素は金属状態よりも酸化物状態が安定であるため腐食は起こりやすいと考えられる。

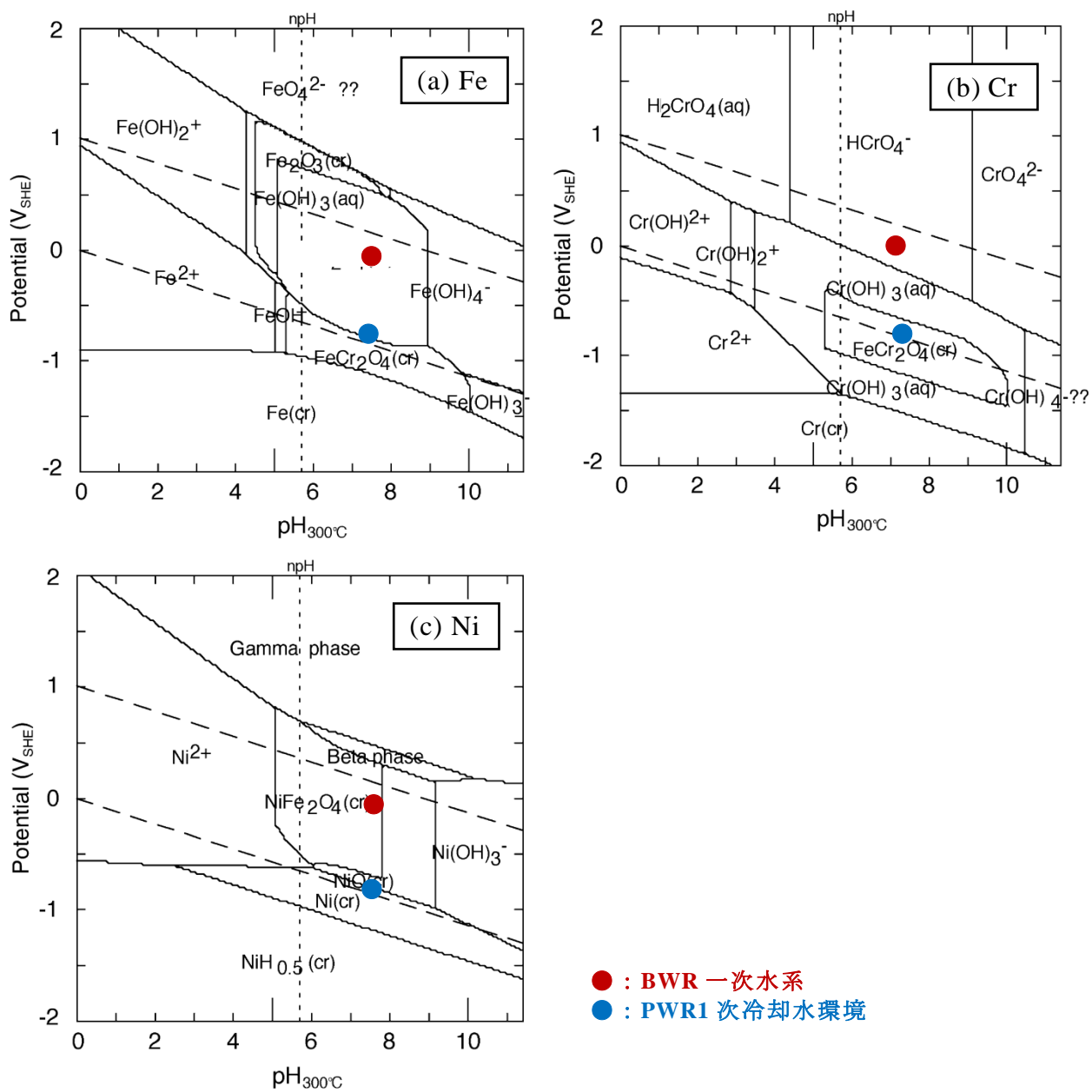


図 6-6 300°Cにおける Fe-Cr-Ni-H₂O 系のプルベー図¹³⁾

また、高温における酸化反応についてはエリンガム図が利用できる¹⁴⁾。エリンガム図は各元素の酸化物について、横軸に温度、縦軸にギブス生成エネルギーをとり、各温度における酸化物の酸化ポテンシャルを示したものである。各元素の酸化物ポテンシャルに、推定した PWR1 次冷却水環境と BWR 冷却水環境を合わせた図を図 6-7 に示す。

PWR1 次冷却水環境は、600 合金の PWSCC が水蒸気環境においても高温水環境と同様に SCC を起こすことが知られているため、高温水を水蒸気とみなして計算した。溶存水素ガスの濃度は PWR1 次冷却水環境の標準的な値 30 cc/kg H₂O(STP)とした。

気体の状態方程式 $pV=(w/M)RT$ より、水素ガス濃度は、

$$w=(pVM)/(RT)=(10^5 \cdot 30 \cdot 10^{-6} \cdot 2)/(8.31447 \cdot 273.15)=2.64 \cdot 10^{-3} \text{ [g/kg]}=2.64 \text{ [ppm]} \text{ となる。}$$

ここで、 p (標準状態の圧力) = 1 [bar] = 10^5 [Pa]

$$V \text{ (水素ガスの体積)} = 30 \text{ [cc/kgH}_2\text{O]} = 30 \cdot 10^{-6} \text{ [m}^3\text{/kgH}_2\text{O]}$$

$$M \text{ (水素ガスのモル質量)} = 2 \text{ [g/mol]}$$

$$R \text{ (気体定数)} = 8.31447 \text{ [J/mol/K]}$$

$$T \text{ (標準状態の温度)} = 273.15 \text{ [K]}$$

これにより 2.64 ppmH₂/H₂O を用いて、PWR 一次冷却水系における酸化ポテンシャルを算出した。

一方 BWR では、溶存酸素ガスを約 200 ppb 含むことから、ヘンリーの法則 $p=Kx$ を用いて、酸素ガスの分圧を計算した。その結果、

$$P=Kx=1.466 \cdot 10^4 \cdot 1.123 \cdot 10^{-7}=1.649 \cdot 10^{-3} \text{ [atm]} \text{ となる。}$$

ここで K (288℃のヘンリー定数) = $1.466 \cdot 10^4$ [atm]¹⁵⁾

$$x \text{ (酸素ガスのモル分率)} = (200 \cdot 10^{-9}/32)/(1/18+200 \cdot 10^{-9}/32)=1.125 \cdot 10^{-7}$$

BWR 冷却水環境を大気圧で沸騰した水蒸気中に酸素ガス分圧相当の酸素ガスを含む環境とみなして、酸化ポテンシャルを算出した。PWR1 次冷却水環境と BWR 冷却水環境いずれにおいても Fe, Cr, Ni は酸化されるが PWR1 次冷却水環境の方が酸化ポテンシャルは低い。また、酸化され易さは Cr, Fe, Ni の順となる。

Sennour ら¹⁶⁾によると、Ni-Cr-Fe-H₂O-H₂系における酸化物の安定性の熱力学計算による評価では、図 6-8 に示すように PWR1 次冷却水環境での酸化物の生成しやすさは、

Cr₂O₃>FeCr₂O₄>NiCr₂O₄>NiFe₂O₄>NiO の順に高く、PWR1 次冷却水環境では NiO は生成しにくいことが示されている。

以上のことから、溶存ガス (O₂, H₂O₂, H₂) の影響について熱力学的観点から考察すると、PWR1 次冷却水環境では Fe と Cr は腐食または酸化は起こりやすく Ni は起こりにくい。一方 BWR 冷却水環境では Fe, Cr, Ni いずれも起こりやすいと考えられる。

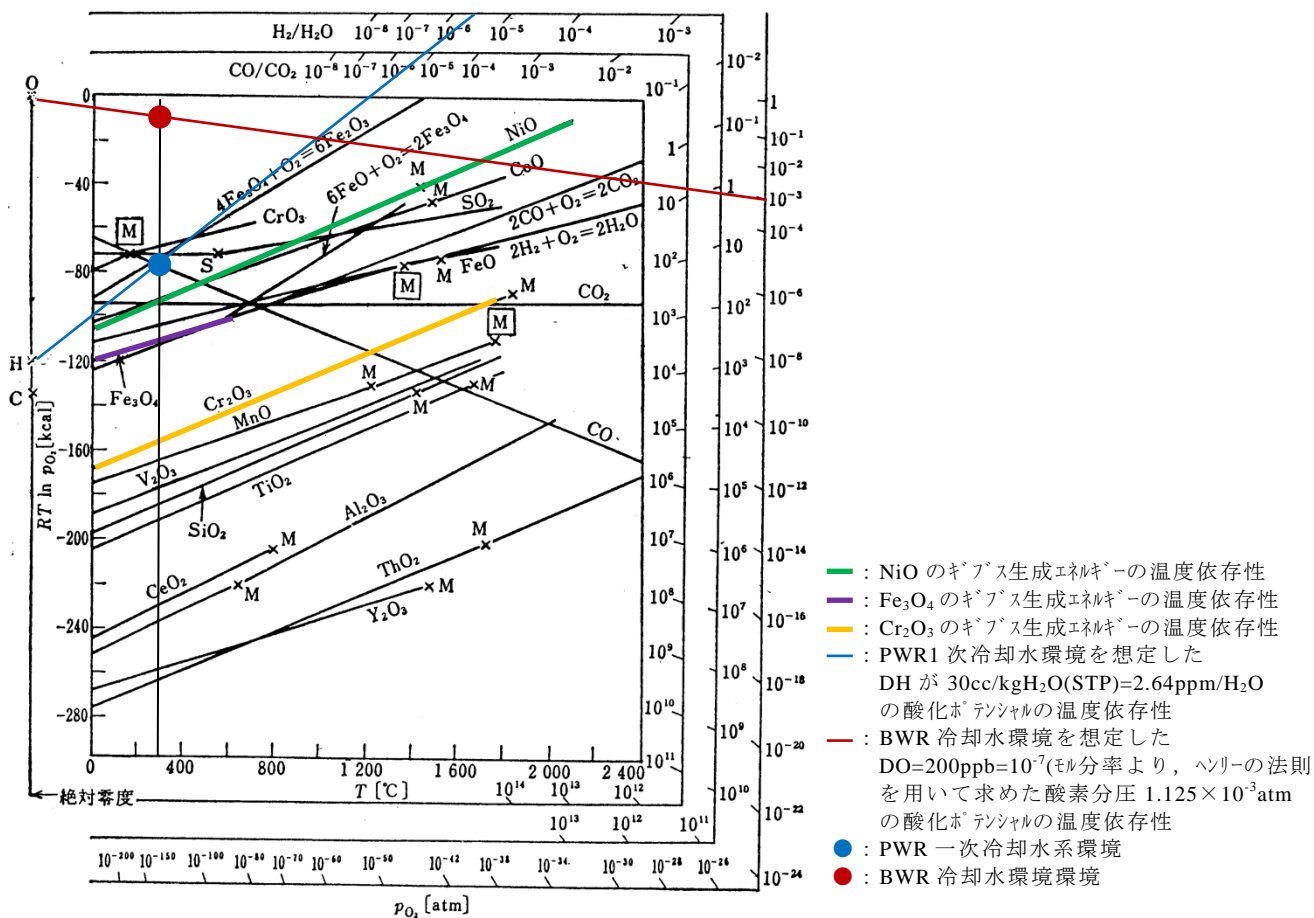


図 6-7 エリಂಗム図¹⁴⁾

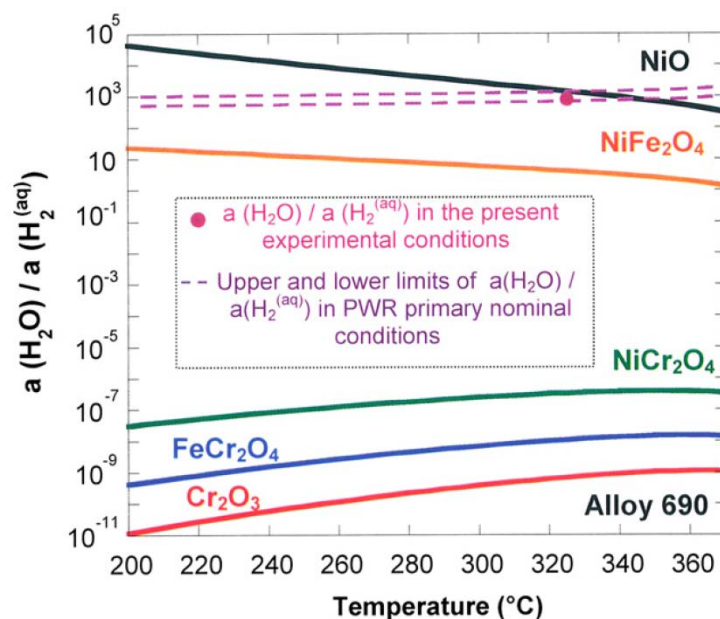


図 6-8 PWR1 次冷却水環境で 690 合金に生成する酸化物の安定性¹⁶⁾

冷却水中の電気伝導度については、福村ら¹⁷⁾の研究によると PWR1 次冷却水環境における B と Li 濃度の影響は B および Li 濃度の変化とともに pH が変化することに留意が必要であるが、SUS316 の耐 PWSCC 性に及ぼす影響は比較的小さいことが知られている。また、本研究における BWR 冷却水環境における 316NG の耐 SCC 性に及ぼす電気伝導度の影響についても、図 4-19(c)に示した様に比較的小さい結果となった。従って耐 SCC 性に及ぼす電気伝導度の影響は小さいと推定できる。

6-3) 軽水炉環境におけるステンレス鋼と Ni 基合金の耐 SCC 性に関する類似・相違点

6-3-1) 実機 SCC 事例の特徴

実機 PWR1 次冷却水環境における Fe 基のステンレス鋼（本章では以降 Ni 基合金との比較を明確化させる際は Fe 基合金と呼ぶ）の SCC 例を図 6-9 に、Ni 基合金の SCC 例を図 6-10 に示す。図 6-9 によると、PWR1 次冷却水環境における Fe 基合金の SCC は、すき間や閉塞部等水が滞留した部位で、塩化物イオンや硫酸イオン、さらに溶存酸素の滞留が原因で起こることがほとんどで、通常の 1 次水環境で起こる事例は非常に少ない¹⁸⁾。一方 PWR1 次冷却水環境における Ni 基合金の SCC は、600/182 合金で多く発生し、残留応力と温度の高い部位で発生し易い^{19,20)}ことがわかる。

実機 BWR 冷却水環境における SCC は、Fe 基合金、Ni 基合金いずれに於いても鋭敏化が原因で発生することが知られている²¹⁾。Fe 基合金では鋭敏化を抑制するため低炭素ステンレス鋼が開発された。しかし、低炭素ステンレス鋼においても SCC が発生することが明らかとなり、表層の機械加工による強加工層が大きな要因と考えられている²²⁾。

PWR と BWR における Fe 基合金と Ni 基合金の実機 SCC 事例の特徴を表 6-2 に示す。

表 6-2 実機 SCC 事例の特徴

	PWR（1 次冷却水系）	BWR 冷却水環境
Fe 基合金	<ul style="list-style-type: none"> ・発生例少なく、ほとんどはすき間等特異部で起こる。 ・塩化物イオン、硫酸イオン、溶存酸素の滞留が原因¹⁸⁾。 	<ul style="list-style-type: none"> ・プラント運転初期は鋭敏化起因で発生²¹⁾。 ・非鋭敏化で発生。表層の機械加工による強加工層が大きな原因²²⁾。
Ni 基合金	<ul style="list-style-type: none"> ・600/182 合金で多く発生¹⁹⁾。 ・残留応力、温度の高い部位で発生し易い¹⁹⁾。 	<ul style="list-style-type: none"> ・鋭敏化が原因で、600/182 合金で発生²¹⁾。

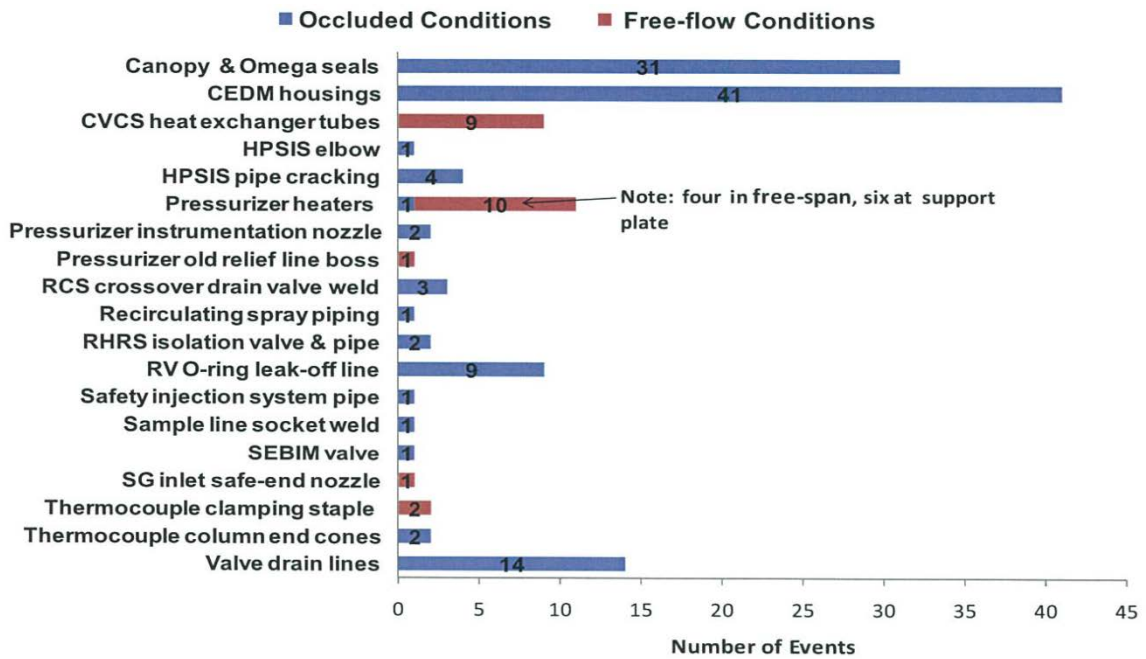


図 6-9 PWR1 次冷却水環境における Fe 基合金の SCC 例¹⁸⁾

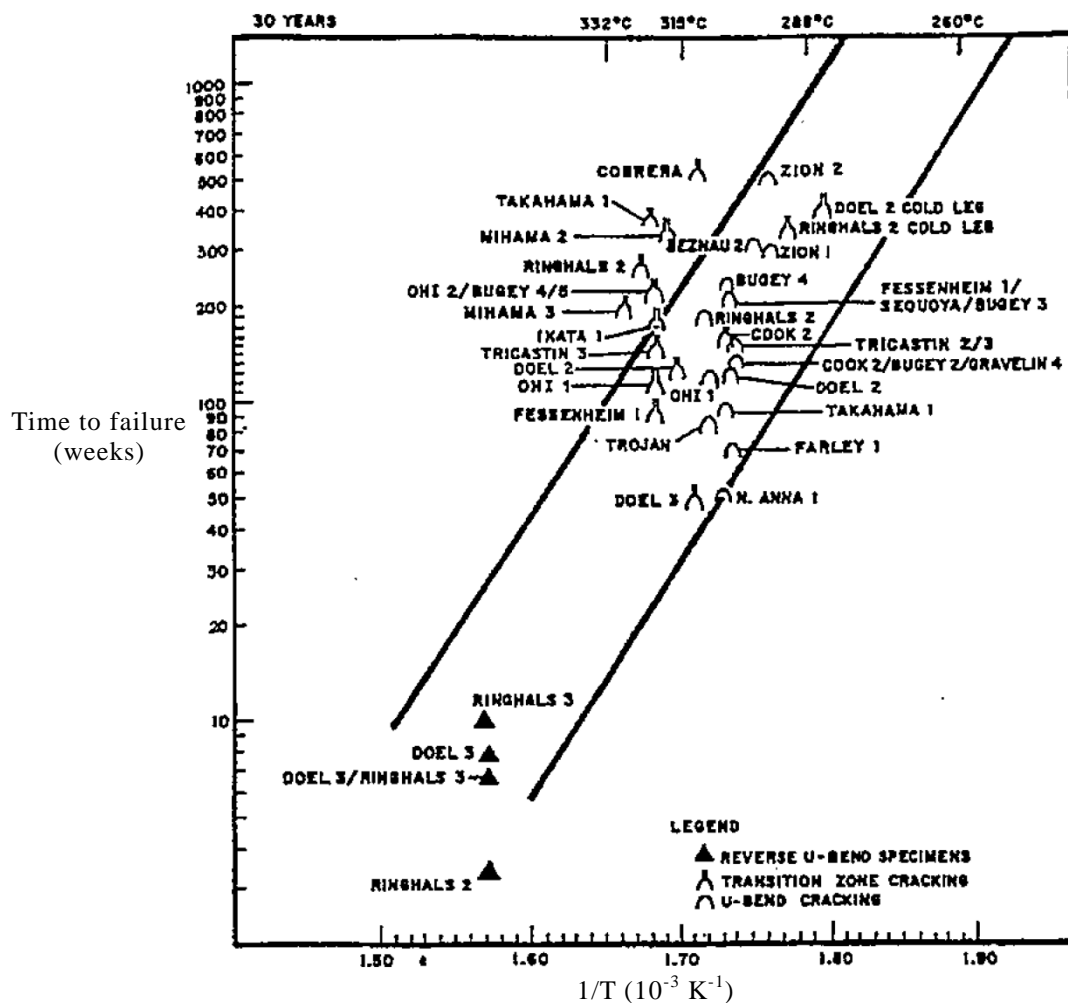


図 6-10 PWR1 次冷却水環境における Ni 基合金の SCC 例¹⁹⁾

6-3-2) ラボ結果の特徴

ラボ試験における Fe 基及び Ni 基合金の耐 SCC 性に及ぼす温度の影響を図 6-11, 6-12 に示す. 図 6-10 は PWR1 次冷却水環境における Ni 基合金の結果, 図 6-12 は BWR 冷却水環境における Fe 基合金の結果である. Fe 基合金は, PWR1 次冷却水環境では SCC が 330~350℃付近で極大を示し²³⁾, BWR 冷却水環境では 250℃付近で極大を示す²⁴⁾. SCC が極大を示す理由としては, 酸化物溶解度の安定性と関連しているためと考えられている²⁴⁾. すなわち極大を示す温度より低温では温度の増加とともに腐食が促進されるが, 極大から高温側になると酸化物の溶解度が低く安定になり腐食が抑制されることが考えられる. 一方 Ni 基合金は, PWR1 次冷却水環境では温度とともに耐 SCC 性は低下し²¹⁾, BWR 冷却水環境では Fe 基合金と同様に 250℃付近で極大を示す²⁴⁾.

6-2-2) で述べたように, 溶存ガスは電位に影響を与える. Fe 基合金及び Ni 基合金の耐 SCC 性に対する腐食電位の影響を図 6-13 に示す. いずれの合金においても腐食電位が貴な程 SCC は加速される²⁶⁾.

電気伝導度の影響に関しては, PWR1 次冷却水環境における Ni 基合金の耐 SCC 性に及ぼす B と Li の影響が知られており, 耐 SCC 性への影響は数倍程度²⁷⁾であり, 影響は小さいと考えられる.

耐 SCC 性に及ぼす温度, 電位, 電気伝導度の影響を表 6-3 に整理した.

表 6-3 ラボデータを基にした耐 SCC 性に対する温度, 電位, 電気伝導度の影響

	温度依存性	電位依存性 ¹⁰⁾ (O ₂ , H ₂ , H ₂ O ₂)	電気伝導度 依存性
Fe 基合金	250~350℃付近で耐 SCC 性が極小を示す. ^{23,24)} (PWR1 次冷却水環境, BWR 冷却水環境共)	電位が貴な程, 耐 SCC 性が低下する ²⁶⁾	電気伝導度は耐 SCC 性への影響は小さい ²⁷⁾
Ni 基合金	高温ほど耐 SCC 性が低い (PWR1 次冷却水環境) ²⁵⁾ 250℃付近で耐 SCC 性が極小を示す (BWR 冷却水環境) ²⁰⁾		

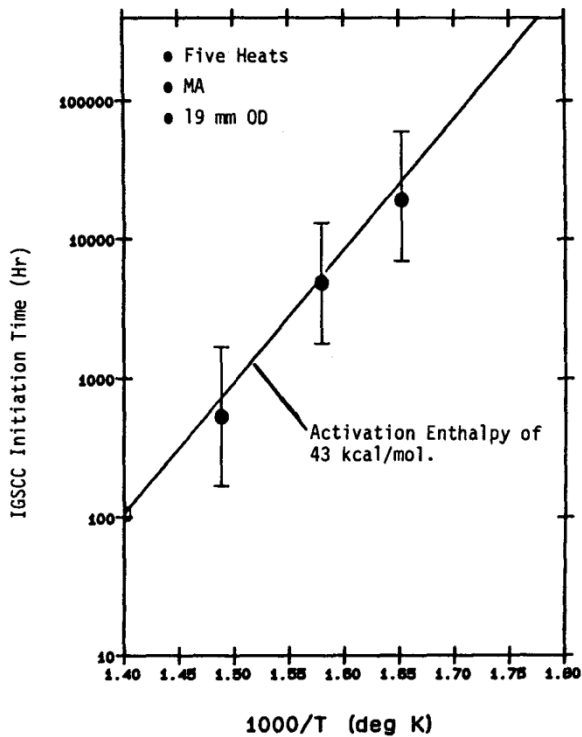


図 6-11 PWR1 次冷却水環境における Ni 基合金の耐 SCC 性に及ぼす温度の影響²⁵⁾

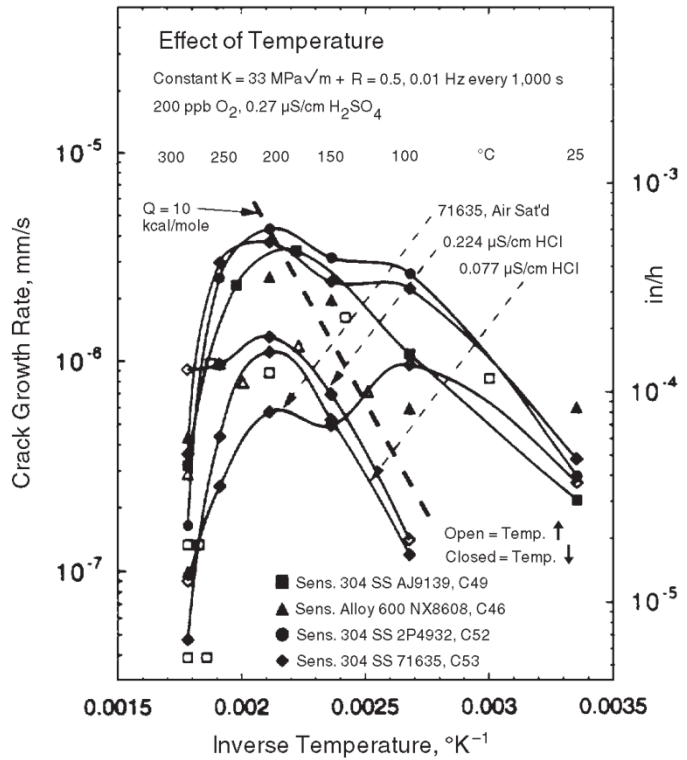


図 6-12 BWR 冷却水環境における Fe 基及び Ni 基合金の耐 SCC 性に及ぼす温度の影響²⁴⁾

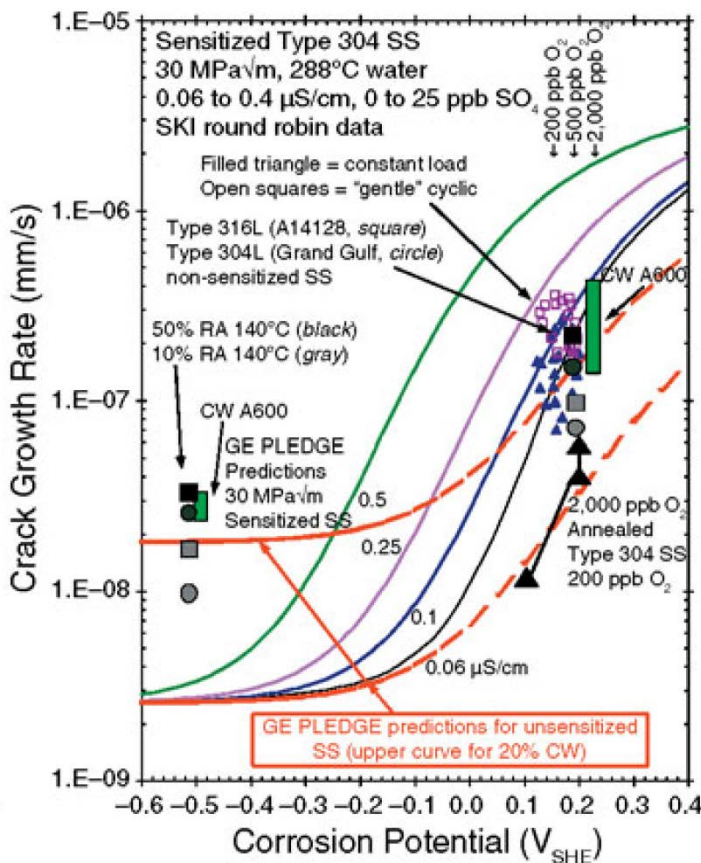


図 6-13 Fe 基及び Ni 基合金の耐 SCC 性に及ぼす腐食電位の影響²⁶⁾

6-4) PWR1 次冷却水と BWR 冷却水における環境と SCC の特徴のまとめ

6-2) で整理した環境の特徴と、6-3) で整理した SCC の特徴の内为主要なものを表 6-4 に整理した。PWR1 次冷却水環境は、還元性ガス H_2 が添加されているため、酸化性ガス O_2 や H_2O_2 が少なく保たれ、電位が卑な環境であり、Ni 基合金に SCC が起こり易く、温度とともに加速される。一方 BWR は、酸化性ガスの O_2 や H_2O_2 を含み電位が貴な環境であり、Fe 基と Ni 基合金のいずれも鋭敏化により SCC が加速される。PWR1 次冷却水環境は卑な電位であり、Ni 基合金の耐 SCC 性には温度の影響が強く、酸化反応が影響する。BWR 冷却水環境は貴な電位であり、そのため Fe 基及び Ni 基合金の耐 SCC 性には腐食反応が影響すると考えられる。

表 6-4 PWR と BWR における環境と SCC の特徴

	PWR1 次冷却水環境	BWR 冷却水環境
環境の特徴	<ul style="list-style-type: none"> 還元性ガス H_2 が添加されているため、酸化性ガス O_2 と H_2O_2 が少なく保たれ、電位が卑。 使用部位により温度が異なる。 	<ul style="list-style-type: none"> 酸化性ガス O_2, H_2O_2 を含み、電位が貴。
SCC の特徴	<ul style="list-style-type: none"> Fe 基合金では起こり難く、Ni 基合金で多く発生。 残留応力、温度の高い部位で発生し易い。 	<ul style="list-style-type: none"> Fe 基, Ni 基合金いずれも鋭敏化が原因で発生。

PWR1 次冷却水と BWR 冷却水は同じ高温水環境であるものの、温度と溶存ガス濃度と電気伝導度に相違があり、耐 SCC 性に及ぼす Cr と Ni の影響に類似・相違する点がある。本研究では、この耐 SCC 性に及ぼす Cr と Ni の影響を、PWR 一次冷却水の模擬環境ではリバース U ベンド試験、BWR 冷却水の模擬環境では主に SSRT を用いて評価した。この理由は、PWR 一次冷却水では、温度と残留応力が SCC を促進する環境因子であり、BWR 冷却水では溶存酸素と冷間加工が SCC を促進する環境因子であることが知られているため、各々の環境で耐 SCC 性に及ぼす Cr と Ni の影響を迅速で適切に評価が可能のためである。

ただし、PWR1 次冷却水環境と BWR 冷却水環境における耐 SCC 性への影響を定量的に比較するには、統一した試験方法で評価した方が望ましい。評価における定量性の向上は今後の検討課題である。

従来知見を用いて、PWR1 次冷却水環境と BWR 冷却水環境各々について、Cr と Ni の影響を図 6-14、6-15 に整理した。ここで○と×は固溶化材のデータを整理したもので、これに対し括弧内は固溶化材に鋭敏化熱処理や冷間加工を行うことによる、耐 SCC 性への影響を示したものである。「○」は耐 SCC 性が高い、「×」は耐 SCC 性が低いことを表している。また、「→△」および「→×」は耐 SCC 性が低下すること、「→○」は耐 SCC 性が向上することを表している。なお括弧内はその鋼種での相対的な比較で、鋼種間で比較したものではない。

図 6-14 は PWR1 次冷却水環境における Cr と Ni の影響を、文献 28~33) を基に整理したものである。600 合金など高 Ni 合金は耐 SCC 性が低いことがわかる。しかし図 6-14 の括弧内のように 600 合金は粒界に Cr 炭化物を析出させる特殊熱処理を行うことで耐 SCC 性が向上する。一方 SUS304, SUS316,

800 合金, 690 合金の既存鋼は PWR1 次冷却水環境で優れた耐 SCC 性を示しているが, 括弧内に示すように SUS304, SUS316, 690 合金は冷間加工により耐 SCC 性が低下することが知られている. またこの SUS304 や SUS316 の冷間加工による耐 SCC 性の低下は, 鋭敏化熱処理により改善されることも報告されている.

図 6-15 は BWR 冷却水環境における Cr と Ni の影響について, 文献 34~36) を参考に, 従来知見を整理したものである. BWR 冷却水環境では 18Cr-8Ni 系オーステナイトステンレス鋼である SUS304, SUS316, SUS347 や, Ni 基合金の 600 合金は固溶化材では優れた耐 SCC 性を示すが, 括弧内に示すように鋭敏化熱処理や冷間加工を加えると耐 SCC 性が比較的大きく低下することが知られている.

このように, PWR1 次冷却水環境及び BWR 冷却水環境の各々について, Cr と Ni の影響は既存鋼をベースにデータがあるものの, 系統的な観点からみると不十分であり, これら元素の作用, さらには PWR と BWR 冷却水環境の類似・相違点について検討された知見はほとんどない. 以下では PWR1 次冷却水環境と BWR 冷却水環境で SCC 機構について考察し, その機構を基に Cr と Ni の作用について考察する.

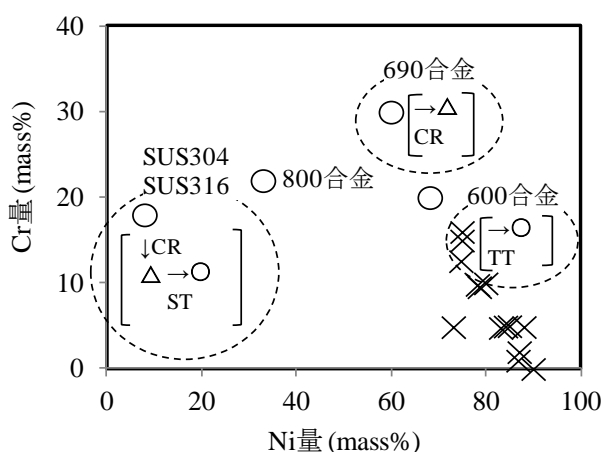


図 6-14 PWR1 次冷却水環境における耐 SCC 性に対する Cr と Ni の影響
(参考文献 28~33 を基に作成)

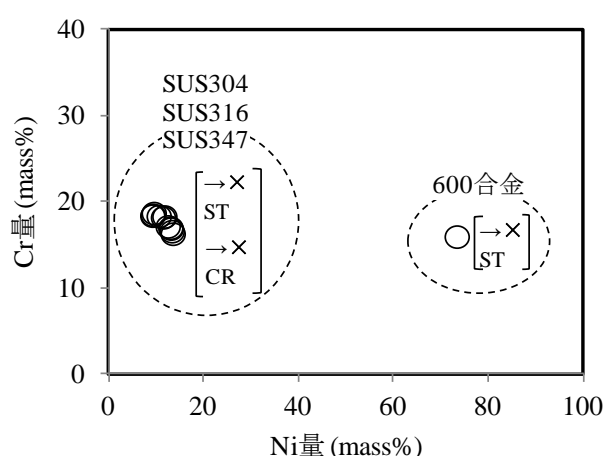


図 6-15 BWR 冷却水環境における耐 SCC 性に対する Cr と Ni の影響
(参考文献 34~36 を基に作図)

(○ : 耐 SCC 性高, × : 耐 SCC 性低, →△, →× : 耐 SCC 性低下, →○ : 耐 SCC 性向上,
CR : 冷間加工, ST : 鋭敏化熱処理, TT : 特殊熱処理)

6-5) 軽水炉環境における SCC 機構の推定

表 6-5 にこれまで提唱されてきた軽水炉環境における主な腐食または SCC 機構について整理した。

表 6-5 の 1) は、ステンレス鋼および Ni 基合金の PWR1 次冷却水環境等の脱気高温水における腐食機構について、酸化反応を基本に考察している。Robertson⁷⁾によると、脱気高温水におけるステンレス鋼の腐食では、非選択的な酸化反応により 2 層構造からなるスピネル系酸化物が生成する。酸化物内層は酸化物中の微小欠陥に沿った水の侵入、環境側の外層側では酸化物の粒界に沿った金属イオンの拡散により成長する。腐食速度は、この酸化物中粒界に沿った金属イオンの拡散により律速される。Ni 基合金の 600 合金の場合、酸化皮膜中に生成する NiO が金属イオンの拡散パスとなり、腐食速度が促進される。また、Marchetti ら³⁸⁾によると、PWR1 次冷却水環境における Ni 基合金では、酸化物の環境側である外層側は溶解沈殿によるマグネタト構造を形成しており、この酸化物皮膜は環境側となる外層で Ni リッチに、母材側となる内層で Cr リッチな Ni-Fe-Cr スピネル酸化物を形成すると報告されている。スピネル酸化物の酸素空孔（酸素の侵入）と Ni および Fe の外方拡散で外層側は Ni および Fe の水酸化物が生成し、内層側は Cr_2O_3 及び NiCr_2O_4 が生成すると報告している。

このように、PWR1 次冷却水環境における腐食は、酸化物を介した金属元素の拡散が酸化皮膜形成の反応を律速していると考えられている。

表 6-5 の 2~4) は、PWSCC について、その機構を考察したものである。Scott ら⁴⁰⁾は 600 合金の PWR1 次冷却水環境における耐 PWSCC 性を内部酸化機構（酸素原子が合金中へ拡散）により考察している。酸化ポテンシャルが溶媒金属（Ni）を酸化させて保護皮膜を形成するのに十分なポテンシャルよりも低い場合に、溶媒元素（Ni）よりも活性な金属元素（Cr）のみが酸化させる。き裂先端では約 2 nm の空孔が観察されたことから、酸化で数十 nm 程度の空孔が生成して酸素拡散が促進されると考え、さらに、酸化による Cr_2O_3 の形成で Cr 欠乏領域ができ、そこでの酸素の拡散係数は $10^{-17} \text{ cm}^2/\text{s}$ で高温（800℃）での粒内拡散係数である $10^{-22} \sim 10^{-23} \text{ cm}^2/\text{s}$ よりも速い値が見積もられている。また、粒界酸化の速度はひずみや応力によっても加速され、酸化速度は酸化物と母相界面への金属イオンの拡散が律速すると報告している。

表 6-5 の 3) は PWSCC が溶存水素濃度依存性を持つこと等から、水素の影響を主として考えられた機構である。文献 41~43) は水素が局部変形を促進していわゆる水素脆化により PWSCC が起ると考えている。一方 Shoji ら⁴⁴⁾は水素イオンが酸化剤として作用する機構を提案している。

表 6-5 の 4, 5) は応力の影響を主に考えた機構である。文献 23,45) では、オーステナイト系ステンレス鋼や Ni 基合金の PWR1 次冷却水環境での PWSCC 挙動を大気中でのクリープ変形と比較して、クリープ反応が PWSCC の要因となる機構である。

表 6-5 の 5) は、Ford ら⁴⁶⁾が BWR 冷却水環境における SCC について提案したものである。Attanasio ら⁴⁷⁾は PWR1 次冷却水環境における PWSCC について考察している。残留応力等により粒界にひずみが蓄積すると、腐食環境中で形成した保護皮膜は破壊され、保護性が低下した部位で局部的に腐食または酸化が促進される機構である。

表 6-5 軽水炉環境における主な腐食又は/SCC 機構

主な機構	概要	環境
1) 高温水腐食 ^{7,37,38,39)} J. Robertson, D. H. Lister, L. Marchetti, T. M. Devin 他	脱気高温水中におけるステンレス鋼の腐食反応は、酸化皮膜粒界の金属イオンの拡散により律速される ⁷⁾ . 腐食皮膜は多層構造から成り、外層は溶解析出、内層は金属イオンの拡散により成長する ^{37,38)} . 腐食皮膜の成長は、酸化物中の酸素や金属イオンの物質移動拡散が律速する ³⁹⁾ .	PWR 1 次冷却水
2) 内部酸化 ⁴⁰⁾ P. M. Scott 他	Cr 含有 Ni 基合金において、粒界で Cr 優先酸化が起こる ⁴⁰⁾ .	PWR 1 次冷却水
3) 水素誘起 ⁴¹⁻⁴⁴⁾ N. Totsuka, M. M. Hall Jr., T. Magnin, T. Shoji, 他	水素が局部変形を促進 ⁴¹⁻⁴³⁾ . 水素イオンが材料中で酸化剤として作用し、腐食を促進 ⁴⁵⁾ .	PWR 1 次冷却水
4) クリープ ^{23,45)} K. Arioka, G. S. Was 他	き裂先端での歪及び応力分布に起因して空孔拡散が起こる ²³⁾ . クリープ反応が水素により加速される ⁴⁵⁾ .	PWR 1 次冷却水
5) すべり溶解または酸化 ^{46,47)} F. P. Ford, S. A. Attanasio 他	ひずみにより粒界すべりが起こり、保護皮膜が破壊または酸化が促進され、母材の腐食が進行する ⁴⁶⁾ .	PWR 1 次冷却水, BWR 冷却水

このように PWSCC 機構については、酸化と水素および応力等各種の原因から SCC 機構が議論されている。本研究では、第 2 章及び第 3 章で粒界酸化の結果を得たことから、PWSCC に及ぼす Cr と、Ni の影響を内部酸化機構に基づいて考察する。一方 BWR 冷却水環境の SCC は鋭敏化が主要な原因で、すべり溶解機構が妥当と考えられる。

これらはいずれも活性経路型の SCC で、皮膜が応力により破壊されて、露出した母材で局部腐食と酸化が起こり、それが進行すると考えられる。粒界は不連続部分なため転位が蓄積され起り易く、粒界ですべりステップが生じて皮膜の破壊が起こり易くなる。この時に PWR1 次冷却水環境で起る現象を図 6-16 に模式的に示す。PWR1 次冷却水は卑な電位環境であり腐食反応は起るものの、Ni は腐食され難く、溶解度の低い Cr 酸化物が生成される。Ni 基合金では Ni が腐食され難いことから Cr の酸化が起り易く、内部酸化が促進される。Fe 基合金では、Fe は酸化皮膜中を環境側の外方へ拡散 ⁷⁾(スピネル酸化物中の拡散性 $\text{Fe}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cr}^{3+}$)して、腐食が起こり、酸素の内方拡散が起こり難くなり Cr の酸化が起り難くなると考えられる。一方 BWR 冷却水環境にて粒界で皮膜の破壊が起った際の腐食挙動を図 6-17 に模式的に示す。BWR 冷却水は貴な電位環境であるため、Fe, Cr, Ni は腐食され、活性溶解が優先的となる。

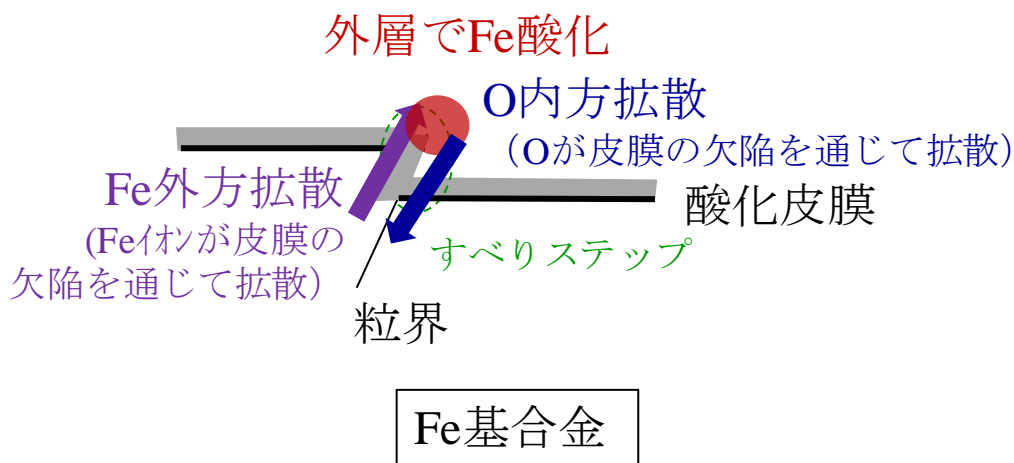
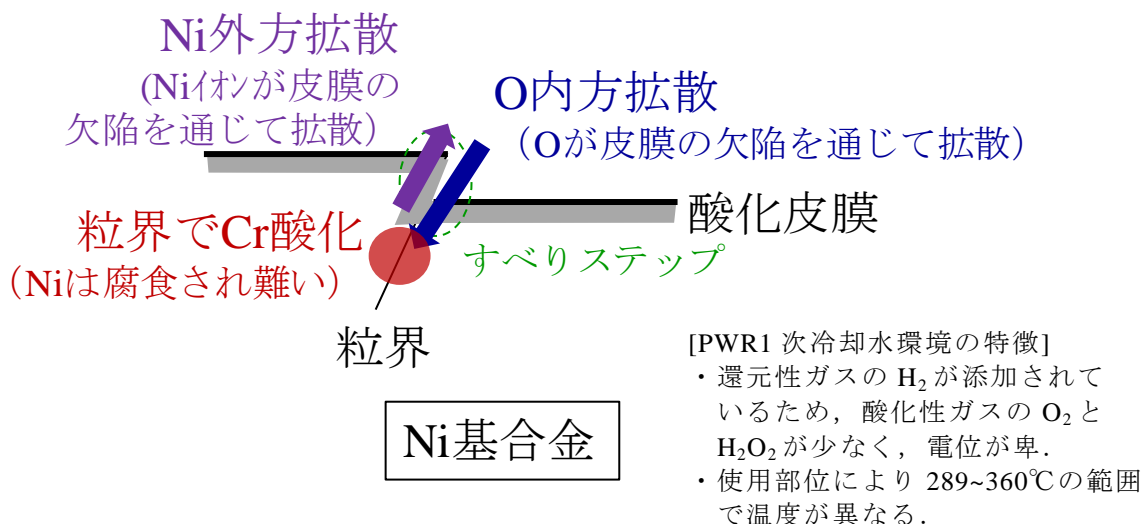


図 6-16 PWR1 次冷却水環境における SCC 機構の推定

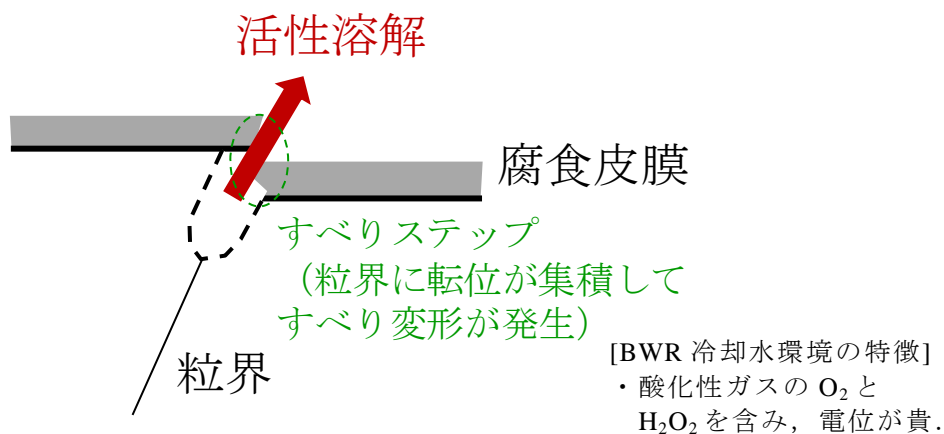


図 6-17 BWR 冷却水環境における SCC 機構の推定

6-6) 軽水炉環境における耐 SCC 性に及ぼす Cr と Ni の作用

6-6-1) PWR1 次冷却水環境における Cr の作用

第3章で、PWR1 次冷却水環境における Cr の作用について検討した、その結果を図 6-18 に示す。図 6-18(a)に示すように、Cr 量が 16 から 20%に増加すると PWSCC 発生率が減少して耐 SCC 性が向上し、平均粒界酸化長さが減少して耐粒界酸化性が向上する。図 6-18(b)に示すように Cr を 16%含む材料では、粒界で Cr 酸化物が検出されているのに対して、Cr を 20%含む材料では図 6-18(c)に示すように表面に Cr 濃度が高い均一な酸化皮膜を形成して、粒界の Cr 酸化は大きく抑制されている。従って、Cr は環境にさらされた母材表面で、酸化皮膜中の微小な欠陥を通じた酸素や金属イオンの拡散を抑制する皮膜を形成して、内部酸化を抑制し、耐 SCC 性を向上させると考えられる。

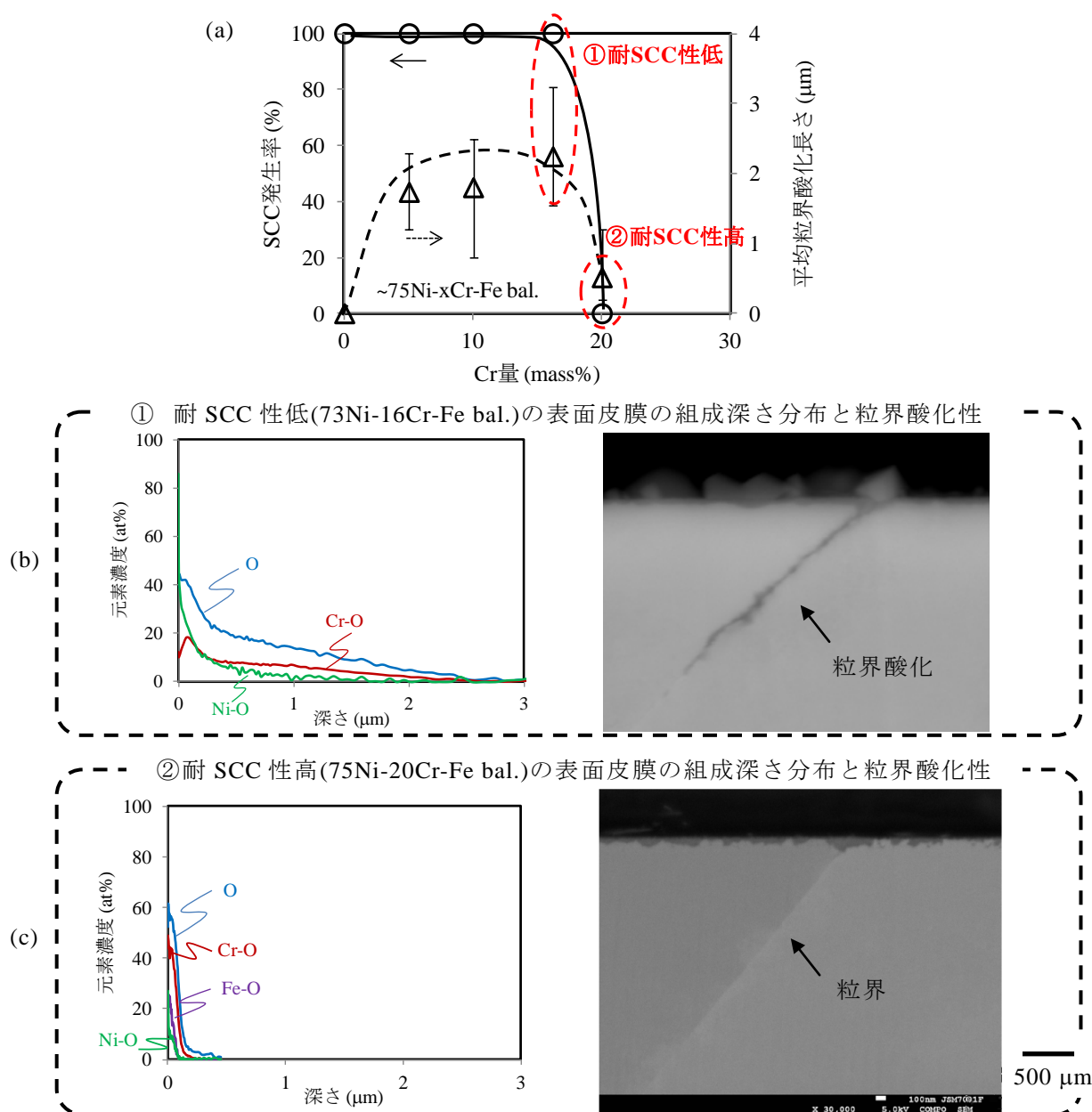


図 6-18 PWR1 次冷却水環境における耐 SCC 性に対する Cr の作用 (第3章の結果を引用)

((a) 耐 SCC 性および耐粒界腐食性の Cr 量依存性, (b) 16%Cr 材の表面皮膜の組成の深さ分布および粒界酸化試験結果, (c) 20%Cr 材の表面皮膜の組成の深さ分布および粒界酸化試験結果)

6-6-2) PWR1 次冷却水環境における Ni の作用

同じく第3章では、PWR1 次冷却水環境における Ni の作用についても検討した。その結果図 6-19 に示すように、Ni 量が 10 から 76%に増加すると PWSCC 発生率が増加して耐 SCC 性が低下し、平均粒界酸化長さが増加して耐粒界酸化性が低下した。また、図 6-19(b)に示すように Ni を 10%含む材料では、表面に Fe 主体の腐食生成物が生成して粒界の酸化は認められなかったのに対して、Ni を 76%含む材料では図 6-19(c)に示すように表面から母材内層側へ粒界の Cr 酸化が起っている。Ni は酸化が抑制されることで粒界の Cr 選択酸化を促進して SCC を促進すると考えられる。

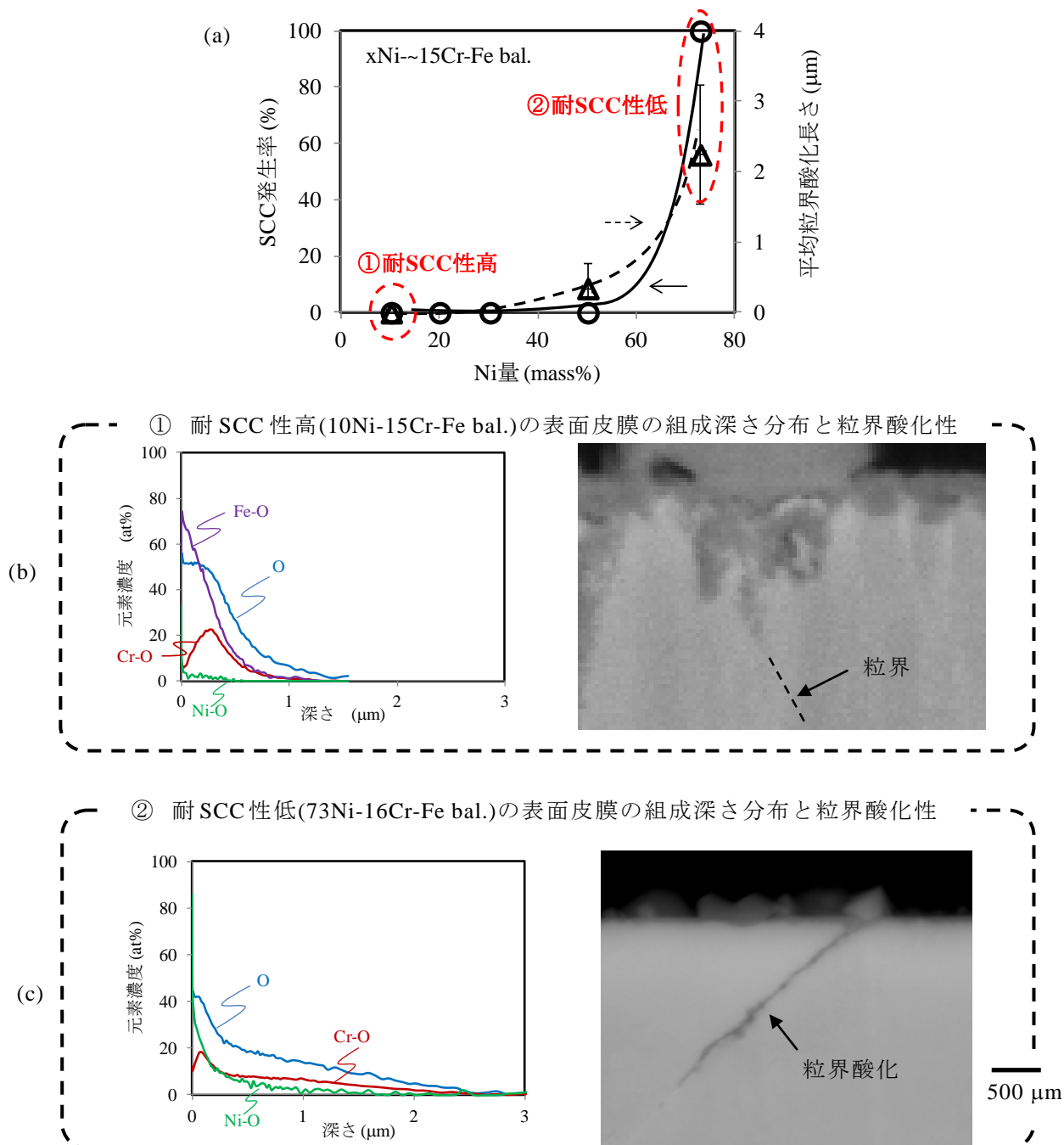


図 6-19 PWR1 次冷却水環境における SCC 感受性に対する Ni の作用（第3章の結果を引用）
 ((a) 耐 SCC 性および耐粒界腐食性の Ni 量依存性, (b) 10%Ni 材の表面皮膜の組成の深さ分布および粒界酸化試験結果, (c) 73%Ni 材の表面皮膜の組成の深さ分布および粒界酸化試験結果)

6-6-3) BWR 冷却水環境における Cr の作用

第5章で、BWR 冷却水環境における Cr の作用について検討した。その結果、図 6-20 に示すように Cr の増加により皮膜修復が改善する。さらに図 6-21 に示すように Cr の増加により、Cr 濃度が高い腐食生成皮膜が形成される。これらのことから Cr は Cr 濃度が高い皮膜を形成して、皮膜の修復を促進し、耐 SCC 性を向上させると考えられる。

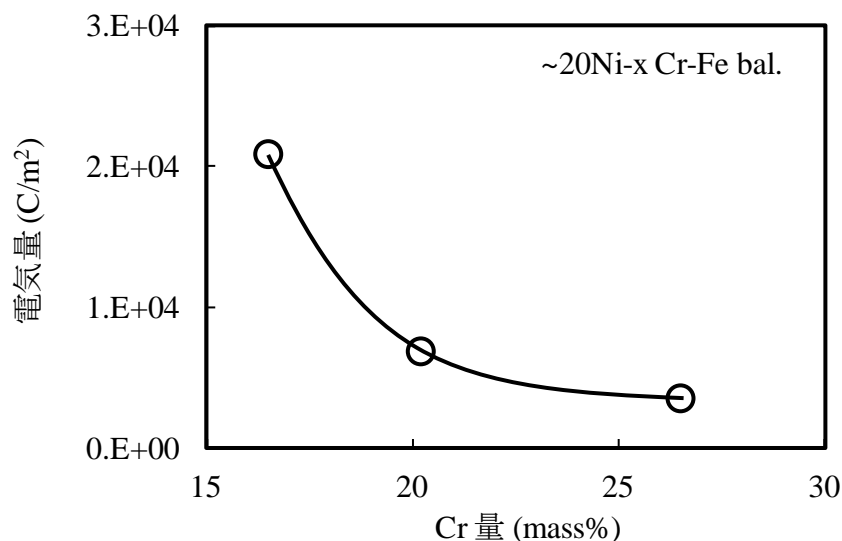


図 6-20 BWR 冷却水環境における皮膜修復挙動に及ぼす Cr の作用
(第5章の結果を引用)

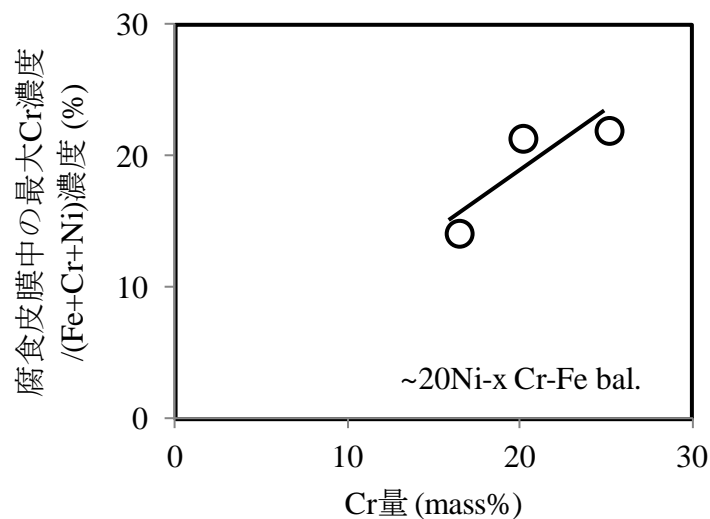


図 6-21 BWR 冷却水環境における腐食生成皮膜組成に及ぼす Cr の作用
(第5章の結果を引用)

6-6-4) 軽水炉環境における耐 SCC 性に及ぼす Cr と Ni の作用のまとめ

PWR1 次冷却水環境と BWR 冷却水環境における耐 SCC 性に対する Cr と Ni の影響とそれらの作用を図 6-22 に示す。実炉での使用実績との比較のため、SUS316、800 合金、600 合金、690 合金についても示す。SUS316 は PWR1 次冷却水環境、BWR 冷却水環境いずれにおいても配管に使用されており、PWR1 次冷却水環境では耐 SCC 性は高い¹⁴⁾。一方 BWR 冷却水環境では鋭敏化材の耐 SCC 性が低く³⁶⁾、非鋭敏化においても冷間加工により SCC が起る¹⁸⁾。800 合金、690 合金は PWR1 次冷却水環境の SG 管等に使用されており、耐 PWSCC 性は高いことが知られている³⁰⁾。600 合金は PWR1 次冷却水環境では SG 管等、BWR では配管に使用されており、PWR1 次冷却水環境においては固溶化材において耐 SCC 性が低く¹⁵⁾、BWR では鋭敏化材の耐 SCC 性が低い¹⁷⁾ことが知られている。本研究の結果はこれら実炉での挙動に整合している。

図 6-23 では、青字が PWR1 次冷却水環境における耐 PWSCC 性に及ぼす Cr と Ni の影響を示し、高 Ni (70%以上) 且つ低 Cr (17%以下) の合金は耐 PWSCC 性が低く、この高 Ni (70%以上) 合金の耐 PWSCC 性は Cr 量の増加により向上する。また、低 Ni 合金は高 Ni 合金に比べ耐 PWSCC 性が高く、Cr 量が 5~15%の範囲では耐 PWSCC 性に Cr 量依存性は見られない。一方赤字は BWR 冷却水環境における非鋭敏化材の耐 SCC 性に及ぼす Cr と Ni の影響を表し、23%以上 Cr を含む材料は優れた耐 SCC 性を示す。

Cr は、PWR1 次冷却水環境においては約 20%以上、BWR 冷却水環境においては約 25%以上で耐 SCC 性の向上に有効な効果を示す。ただしこれら Cr の影響は、PWR1 次冷却水環境では Ni 基合金の耐 PWSCC 性、BWR 冷却水環境では Fe 基合金の耐 SCC 性に対するもので、各々の環境における Cr の作用は以下に記すように異なると考えられる。すなわち PWR 一次冷却水環境では、環境の電位が卑なため内部酸化による SCC 機構が妥当であり、Cr は酸素または金属イオンの拡散を抑制する酸化皮膜を形成することで耐 PWSCC 性を向上させると考えられる。一方 BWR 冷却水環境は環境の電位が貴なため、すべり溶解による SCC 機構が妥当であり、Cr は Cr 濃度の高い酸化皮膜により、皮膜の修復性能を向上させ、耐 SCC 性を向上させると考えられる。

Ni は、PWR 一次冷却水環境では約 70%以上で耐 PWSCC 性に悪影響を与え、BWR 冷却水環境では非鋭敏化材の耐 SCC 性に及ぼす影響は小さい。このように、環境により Ni の影響が異なる理由は、前段で述べたように PWR1 次冷却水は卑な電位環境で BWR 冷却水は貴な電位環境であることに起因すると考えられる。すなわち、PWR1 次冷却水環境では Ni は酸化されにくいため Ni 量の増加とともに Cr が粒界で選択的に酸化される粒界酸化が起り易くなる。一方 BWR 冷却水環境では、Ni は酸化されやすい環境であり、すべり溶解機構において Ni 量の影響は比較的小さいと考えられる。

以上の様に、本研究では PWR1 次冷却水環境と BWR 冷却水環境における耐 SCC 性に及ぼす Cr と Ni の影響に関して明らかにしてきた。但し、なぜ Cr は PWR1 次冷却水環境では約 20%以上、BWR 冷却水環境では約 25%で好影響となり、Ni は PWR1 次冷却水環境では約 70%以上で悪影響となるのかについて、その定量的な理由を明確に説明することはできなかった。これらは、例えば酸化皮膜の組成、構造、緻密性、結晶性などの特性が、酸素または金属イオンの拡散あるいは皮膜の修復挙動へ影響を及ぼしていることが考えられる。この点に関しては、今後の研究課題である。

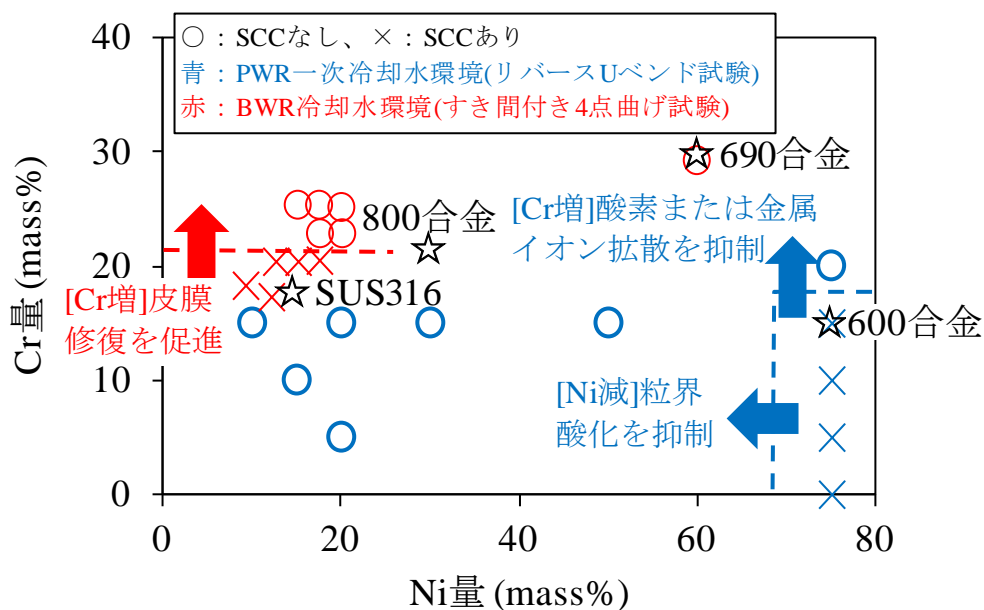


図 6-22 PWR1 次冷却水環境と BWR 冷却水環境における耐 SCC 性に対する Cr と Ni の作用
(☆：既存鋼)

6-7) 結論

PWR1 次冷却水環境と BWR 冷却水環境における耐 SCC 性に及ぼす Cr と Ni の影響について SCC 機構の観点から考察して、以下の結論を得た。

- (1) 第 3 章と第 5 章の結果より、耐 SCC 性に対する Cr と Ni の影響を評価すると、PWR1 次冷却水環境では Cr は約 20%以上で好影響、Ni は約 70%以上で悪影響であり、一方 BWR 冷却水環境では Cr は約 25%以上で好影響、Ni は影響が小さい。すなわち PWR1 次冷却水環境と BWR 冷却水環境における耐 SCC 性へ及ぼす影響は、Cr は類似、Ni は相違していることをはじめて明らかにした。
- (2) PWR1 次冷却水環境と BWR 冷却水環境は O_2 、 H_2O_2 、 H_2 などの溶存ガス濃度の違いにより電位が異なり、PWR1 次冷却水環境は卑な電位環境、BWR 冷却水環境は貴な電位環境となる。
- (3) 環境の電位の違いから、SCC 機構は PWR1 次冷却水環境では内部酸化機構、BWR ではすべり溶解機構と考えられる。
- (4) Cr の作用は、PWR1 次冷却水環境では酸化物の微小な欠陥を通じた酸素あるいは金属イオンの拡散を抑制、BWR 冷却水環境で皮膜修復を促進して、耐 SCC 性が向上すると考えられる。
- (5) Ni の作用は、PWR1 次冷却水環境では粒界酸化を促進して耐 SCC 性が低下すると考えられる。

6-8) 参考文献

- 1) 日本原子力学会編, “原子炉水化学ハンドブック”, コロナ社, 2000.
- 2) S. Mohanty, S. Majumdar, K. Natesan, “A Review of Stress Corrosion Cracking/Fatigue Modeling for Light Water Reactor Cooling System Components”, *Work sponsored by the U.S. Department of Energy Office of Nuclear Energy Light Water Reactor Sustainability Program*, June 2012.
- 3) P. M. Scott, “Stress Corrosion Cracking in Pressurized Water Reactors – Interpretation, Modeling, and Remedies”, *Corrosion*, Vol. 56, No. 8, p. 771-782, 2000.
- 4) 石樽顕吉, 水野孝之, 橘孝二, 天野治, 西村健, 直井洋介, 長尾博之, 内田俊介, 笠原和男, 阿部堅司, 立川圓造, “軽水炉発電プラントの水化学技術”, *日本原子力学会誌*, Vol. 34, No. 1, p. 2-32, 1992.
- 5) 渡辺豊, “超臨界水環境における金属腐食対策研究の動向”, *高圧ガス*, Vol. 40, No. 8, p. 585-589, 2003.
- 6) J. W. Cobble, R. C. Murray, Jr., P. J. Turner, K. Chen, “High-Temperature Thermodynamic Data for Species in Aqueous Solution”, EPRI Report NP-2400, 1982.
- 7) S. E. Ziemniak, “Metal Oxide Solubility Behavior in High Temperature Aqueous Solutions”, *Journal of Solution Chemistry*, Vol. 21, No. 8, p. 745-760, 1992.
- 8) J. Robertson, “The Mechanism of High Temperature Aqueous Corrosion of Stainless Steels”, *Corrosion Science*, Vol. 32, No. 4, p. 443-465, 1991.
- 9) P. L. Andresen, “Stress Corrosion Cracking (SCC) of Austenitic Stainless Steels in High Temperature Light Water Reactor (LWR) Environments”, *Understanding and Mitigating Ageing in Nuclear Power Plants: Materials and Operational Aspects of Plant Life Management*, Woodhead, p. 236-307, 2010.
- 10) 中山元, 明石正恒, “高温高压水環境におけるAlloy182溶接金属の応力腐食き裂感受性におよぼす電極電位, および不純物の影響評価”, *第41回腐食防食討論会講演集*, A-111, p.37-40, 1994.
- 11) 橘正彦, 和田陽一, 中村雅人, 布施元正, 永田暢秋, 瀧口英樹, “原子炉構造材の応力腐食き裂に及ぼす環境の影響(I) –き裂進展に及ぼす流速の影響–”, *日本原子力学会和文論文誌*, Vol. 6, No. 2, p. 183-195, 2007.
- 12) Y. Wada, K. Ishida, M. Tachibana, N. Ohta, M. Fuse, “Current Status and Issues in ECP Measurement and Evaluation for SCC Mitigation in BWRs”, *材料と環境2009*, A-110, 2009.
- 13) B. Beverskog, I. Puigdomenech, “Pourbaix Diagrams for the Ternary System of Iron-Chromium-Nickel”, *Corrosion*, Vol. 55, No. 11, p. 1077-1087, 1999.
- 14) 腐食防食協会編, “金属材料の高温酸化と高温腐食”, 丸善, 1982.
- 15) R. B. Rebak, Z. Szklarska-Smialowska, “Effect of Partial Pressure of Hydrogen on IGSCC of Alloy 600 in PWR Primary Water”, *Corrosion*, Vol. 47, No. 10, p. 754-757, 1991.
- 16) M. Sennour, L. Marchetti, F. Martin, S. Perrin, R. Molins, M. Pijolat, “A Detailed TEM and SEM Study of Ni-base Alloys Oxide Scales Formed in Primary Conditions of Pressurized Water Reactor”, *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 402, p. 147-156, 2010.
- 17) 福村卓也, 福谷耕司, 有岡孝司, “PWR1次冷却材模擬環境中の316ステンレス鋼に生成した皮膜性状に及ぼすほう酸および水酸化リチウムの影響”, *日本原子力学会和文論文誌*, Vol. 11, No. 2, p. 133-146, 2012.

- 18) G. O. Ilevbare, F. Cattant, N. K. Peat, “SCC of Stainless Steels under PWR Service Conditions”, *Fontevraud* 7, 12p, 2010.
- 19) A. A. Stein, “Predicting Stress Corrosion Cracking of Alloy 600 Steam Generator Tubing in Primary Water”, *Corrosion Prevention & Control*, p. 139-141, December 1986.
- 20) D. Alley, D. Dunn, “Current NRC Perspectives Concerning Primary Water Stress Corrosion Cracking”, *Proceedings of 15th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors*, p. 14-27, 2011.
- 21) 山本正弘, 加藤千明, 佐藤智徳, 中野純一, 宇賀地弘和, 塚田隆, 加治芳行, 辻川茂男, 服部成雄, 吉井紹泰, 工藤赳夫, 根本力男, 明石正恒, “軽水炉の応力腐食き裂(SCC)事象とその評価手法”, *JAEA-Review*, 2012-007, 2012.
- 22) 鈴木俊一, 高守謙郎, 熊谷克彦, 大木俊, 福田俊彦, 山下裕宣, 二見常夫, “BWRにおける低炭素ステンレス鋼の SCC 形態の評価”, *圧力技術*, 第 42 巻, 第 4 号, p.188-198, 2004.
- 23) K. Arioka, T. Yamada, T. Terachi, T. Miyamoto, “Dependence of Stress Corrosion Cracking for Cold-Worked Stainless Steel on Temperature and Potential, and Role of Diffusion of Vacancies at Crack Tips”, *Corrosion*, Vol. 64, No. 9, p. 691-706, 2008.
- 24) P. L. Andresen, “Effects of Temperature on Crack Growth Rate in Sensitized Type 304 Stainless Steel and Alloy 600”, *Corrosion*, Vol. 49, No. 9, p. 714-725, 1993.
- 25) G. Economy, R. J. Jacko, F. W. Pement, “IGSCC Behavior of Alloy 600 Steam Generator Tubing in Water or Steam Tests Above 360 C”, *Corrosion*, Vol. 43, No. 12, p. 727-734, December 1987.
- 26) P. L. Andresen, M. M. Morra, “Stress Corrosion Cracking of Stainless Steels and Nickel Alloys in High-Temperature Water”, *Corrosion*, Vol. 64, No. 1, p. 15-29, 2008.
- 27) N. Ogawa, T. Nakashiba, M. Yamada, R. Umehara, S. Okamoto, T. Tsuruta, “PWSCC Susceptibility Tests for Improving Primary Water Chemistry Control”, *Proceedings of 8th International Symposium on Environmental Degradation of Nuclear Materials in Nuclear Power-System Reactors*, Vol. 1, p. 395-401, 1997.
- 28) T. Yonezawa, N. Sasaguri, K. Onimura, “Effects of Metallurgical Factors on Stress Corrosion Cracking of Ni-base Alloys in High Temperature Water”, *Proceedings of JAIF International Conference on Water Chemistry in Nuclear Power Plants*, Vol. 2, p. 490-495, 1988.
- 29) 梶村治彦, 神崎学, 花崎暁子, “Ni 基合金の脱気高温水 SCC 機構の検討(2) -Cr 欠乏層と SCC 感受性-”, *腐食防食'95*, C-110, p. 287-290, 1995
- 30) D. L. Harrod, R. E. Gold, R. J. Jacko, “Alloy Optimization for PWR Steam Generator Heat-Transfer Tubing”, *JOM*, p. 14-17, 2001.
- 31) G. P. Airey, “Optimization of Metallurgical Variables to Improve Corrosion Resistance of Inconel Alloy 600”, EPRI Report NP-3051, 1983.
- 32) T. Yamada, T. Terachi, K. Arioka, “Effect of Grain Boundary Carbide on IGSCC growth of Austenitic Stainless Steels in High-Temperature Pure Water”, *Corrosion*, Paper No. 08596, 2008.
- 33) P. L. Andresen, M. M. Morra, K. Ahluwalia, “SCC OF Alloy 690 and its Weld Metals”, *Proceedings of 15th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems -*

Water Reactors, p. 161-176, 2011.

- 34) 小若正倫, 長野博夫, 吉川州彦, 三浦実, 太田邦雄, 永田三郎, “沸騰水型原子炉配管用 316 ステンレス鋼の開発”, *火力原子力発電*, Vol. 32, No. 12, p. 1303-1315, 1981.
- 35) 国谷治郎, 笠原茂樹, 安齋英哉, 藤森治男, “高温水中における各種溶体化オーステナイトステンレス鋼の SCC 感受性”, *材料と環境*, Vol. 56, No. 1, p. 22-28, 2007.
- 36) 小若正倫, 長野博夫, 工藤赳夫, 山中和夫, 岡田康孝, 南孝男, “500ppm Clを含む非脱気高温水中での Ni 基 600 合金の粒界応力腐食き裂”, *防食技術*, Vol. 30, No. 12, p. 692-698, 1981.
- 37) D. H. Lister, R. D. Davidson, E McAlpine, “The Mechanism and Kinetics of Corrosion Product Release from Stainless Steel in Lithiated High Temperature Water”, *Corrosion Science*, Vol. 27, No. 2, p. 113-140, 1987.
- 38) L. Marchetti, S. Perrinm O. Raquet, F. Miserque, M. Pijolat, F. Valdivieso, Y. Wouters, “Passive Film Characterizations on Ni-base Alloys in Primary Water of PWR”, *FONTENVRAUD* 7, p. 497-506, 2010.
- 39) T. M. Devine, “Influence of Primary Water Chemistry on Oxides Formed on Alloy 600 and Alloy 690”, *Proceedings of 15th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors*, p. 967-992, 2011.
- 40) P. M. Scott, P. Combrade, “On the Mechanism of Stress Corrosion Crack Initiation and Growth in Alloy 600 Exposed to PWR Primary Water”, *Proceedings of 11th International Conference of Environmental Degradation of Materials in Nuclear Systems*, p. 29-35, 2003.
- 41) N. Totsuka, E Lunarska, G. Cragnolino, Z. Szklarska-Smialowska, “Effect of Hydrogen on the Intergranular Stress Corrosion Cracking of Alloy 600 in High Temperature Aqueous Environments”, *Corrosion*, Vol. 43 No. 8, p. 505-514, August 1987.
- 42) M. M. Hall, Jr., D. M. Symons, “Hydrogen Assisted Creep Fracture Model for Low Potential Stress Corrosion Cracking of Ni-Cr-Fe Alloys”, *Chemistry and Electrochemistry of Stress Corrosion Cracking: A Symposium Honoring the Contributions of R. W. Staehle*, p.447-466, 2001.
- 43) T. Magnin, F. Foct, O. de Bouvier, “In Monocrystalline and Polycrystalline Alloy 600”, *Proceedings of 9th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems -Water Reactors*, p. 27-39, 1999.
- 44) 庄子哲雄, “軽水炉における高温水中腐食速度と水素の役割”, *日本材料学会 腐食防食部門委員会資料*, No. 298, Vol. 53, 8P, Part 3, May 27 2014.
- 45) D. J. Paraventi, T. M. Angeliu, G. S. Was, “Effect of Hydrogen on Creep in High-Purity Ni-16Cr-9Fe Alloys at 360°C”, *Corrosion*, Vol. 58, No. 8, p. 675-686, 2002.
- 46) F. P. Ford, “Quantitative Prediction of Environmentally Assisted Cracking”, *Corrosion*, Vol. 52, No. 5, p. 375-395, 1996.
- 47) S. A. Attanasio, J. S. Fish, W. W. Wilkening, P. M. Rosecrans, D. S. Morton, G. S. Was, Y. Yi, “Measurement of Fundamental Parameters for the Film-Rupture/Oxidation Mechanism –the Effect of Chromium”, *Proceedings of 9th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems -Water Reactors*, p. 49-56, 1999.

第7章

まとめ

第1章では、軽水炉に関する現状と課題について概説した。そこで、軽水炉を安全に利用していくためには設備の安全性を維持・向上させるための材料研究が必要で、その中でも圧力バウンダリーを構成しているステンレス鋼やNi基合金のSCCの課題が重要であることを述べた。これら材料のSCCについては、これまで多くの研究が行われている一方で、残された課題としてPWR1次冷却水環境におけるSCC(PWSCC)と、BWRにおける非鋭敏化ステンレス鋼のSCCに関するものがある。

PWSCCに関しては、その機構に関する提案は多数あり、一致した見解はない。また、PWSCCはなぜNi基合金で起こり易いのか、PWSCCを改善するための熱処理における粒界特性の影響や、耐PWSCC材料として開発されたTT690合金のCrとNiの影響に関して、十分明確ではない。

BWRにおける非鋭敏化ステンレス鋼のSCCに関しては、なぜ非鋭敏化材でSCCが起こるのか、非鋭敏化ステンレス鋼のSCCに及ぼすCrやNi等主要成分の影響に関してまだ知見は少ない。

そこで、本研究ではこれらの課題に対して材料因子の観点から取組むこととした。すなわちPWR1次冷却水環境における耐PWSCC性とBWR冷却水環境における非鋭敏化材の耐SCC性に及ぼすCrとNiの影響を調べた。さらに従来は、PWRとBWRは異なる環境であり、また構造も異なっており十分な比較検討が行われていなかったが、本研究では耐PWSCC性と非鋭敏化ステンレス鋼の耐SCC性について材料因子の観点から両者を比較して、軽水炉環境におけるCrとNiの影響を評価することを具体的な目的とした。

第2章と第3章ではPWSCCの課題を明らかにした。

第2章では600合金の耐PWSCC性に対する鋭敏化と粒界Cr炭化物の影響について、熱処理を通じて明らかにした。その結果、固溶化処理材の耐PWSCC性は低いが、粒界炭化物が析出し、しかもCr欠乏層が消失した状態では極めて高い耐PWSCC性を示す。一方で炭化物が析出していてもCr欠乏層がある鋭敏化された状態では、耐PWSCC性は低いままであることをはじめて明らかにした。これら耐PWSCC性に対する粒界炭化物及びCr欠乏層の作用は、粒界での内部酸化進行に対する抑制あるいは促進の効果として説明が可能と考えられ、PWSCCの機構を考察した。

第3章では、成分を変えたモデル合金材を用いて、耐PWSCC性に対するCrとNiの影響を明らかにした。Ni量70%以上かつCr量17%以下の合金で耐PWSCC性が低くなり、この結果は、実炉において、600合金の耐PWSCC性が低く、690合金、800合金とSUS316の耐PWSCC性が高い結果と一致するものであった。また、耐PWSCC性が低い合金は粒界酸化を起こすことを明らかにし、耐PWSCC性に対するCrとNiの影響は耐粒界酸化性に対するこれら元素の影響と一致することをはじめて明らかにした。このことから、第2章における粒界特性の影響に関する考察と同様に、PWSCCが内部酸化機構を用いて説明できることを明らかにした。

第4章と第5章ではBWRにおける非鋭敏化ステンレス鋼のSCCの課題を明らかにした。

第4章では、き裂進展が鋭敏化材に比べて格段に遅い非鋭敏化ステンレス鋼の耐SCC性を迅速に評価するため、実機で起る表層TGき裂から内部でIGき裂に変換する挙動をSSRTを用いた評価法で再現する手法を確立した。その結果、すき間及び表面加工層はき裂の進展に及ぼす影響は小さく、き裂の発生を促進し、ひずみ速度 $3 \times 10^{-7}/s$ でのSSRTによって見積もられるき裂進展速度は、CT試験で

得られるき裂進展速度に比べて約 10 倍の値を示した。

SSRT による評価では、き裂進展速度に及ぼす環境因子の影響として、温度は 288℃付近にき裂進展速度がピークを持ち、溶存酸素濃度や電気伝導度の増加とともにき裂進展速度が増加した。また、18Cr-8Ni 系オーステナイトステンレス鋼の 316NG, 316, 304, 347 ではき裂進展速度は大差なく、ひずみ速度 3×10^{-7} /s での値は、約 3×10^{-10} m/s と見積もられた。SSRT は、ひずみ速度によりき裂進展速度とともにき裂形態が変化する点に留意が必要となるが、BWR 冷却水環境における非鋭敏化ステンレス鋼の耐 SCC 性を簡便に評価する手法として利用できることをはじめて明らかにした。

第 5 章では、成分を変化させたモデル合金を用いて、非鋭敏化材の耐 SCC 性に対する Cr と Ni の影響を明らかにした。その際に第 4 章で確立した SSRT 法を利用して、成分の影響を評価した。その結果、Cr と Ni はいずれも耐 SCC 性の向上に有効な元素であり、特に Cr の効果は顕著であることを明らかにした。24.5%以上 Cr を含む材料は、表面加工層を有する場合においても優れた耐 SCC 性を示す。Cr の作用について、腐食挙動の観点から考察した結果 Cr は、Cr 濃度が高い皮膜を形成して、耐 SCC 性を向上させると考えられる。

第 6 章では、第 2 章から第 5 章までの内容を踏まえて、PWR1 次冷却水環境と BWR 冷却水環境における耐 SCC 性に及ぼす Cr と Ni の作用について類似点と相違点を整理した。

その結果 Cr は、PWR1 次冷却水環境では約 20%以上、BWR 冷却水環境では約 25%以上で耐 SCC 性の向上に有効な効果を示す。ただしこれら Cr の影響は、PWR1 次冷却水環境では Ni 基合金の耐 PWSCC 性、BWR 冷却水環境では Fe 基合金の耐 SCC 性に対するもので、各々の環境における Cr の作用は以下に記すように異なると考えられる。すなわち PWR 一次冷却水環境では、環境の電位が卑なため内部酸化による SCC 機構が妥当であり、Ni 基合金では Ni の腐食が抑制されて内部酸化が起り易くなり、Cr は酸素または金属イオンの拡散を抑制する酸化皮膜を形成することで耐 PWSCC 性を向上させると考えられる。一方 BWR 冷却水環境は貴な電位環境で、すべり溶解による SCC 機構が妥当であり、Cr は Cr 濃度の高い酸化皮膜により、皮膜の修復性能を向上させ、耐 SCC 性を向上させると考えられる。

Ni は、PWR 一次冷却水環境では約 70%以上で耐 PWSCC 性に悪影響を与え、BWR 冷却水環境では非鋭敏化材の耐 SCC 性に及ぼす影響は小さい。このように、環境により Ni の作用が異なる理由は、前段で述べたように PWR1 次冷却水は卑な電位環境で BWR 冷却水は貴な電位環境であることに起因すると考えられる。すなわち、PWR1 次冷却水環境では Ni は腐食されにくいため Ni 量の増加とともに Cr が粒界で選択的に酸化される粒界酸化が起り易くなる。一方 BWR 冷却水環境では、Ni は腐食されやすい環境であるため、すべり溶解機構において Ni 量の影響は比較的小さいと考えられる。

以上のことから、PWR1 次冷却水環境と BWR 冷却水環境における耐 SCC 性へ及ぼす Cr と Ni の作用における類似点と相違点が明確となり、耐 SCC 性に及ぼすこれら元素の影響をはじめて定量的に明らかにした。この知見は、軽水炉環境における耐 SCC 材料の開発指針に資することができると期待される。

研究業績

1) 投稿論文

- 1) Manabu Kanzaki, Yasuhiro Masaki, Takeo Kudo, “Effect of Thermal Treatment on SCC Susceptibility in Alloy 600 and Type 316 SS under Simulated PWR Primary Condition”, *Corrosion*, Vol. 71, No. 1, p. 57-64, 2015.
- 2) Manabu Kanzaki, Yasuhiro Masaki, Takeo Kudo, “Effect of Cr and Ni on SCC Susceptibility in Fe-Cr-Ni Alloy under Simulated PWR Primary Condition”, *Corrosion*, Vol. 71, No. 8, p. 1027-1035, 2015.
- 3) 神崎 学, 竹田 貴代子, 工藤 赳夫, ”SSRT による非鋭敏化ステンレス鋼の高温水中 SCC き裂進展挙動の評価”, *材料と環境*, Vol. 56, No. 6, p. 259-264, 2007.
- 4) 神崎 学, 竹田 貴代子, 正木 康浩, 工藤 赳夫, ”BWR 模擬環境における非鋭敏化材の SCC 感受性に及ぼす Cr, Ni の影響”, *材料と環境*, Vol. 64, No. 1, p. 8-13, 2015.

2) 学会発表

(主発表)

- 1) M. Kanzaki, T. Noda, H. Anada, “Behavior and Role of Hydrogen and Oxygen in PWSCC of Alloy 600MA and Alloy 600TT”, *11th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors*, p. 39-50, 2003.
- 2) 神崎 学, 竹田 貴代子, 工藤 赳夫, ”SSRT による非鋭敏化ステンレス鋼の高温水中 SCC き裂進展挙動の評価”, *材料と環境講演集*, Vol. 2006, Page. 321-324, 2006.
- 3) 神崎 学, 竹田 貴代子, 正木 康浩, 工藤 赳夫, ”BWR 模擬環境における非鋭敏化材の SCC 感受性に及ぼす Cr, Ni の影響”, *材料と環境講演集*, Vol. 2014, Page. 383-386, 2014.

(共著発表)

- 1) 梶村 治彦, 神崎 学, 花崎 暁子, ”Ni 基合金の脱気高温水 SCC 機構の検討 (2) Cr 欠乏層と SCC 感受性”, *腐食防食講演集*, Vol. 1995, Page. 287-290, 1995.
- 2) 梶村 治彦, 神崎 学, ”Ni 基合金の脱気高温水 SCC 機構の検討 (3) 皮膜修復挙動”, *腐食防食討論会講演集*, Vol. 42nd, Page. 593-594, 1995.

謝辞

本論文をまとめるに際しては、東北大学大学院工学研究科教授 長谷川晃博士から、懇切なるご指導を受け賜るとともに、貴重なご討論や有益なご助言を頂きました。ここに深く感謝の意を表します。

また、論文作成にあたり、論文審査委員としてご指導およびご鞭撻を賜った東北大学大学院工学研究科教授 渡邊豊博士、東北大学金属材料研究所附属量子エネルギー材料科学国際研究センター長 永井康介博士に、厚く御礼申し上げます。

本研究は新日鐵住金株式会社及び日鉄住金総研株式会社に在籍中に、東北大学大学院工学研究科へ入学する機会を与えていただき、行ったものです。論文をまとめる機会を与えてくださり、叱咤激励を続けていただいた新日鐵住金株式会社技術開発本部鉄鋼研究所長 吉江淳彦博士、同鋼管研究部長 近藤邦夫様、日鉄住金総研株式会社取締役 八巻隆博様に深く謝意を表します。

本研究を進めるにあたり、元住友金属工業株式会社 工藤赳夫博士には、長きにわたり懇切丁寧なご指導を受け賜りました。また新日鐵住金株式会社技術開発本部鉄鋼研究所鋼管研究部 正木康浩博士、竹田貴代子博士には貴重なご指導、ご鞭撻とともに、日頃から気軽に相談にも乗っていただきました。深く感謝致します。

新日鐵住金株式会社技術開発本部尼崎研究支援室 岡崎敬志様をはじめ関係各位にはサンプルの準備、SCC試験、評価に至るまで大変お世話になりました。皆様のご指導ならびご協力に深く謝意を表します。

以上のとおり、本論文は関連する多数の方々のご支援により完成させることができました。ここには名前を記載しきれませんでしたが、常日頃よりご支援を頂いている方々を含め、心より感謝を申し上げます。

最後に、私が本論文をまとめるに際して、あたたかく協力してくれた家族に感謝の言葉を心より贈ります。