高温水中における SUS316 の IGSCC 感受性に及ぼす温度と水質の影響

Influence of Temperature and Water Chemistry on IGSCC Susceptibility of SUS316 in High-Temperature Water

福村 卓也 (Takuya Fukumura)^{*} 寺地 巧 (Takumi Terachi)^{*} 有岡 孝司 (Koji Arioka)^{*}

要約 冷間加工を加えた SUS316 は高温水中で粒界型応力腐食割れ(IGSCC)感受性を持つ.そしてこの IGSCC 感受性は環境(温度および水質)により影響を受けることが知られている.そこで SUS316 に及ぼす環境因子の影響を体系的に把握するために,温度および溶存水素,ほう酸とLi濃度を変化させて高温水中での定引張速度試験(CERT)を実施した.その結果,300~360の温度範囲で温度は加速要因,15~45cc/kg H2O-STPの範囲で溶存水素は加速要因,50~3500ppm(B換算)の範囲でほう酸は抑制要因,そして2~10ppmの範囲でLid少し加速要因

であることが見出された.また,IGSCC感受性をpHで整理すると,pH=7~9(320)の範囲で pHの増加はIGSCC感受性を増加させることが分かった.試験片表面を観察したところ,粒子状のFe3O4で覆われているので,Fe3O4の溶解度とIGSCC感受性の関係を調べたところ,よい相関が認められた.このことからIGSCCのメカニズムに溶解がなんらかの寄与をしていると考えられる.

キーワード PWR, オートクレーブ, 腐食, IGSCC, ステンレス鋼, 環境, 水化学, CERT, SUS316

Abstract Cold-worked 316 stainless steel is susceptible to IGSCC in high-temperature water, and this IGSCC susceptibility is known to be influenced by environmental factors such as temperature and water chemistry. In order to understand systematically the influence of environmental factors on 316 stainless steel, a constant elongation rate test (CERT) was carried out in a high-temperature environment while varying the temperature as well as concentration of dissolved hydrogen, boric acid and Li. It was found that the temperature promoted IGSCC in the range of 300 to 360 ; dissolved hydrogen promoted IGSCC in the range of 15 to 45cc/kg H2O-STP; boric acid inhibited IGSCC in the range of 50 to 3500 ppm (as B); and Li slightly promoted IGSCC in the range of pH 7 to 9 (at 320). Observations of the surface of a specimen revealed that the surface was covered with particulate Fe3O4. Accordingly, the relationship between the solubility of Fe3O4 and IGSCC susceptibility was investigated, and a close correlation was found, suggesting that solubility contributes to the mechanism of IGSCC.

Keywords PWR, autoclave, corrosion, IGSCC, stainless steel, environment, water chemistry, CERT, SUS316

1. はじめに

ステンレス鋼は構造材料として,原子力発電所の 貯槽,配管等多くの場所で用いられている.沸騰水 型原子炉(boiling water reactor, BWR)のような少量 の酸素を含む高温水中ではシュラウド等のステンレ ス鋼で応力腐食割れ(stress corrosion cracking, SCC) が報告されている^(1,2).

一方,加圧水型原子炉(pressurized water reactor,PWR)のような水素を含む高温水中ではニッケル基

合金で SCC の発生は認められる⁽³⁾ものの,ステン レス鋼では塩化物 SCC や照射誘起応力腐食割れ (irradiation assisted stress corrosion cracking, IASCC) のような特殊なケースを除き報告されていない.そ のため,水素を含む高温水環境におけるステンレス 鋼の SCC に関する研究は非常に少ない.その中で, Coriou らが水素を含む高温水中では,ニッケル基合 金では SCC を起こすが,鋭敏化していないステンレ ス鋼は SCC を起こさないという実験結果を報告⁽³⁾した. それに対し,戸塚や Smialowska らは試験片に曲げに

^{* (}株)原子力安全システム研究所 技術システム研究所

よる冷間加工を加えることにより,水素を含む高温 水中でもSUS316が粒界型応力腐食割れ(intergranular stress corrosion cracking, IGSCC)を起こすことを示 唆する実験結果を報告^(4,5)した.最近では米国 General Electric 社の研究により,冷間加工を加えたステンレ ス鋼は水素を含む高温水中でのSCC感受性に注意が 必要としている⁽⁶⁻⁹⁾.また本稿の著者の1人(有岡) はSUS316は冷間加工を受けると,水素を含む高温 水中でIGSCC感受性を持ち,そしてこのIGSCC感受 性は環境により影響を受けることを報告している⁽¹⁰⁾.

このように,SUS316は高温水と接する構造材料と して非常に重要であるにもかかわらず,高温での環 境の影響は系統的に把握されていない.そのため冷 間加工を加えたSUS316に及ぼす環境因子の影響を 体系的に把握するために中央部に曲げ加工を施した 平板試験片⁽⁴⁾を用い,温度(300~360),溶存水 素(15~45cc/kg H2O-STP),ほう酸(B換算50~ 3500ppm),Li(2~10ppm)を変化させて高温水中 での定引張速度試験(constant elongation rate test,CERT) を実施した.試験後,破断面観察からIGSCC平均深 さを破断時間で除したものを平均IGSCC進展速度と してIGSCC感受性の指標とし,環境の影響を評価した.

また,表面の酸化皮膜が IGSCC 感受性と密接な関係があると考え,表面皮膜のミクロ観察を行った.

2. 試験方法

2.1 試験片

試験に用いた材料はステンレス鋼(SUS316)であ り,化学組成の分析結果(ミルシート)を表1に示す. 試験材料の熱処理は1150 で10分間溶体化処理し, その後鋭敏化を避けるために水冷した.試験片は平 板の引張試験片であり,試験片の平行部長さ20mm, 幅4mm,厚さ2mmである.また,試験片中央部で金 具を用いて冷間加工し,予歪みを付与して試験に供 した.試験片の形状を図1に示す.試験片の表面状 態を一定とするために,予歪みを与える前に試験部 はエメリー研磨紙で1200番まで研磨した.

表1 試験材料(SUS316)の化学組成

						Ĕ	単位:	wt%
С	Si	Mn	Р	S	Ni	Cr	Мо	Fe
0.049	0.45	1.5	0.027	0.005	2.0	17.1	2.1	Bal



図1 CERT試験片の形状

2.2 試験条件

試験環境を表 2 にまとめる.温度 320 ,溶存水 素濃度 30cc/kg H2O-STP,ほう酸濃度 500ppm(B換算), 水酸化リチウム濃度 2ppm(Li 換算)をベースとし, 温度を 300,330,360, 溶存水素濃度 15, 45cc/kg H2O-STP,ほう酸濃度 50,1200,2300, 3500ppm(B換算),Li濃度 4,6,8,10ppmと環境 を変化させて試験を実施した.

高温の環境を得るために循環式の CERT 試験装置 を用いた.引張速度は2µm/s一定とした.なお,本 試験装置には筆者の一人(福村)が開発したイット リア安定化ジルコニウム単結晶からなる観察窓を備え, 高温水中の試験片を*in-situ*で観察できる機能⁽¹¹⁻¹³⁾を 有する.CERT 試験装置系統概要を図2に示す.

表2 CERT試験環境

水素(cc/kg H₂0-STP)	15, 30, 45		
ほう酸(ppm)	50, 500, 1200, 2300, 3500		
Li(ppm)	2, 4, 6, 10		
温度()	300, 320, 330, 360		



図2 CERT試験装置の系統概要

2.3 平均 IGSCC 進展速度とその求め方

CERT 試験後,試験片破断面を走査型電子顕微鏡 (SEM)により破断面形態および IGSCC 平均深さを 測定した.SEM 観察で得られた IGSCC 平均深さを用 い,次式で定義する平均 IGSCC 進展速度を求めて, IGSCC 感受性の指標とした.

平均 IGSCC 進展速度 (mm/s)

2.4 試験片のミクロ観察

試験後の試験片は環境(温度・水質)による酸化 皮膜の変化を見るために,アルバックファイ社製オ ージェ電子分光(Auger electron spectroscope, AES) 分析装置(SAM-680)に搭載されている SEM による 表面状態の観察を行った.また,酸化皮膜の組成の 変化を見るために断面の AES マッピング分析とライ ン分析を行った.AES 分析の測定条件を表3に示す. AES 断面分析においては,試料から約1mm×1mm の薄片を切り出し,エメリー研磨紙で数十µmまで 研磨し,集束イオンビーム(focused ion beam, FIB) にて断面を出して, AES によるO, Cr, Fe およびNi のマッピングとライン分析を行った.

表3 AES分析条件

電子銃	加速電圧(k V)	10
	電流(mA)	10
スパッタ用イオン銃	イオン	Ar ⁺
	加速電圧(k V)	2
	スパッタ面積(mm×mm)	1×1
スパッタレート(SiO2換算)	nm/min	16.0

3. 試験結果と考察

3.1 破断面形態

破断面の一例を図3に示す.いずれのケースでも 予歪みをつけた試験片凹部側(この図ではA)に IGSCCがみられ,凸部側(この図ではB)へ行くに 従い粒内型応力腐食割れ(transgranular stress corrosion cracking, TGSCC),延性破断面へとその形態が変化 していくのが分かる.なお,観察窓を通して見た試 験中の*in-situ*観察より,凹部表面からき裂が発生し ていることが確認できており,まずIGSCCが進展し, その後TGSCCへ変化し,最終的に延性的に破断した と考えられる.



図3 破断面形態観察(SEM)の例(320

2ppmLi 500ppmB 引張速度2×10⁻⁶mm/s)

3.2 高温水中での平均 IGSCC 進展速度に 及ぼす温度の影響

(1) 式で定義した平均 IGSCC 進展速度に及ぼす温度の影響をほう酸(B換算)50,500,2300ppmの条件で整理した結果を図4に示す.この場合,溶存水素とLiはそれぞれ30cc/kg H2O-STPと2ppmで条件を固定している.

温度範囲 320 ~ 360 で,各ほう酸濃度とも温度 が上昇すると平均 IGSCC 進展速度がほぼ単調に上昇 することが分かる.これより,温度は IGSCC 感受性 に対し促進因子であると考えられる.



3.3 高温水中での平均 IGSCC 進展速度に 及ぼす溶存水素の影響

平均 IGSCC 進展速度に及ぼす溶存水素の影響をほ う酸(B換算)50,500,2300,3500ppmの条件で 整理した結果を図5に示す.この場合,温度とLiは それぞれ320 と2ppmで条件を固定している. 溶存水素15~45cc/kg H2O-STPの範囲で,各温度と もに溶存水素が上昇すると平均 IGSCC 進展速度が上 昇することが分かる.なお,古谷らが行った照射に



よる硬化を受けたと考えられる試験結果⁽¹⁴⁾でも同様の傾向を示す.これより,溶存水素はIGSCC感受性に対し促進因子であると考えられる.

3.4 高温水中での平均 IGSCC 進展速度に 及ぼすほう酸の影響

平均 IGSCC 進展速度に及ぼすほう酸の影響を温度 320,330,360 の条件で整理した結果を図6に示す. この場合,溶存水素とLiはそれぞれ30cc/kg H2O-STP と2ppm で条件固定してある.

ほう酸(B換算)50~3500ppmの範囲で,各温度 ともにほう酸濃度が上昇すると平均IGSCC進展速度 が低下することが分かる.柴田らは304ステンレス 鋼においてほう酸のSCC抑制効果を調べた結果⁽¹⁵⁾と 一致している.これより,ほう酸はIGSCC感受性に 対し抑制因子であると考えられる.

また,320 での結果より,ほう酸濃度1200ppm 以上ではその抑制効果が飽和しているように見受け られる.



3.5 高温水中での平均 IGSCC 進展速度に 及ぼす Li の影響

最平均 IGSCC 進展速度に及ぼす Li の影響をほう酸 (B換算)50,500,1200,2300,3500ppmの条件 で整理した結果を図7に示す.溶存水素と温度はそ れぞれ30cc/kg H2O-STPと320 で条件固定してある. Li 濃度2~10ppmの範囲で,各温度ともにLi 濃度 が上昇すると平均 IGSCC 進展速度が少し上昇するの が分かる.この傾向は Castano らが CT 試験片を用い



て行った結果⁽¹⁶⁾と合致している.LiはIGSCC感受性 に対し,促進因子であると考えられるが,その程度 は他の因子に比べ小さい.また,データがほう酸濃度 50 および 500ppm(B換算)と1200 および 2300ppm (B換算)のグループに分かれており,500 ~ 1200ppm (B換算)の間でほう酸による抑制効果が変化してい るように見受けられる.これは 3.4 節で述べたほう酸 による抑制効果と同様の結果と考えられる.

Liの異なる環境で,試験片表面にき裂が発生する 様子を *in-situ* 観察により観察した結果を図8に示す. Liの高い(pHは大きい)条件でき裂が早く発生して いることが分かる.

3.6 高温水中での平均 IGSCC 進展速度に 及ぼす pH の影響

320 における pH を計算し, IGSCC 進展速度を pH で整理した結果を図9に示す.各水素濃度ともに 平均 IGSCC 進展速度は pH に大きく依存している.

従って,水素を含む高温水中で冷間加工を加えた 溶体化 SUS316 鋼の平均 IGSCC 進展速度は pH に大 きく依存することが分かった.このことは,IGSCC 感受性を pH により制御できる可能性を示唆している と考えられる.なお,これについてはさらに低 pH 側 のデータが必要であると考える.

また,同じpHだとほう酸濃度が高い方が,平均 IGSCC進展速度がわずかであるが低いようにも見受 けられ,ほう酸による抑制効果を示唆していると考 えられる.



図8 イットリア安定化ジルコニア結晶製観察窓を通して観察した高温水中ステンレス鋼のき裂発生時期におよぼす水質の影響



図9 IGSCC感受性に及ぼすpHの影響(320)

3.7 表面皮膜の組成

pHが変化することにより,平均 IGSCC 進展速度が 変化する理由を調べるために酸化皮膜に着目した検 討を実施中である.平均 IGSCC 進展速度が異なる環 境における試験片表面酸化皮膜に変化が認められな いか表面分析により調べた.

Li 濃度を変化 (pHを変化) させた試験に供した試 料について, 試料表面を SEM により観察した結果を 図 10 に示す.いずれの試料も表面は数 µ m 以下の粒 子状物質で覆われている.寺地らが一部の環境につ いて,酸化皮膜断面を電子線回折等を用いて分析し た結果⁽¹⁷⁾, この粒子状物質は単一の結晶粒からなる スピネル構造の Fe3O4 であることが分かっている.こ の Fe3O4 は母材が一度溶解し, 再析出したものである と考えている.

次にLi 濃度を変化させた試験に供した試料について, 酸化皮膜断面を AES により元素のマッピング分析を 行った結果を図 11 に示す.各Li 濃度共に,Cr リッ チな層がみられ,それに対応する場所のFe は一様に 少なく,母材側でNiの若干濃化が見られる.これより, 酸化皮膜はFe リッチな外層,Cr リッチな内層および Niの濃化した部分からなっており,その基本的構造 はLi 濃度で変化はない.



	1	2	10
SEM観察	1-mid 00, 38-4005 -315585 -5	ф і. Онт	د.
0濃度	nu0.1		S

図10 試験片表面皮膜のSEM観察(写真の上の数字はLi(ppm))

17 nnm)

Fe濃度

「ビ辰反		3. Our	
Cr濃度	m <u>0.1</u>	3. Gui	*****
Ni濃度	10.1 •	8	

図11 AESによる元素マッピング結果

酸化皮膜構造の一部をより詳細に見るために,酸 化皮膜断面のライン分析を行った結果を図12に示す. 酸化皮膜はFeリッチな外層,Crリッチな内層からな り,内層と母材の境界にNiの濃化した部分が存在し, マッピングで得られた結果を裏付けている.寺地ら は一部の環境で詳細な分析を行い,皮膜組成につい て同様の結果⁽¹⁷⁾を得ている.

今回の検討では,皮膜組成に及ぼすLi濃度の影響 は観察されなかった.今後は皮膜厚さ等に及ぼす環 境の影響について分析の実施を予定している.

3.8 高温水中平均 IGSCC 進展速度に及ぼ す Fe3O4 溶解度の影響

酸化皮膜の主要な構成物である Fe3O4 に着目し,熱 力学データ等から計算により求めた Fe3O4の溶解度と IGSCC の感受性との関係を整理したものを図13 に示 す.平均 IGSCC 進展速度は Fe3O4の溶解度と非常に よく合致している.このことより,溶存水素,ほう酸, Liを含む高温水中における SUS316の平均 IGSCC 進 展速度は Fe3O4の溶解度によって制御できる可能性を 示唆している.また,このことは IGSCC のメカニズ ムにおいて溶解が大きな役割を持っていると考えら れる.

なお, Fe₃O₄の溶解度の計算においては, (2) 式に 示すように 2 価と 3 価の Fe イオン濃度の総和として 算出した⁽¹⁰⁾.

 $Fe_{3}O_{4}$ の溶解度 = { Fe^{2+} + $Fe(OH)^{+}$ + $Fe(OH)_{2}$ + $Fe(OH)_{3}^{-}$ } +{ Fe^{3+} + $Fe(OH)^{2+}$ + $Fe(OH)_{2}^{+}$ } (2)

各イオンの平衡濃度は,定圧比熱データを用い標 準自由エネルギーを算出して決定した.イオン種に ついての高温でのエントロピー計算はCriss-Cobbleの corresponding 理論⁽¹⁸⁾を用いて計算した.また各イオ ン反応の平衡解離定数については,MacDonaldらの 報告した値^(19~22)を用いた.



図12 AESライン分析結果(500ppmB,10ppmLi,溶存水素30cc/kg H2O-STP,320)

150



図13 IGSCC感受性に及ぼすFe3O4溶解度の関係(温度320 溶存水素30cc/kg H2O-STP)

4. まとめ

高温水に接する構造材料としてよく使われる SUS316のIGSCC感受性に及ぼす環境(温度・水質) の影響を把握するために,冷間加工を加えた溶体化 SUS316試験片について,温度,水素,ほう酸および Li濃度を変化させて高温水中CERT試験を実施した. また,破断面を観察し,平均IGSCC深さを破断時間 で割って得られた平均IGSCC進展速度をIGSCC感受 性として評価した.また,さらに試験片の酸化皮膜 を詳細に分析した.得られた知見をまとめると以下 のようになる.

- (1)温度320~360 の範囲で,温度はIGSCCを 促進する.
- (2)溶存水素15~45cc/kg H2O-STPの範囲で,溶
 存水素はIGSCCを促進する.
- (3) ほう酸濃度 50~3500ppm (B換算)の範囲で、
 ほう酸は IGSCC を抑制する.
- (4) Li 濃度 2 ~ 10ppm の範囲で, Li は IGSCC を若
 干促進する.

- (5) ほう酸および Liを pH として整理すると 320
 では pH=7~9の範囲で平均 IGSCC 進展速度は pH に大きく依存する.
- (6)溶存水素,ほう酸およびLiを含む高温水中では, 酸化皮膜はFe3O4の外層,Crリッチの内層およびNiの濃化層から成り,その基本的構造はLi 濃度を変化させても変わらない.
- (7)酸化皮膜の主要な構成物である Fe3O4の溶解度 と平均 IGSCC 進展速度との間には強い相関が 認められた.このことは IGSCC の発生と進展 過程に溶解が重要な役割を果たしていることを 示唆している.

なお,今後,IGSCCき裂進展速度に及ぼす環境依存性を調べるために,CT試験片を用い,より広い pH領域を含む環境で検討し,データの充足を行う予 定である. この研究は関西電力(株)の委託研究の一環として実施したものである.ここに記して謝意を表します. また試験の遂行にあたり,関電興業(株)の村上公治氏, 辻井克実氏,平尾充司氏に多大な協力をいただきました.ここに記して謝意を表します.

文献

- (1)鈴木俊一, "BWR 炉心シュラウドおよび再循環
 系配管のSCC損傷評価について,"日本金属学
 会秋期大会講演概要,590(2003)
- (2)東京電力ホームページ,"福島第二原子力発電 所3号機のシュラウドのひびについて," http://www.tepco.co.jp/fukushima2-np/2fnews/ne08-1-j.html
- (3) H. Coriou , L. Grall , C. Mahieu and M. Pelas ," Sensitivity to Stress Corrosin and Intergranular Attack of High-Nickel Austenitic Alloys ," Corrosion , 22, 280 (1966)
- (4) N. Totsuka and Z. Szklarska-Smialowska, " Hydrogren Induced IGSCC of Two Unsensitized Austenitic Stainless Steels in High-Temperature Water," Corrosion, 44, 124 (1988)
- (5) Z. Szklarska-Smialowska, Z. Xia and S.W. Sharkawy, "Comparative syudies of SCC in two austenitic stainless steels and alloy 600 on exposure to lithiated water at 350 ," Corrosion, 48, 455 (1992)
- (6) Peter L. Andresen, Thomas M. Angeliu, William
 R. Catlin, Lisa M. Young and Ron M. Horn,"
 Effect of Deformation on SCC of Unsensitized
 Stainless Steel, "Corrosion 2000, Paper No.203
- (7) Peter L. Andresen , Thomas M. Angeliu and Lisa M. Young ," Effect of Martensite and Hydrogen on SCC of Stainless Steels and Alloy 600 ," Corrosion 2001 , Paper No.1228
- (8) Peter L. Andresen ," Similarity of cold work and radiation hardening in enhancing yield strength and SCC growth of stainless steels in hot water ," Corrosion 2002, Paper No.2509
- (9) Peter L. Andresen , L.M. Young , W. R. Catlin and R. M. Horn ," Stress Corrosion Crack Growth Rate Behavior of Various Grades of Cold Worked

Stainless Steel in High Temperature Water," Corrosion 2002, Paper No.2511

- (10) 有岡孝司," PWR1 次系環境での非鋭敏化
 SUS316 の粒界型応力腐食割れ感受性に及ぼす
 温度,水素濃度およびほう酸濃度の影響,"
 INSS Journal, Vol 9, P. 116 (2002)
- (11) T. Fukumura, N. Nakajima, N. Totsuka, " Development of an Autoclave with Zirconia Windows for in-situ Observation of Sample Surface under the Primary Water Conditions of Pressurized Water Reactors," Journal of Nuclear Science and Technology, 39[3], 276 (2002)
- (12) T. Fukumura, N. Nakajima, N. Totsuka, Mechanism of Material Degradation and Non-Destructive Evaluation In Light Water Reactors, 417(2002)
- (13) 福村卓也,"加圧水型原子炉の1次冷却材環境 下で材料表面の直接観察が可能なジルコニア結 晶製観察窓付きオートクレーブの開発,"INSS journal, Vol 9, P. 234 (2002)
- (14) G. Furutani, N. Nakajima, T. Konishi, M. Kodama, J. Nucl. Mater., 288, 279 (2001)
- (15) 柴田俊夫,春名匠,藤本慎司,張勝寒,"原子 炉環境水化学因子による応力腐食割れ抑制機構
 の研究,"JAERI-Tech,(2000)
- (16) M. L. Castano Marin, M. S. Garcia Redondo, G. de Diego Velasco, D. Gomez Briceno, 11th Int. Conf. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, 845 (2003)
- (17) 寺地巧,藤井克彦,有岡孝司,"高温水中で生成 する SUS316の表面皮膜および IGSCC き裂先端 の分析," INSS Journal, Vol 10, P. 151 (2003)
- $(18)\;$ C.M. Criss and J.M. Cobble , J. Amer. Chem. Soc. , $$86\;(1964)$$
- (19) D.D. MacDonald , G.R. Shierman and P. Bulter , Atomic Energy of Canada Limited , Report AECL-4136 (1972)
- (20) D.D. MacDonald , G.R. Shierman and P. Bulter , Atomic Energy of Canada Limited , Report AECL-4137 (1972)
- (21) D.D. MacDonald , G.R. Shierman and P. Bulter , Atomic Energy of Canada Limited , Report AECL-4138 (1972)
- (22) D.D. MacDonald , G.R. Shierman and P. Bulter , Atomic Energy of Canada Limited , Report AECL-4139 (1972)