

高温水中における SUS316 の IGSCC 感受性および き裂進展に及ぼす水質の影響 (続報)

Influence of Water Chemistry on IGSCC Susceptibility and Crack Growth Rate 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 冷間加工を加えたステンレス鋼 (SUS316) は溶存水素の存在下でも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 感受性は温度や水質などの環境因子により影響を受けることが知られている。そこで SUS316 の IGSCC 感受性に及ぼす環境因子の影響を系統的に調べるために、溶存水素、ほう酸およびリチウム濃度を变化させて、高温水中での定引張速度試験 (CERT) を実施した。その結果、溶存水素は加速要因、ほう酸は抑制要因、そして Li は少し加速要因であることが分かった。一方、き裂進展速度に及ぼす水質の影響を CT 試験片を用いて調べたところ、溶存水素、ほう酸およびリチウム濃度を变化させても、き裂進展速度に、顕著な差が見られなかった。このことは高温水中における SUS316 の IGSCC 発生と進展の過程に対し、溶存水素、ほう酸およびリチウムといった水質は、IGSCC の発生過程に顕著な影響を及ぼすが、その進展過程には顕著な影響を及ぼさないことを示唆している。また、水質により表面皮膜が変化しており、IGSCC 発生過程にこの表面皮膜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, SUS316, 腐食, IGSCC, 水化学, CERT, CT

Abstract Cold-worked 316 stainless steel (SUS316) is susceptible to IGSCC in high-temperature water even so dissolved hydrogen exist. 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 SUS316, a constant elongation rate test (CERT) was carried out in a high-temperature environment while varying the concentration of dissolved hydrogen, boric acid and Li. It was found that the dissolved hydrogen promoted IGSCC ; boric acid inhibited IGSCC; and Li slightly promoted IGSCC. On the other hand, using CT (Compact Tension) specimens, crack growth rate did not change remarkably as dissolved hydrogen, boric acid and Li concentration changed. This is considered that the water chemistry affects the IGSCC initiation process remarkably, but does not affect IGSCC propagation process. And change of surface oxide film is observed. So it is considered that the surface oxide film contributes IGSCC initiation process.

Keywords PWR, SUS316, corrosion, IGSCC, water chemistry, CERT, CT

1. はじめに

ステンレス鋼は軽水型原子力発電所の配管、容器等多くの場所で、主要な構造材料として広く用いられている。沸騰水型原子炉 (boiling water reactor, BWR) の原子炉冷却水のように溶存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 1 次冷却水に接するステンレス鋼ではキャノピーシール溶接部や安全注入系隔離弁の上流側といった酸素滞留部での不具合事例の報告はあるものの、水素を十分に添加された条件では塩化物 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。また Coriou らは脱気された高温水中では、ニッケル基合金 (Alloy 600) は SCC を起こすが、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。そのため、PWR 環境でのス

* (株)原子力安全システム研究所 技術システム研究所

ステンレス鋼のIGSCCに関する研究は酸素滞留部を模擬した研究^{(4)~(6)}がほとんどで、水素を含む高温水環境における研究は非常に少ない。戸塚やSmialowskaらは試験片に曲げに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⁽⁷⁾⁽⁸⁾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されている⁽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PWR1次冷却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、それに対する環境の影響は系統的に把握されていない。本研究では冷間加工を加えたSUS316のIGSCC発生およびき裂進展速度に及ぼす環境因子の影響を把握することを目的として、温度、溶存水素、ほう酸およびリチウム濃度を变化させて高温水中での定引張速度 (constant elongation rate test, CERT) 試験を、また、き裂進展速度に及ぼす環境の影響を調べるために、1/2 TCT試験片を用いたき裂進展速度測定を実施した。さらに、表面の酸化皮膜がIGSCC感受性と密接な関係があると考え、表面皮膜の詳細観察を行った。

2. 実験の方法

2.1 CERT試験

温度、溶存水素、ほう酸、リチウム濃度などの環境因子がIGSCC感受性に及ぼす影響を評価するためにCERT試験を実施した。

表1 CERT試験試料(SUS316)の化学組成(ミルシート)

単位: wt%

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Fe
0.049	0.45	1.5	0.027	0.005	12.0	17.1	2.1	Bal

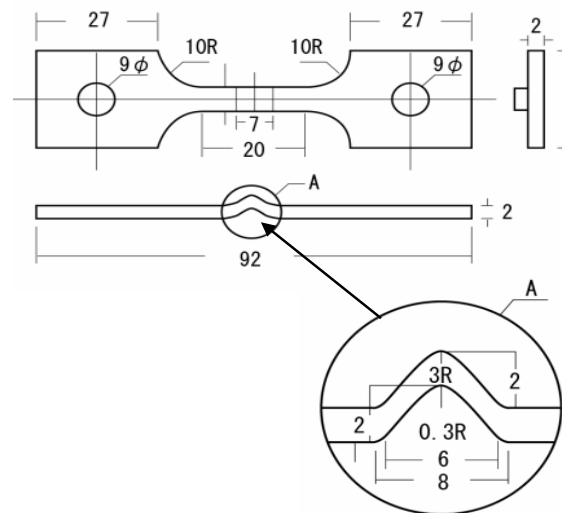


図1 CERT試験片の形状と寸法(数字はmm)

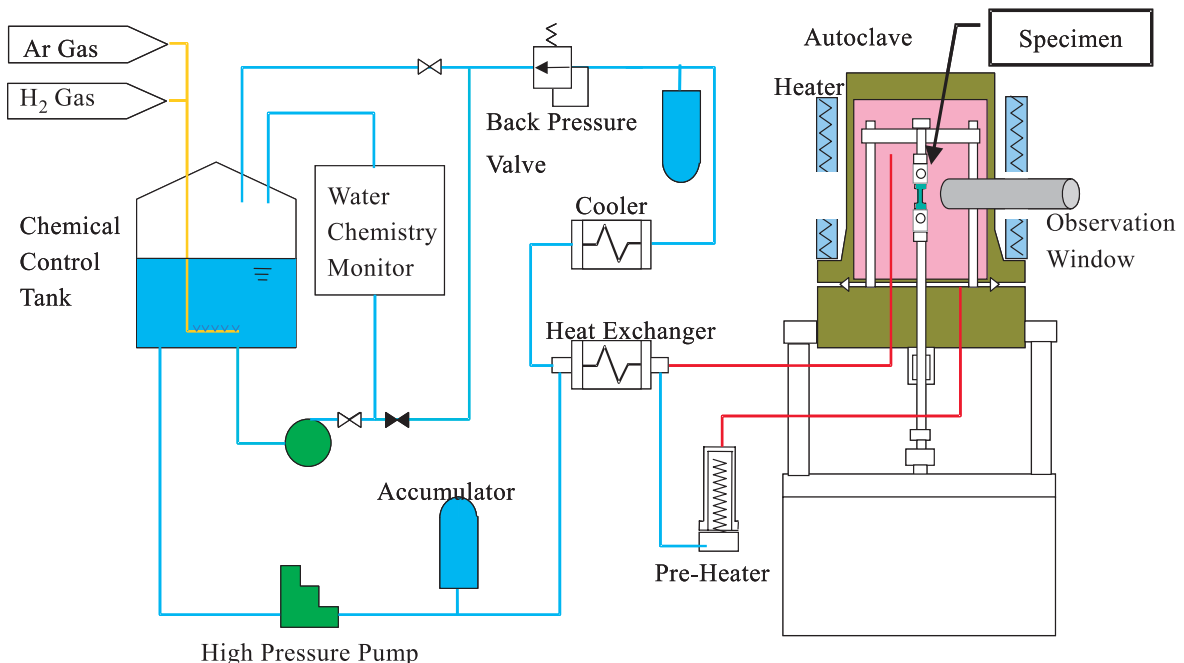


図2 CERT試験装置の系統概要

対象とした試料はステンレス鋼 (JIS SUS316) で、その化学組成を表1に示す。

試験片は平板でゲージ部中央に金具を用いて冷間加工 (予歪み) を加えた。試験片形状を図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。

水質の影響をみるために、(1)温度 (300~360)、(2)溶存水素濃度 (15~45 cc/kg H₂O-STP)、(3)ほう酸濃度 (B換算 50~3500 ppm) および(4) Li 濃度 (2~10 ppm) を変化させた。引張速度は2 μm/s一定とした。試験には循環式オートクレーブを用い、試験中の水質を一定に保持した。試験装置の構成を図2に示す。

IGSCC 感受性の指標として次式に示す IGSCC 進展速度を定義した。

$$\text{IGSCC 進展速度} = \text{IGSCC 深さ} / \text{破断時間} \quad (1)$$

IGSCC 深さは試験後、破面をSEM観察し、平均的な深さを求めた。

2.2 CT 試験片によるき裂進展速度の測定

き裂進展速度に及ぼす環境の影響を調べるためにCT試験片を用い、定荷重方式により測定を実施した。

試験に用いた試料はSUS316で化学組成を表2に示す。また圧延により冷間加工を加え、厚さを20%減少させた。

試験片はハーフインチサイズのCT試験片であり、予め深さ約2mmの疲労予き裂を導入した。試験片形状を図3に示す。圧延の向きと試験片にかかる荷重方向は、幾何学的には6パターン存在するが、そのうちのT-S方位を選択した。

水質の影響をみるために、(1)溶存水素 (3~45 cc/kg H₂O-STP)、(2)ほう酸 (B換算 50~3500 ppm) および(3) Li (0.05~10 ppm) を変化させた。試験にはCERTと同じ循環式オートクレーブを用いた。応力拡大係数 (K 値) は30 MPa・m^{1/2}一定とした。

試験後、破面を開放し、SEM観察により平均的なIGSCC深さを求めた。また、IGSCCき裂進展速度は次式に定義したものをを用いた。

$$\text{IGSCC 進展速度} = \text{IGSCC 深さ} / \text{試験時間} \quad (2)$$

表2 CT試験試料 (SUS316) の化学組成 (ミルシート)

単位: wt%

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Fe
0.049	0.45	1.42	0.024	0.001	11.0	16.45	2.07	Bal

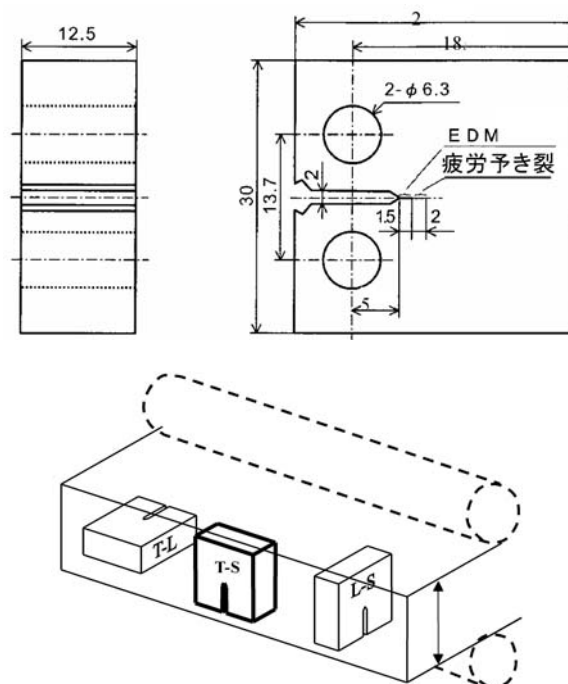


図3 CT試験片の形状と圧延方向との関係

2.3 試験片皮膜のマイクロ観察

試験後のCT試験片は水質による酸化皮膜の変化を見るために、マイクロ観察を実施した。

マイクロ観察に供したCT試験片底面は試験前にバフ研磨仕上げをしておいた。

アルバックファイ社製オージェ電子分光 (Auger electron spectroscopy, AES) 分析装置 (SAM-680) に搭載されているSEMによる表面観察およびArガスパタリングによる酸化皮膜厚さを測定した。酸化皮膜厚さは酸素半値幅となるスパタリング時間にSiO₂結晶で求めておいたスパタリングレートに乗ることにより求めた。また、日立製作所製 (FIB-200A) 集束イオンビーム加工装置 (focused ion beam, FIB) にて断面分析用試料を作成し、日立製作所製 (HF-3000) 透過型電子顕微鏡 (transmission electron microscope, TEM) で断面観察を行った。

3. 実験結果と考察

3.1 IGSCC 感受性に及ぼす水質の影響 (CERT)

温度、水素濃度、ほう酸濃度およびリチウム濃度が冷間加工を受けたSUS316のIGSCC感受性に及ぼ

す影響を図4~7に示す。同条件下での繰り返しデータは数少ないものの、バラツキは小さいと判断した。

IGSCC感受性に及ぼす影響としては次の通りである。

- (1) 300~360 の範囲で温度はIGSCC感受性を促進する。
- (2) 15~45 cc/kgH₂O の範囲で溶存水素はIGSCC感受性を促進する。
- (3) 50~3500 ppm の範囲でほう酸はIGSCC感受性を抑制する。
- (4) 2~10 ppm の範囲でリチウムはIGSCC感受性を少しだけ促進する。

寺地らが水素を含む高温水中でSUS316表面に生成する皮膜分析を行い、マグネタイト(Fe₃O₄)が主要な生成物であることを明らかにしている⁽¹¹⁾。温度や水質はこのマグネタイトの溶解度に影響を及ぼす。そのため、熱力学データ等から計算により求めたマグネタイトの溶解度に対してIGSCC感受性を整理した結果を図8に示す。IGSCC感受性とマグネタイト溶解度の間には良い相関(相関関数=0.70)があり、IGSCCに溶解過程が何らかの寄与をしていると考えられる。

なお、CERT試験後の破面観察ではいずれのケースにおいても予歪みをつけた試験片凹部側にIGSCCが見られ、凸部側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る。一部の試験においては、イットリア安定化ジルコニア結晶製観察窓を介してin-situ観察を行い、試験片凹部からき裂が発生しているのを観察しており、まずIGSCCが発生し、TGSCCへ変化したと考えられる。

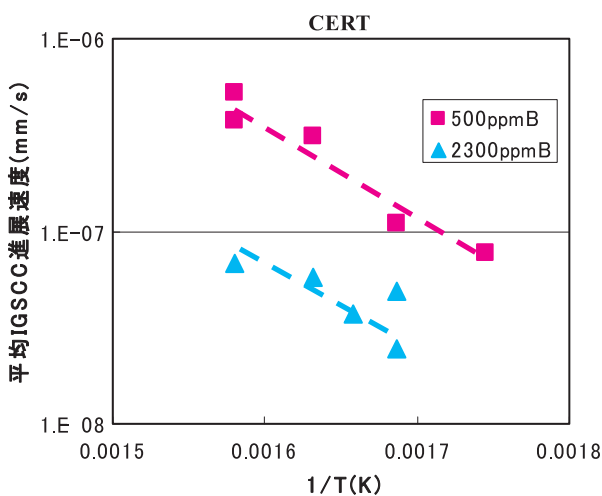


図4 IGSCC感受性に及ぼす温度の影響 (Li 2ppm, 溶存水素 30cc/kg H₂O-STP)

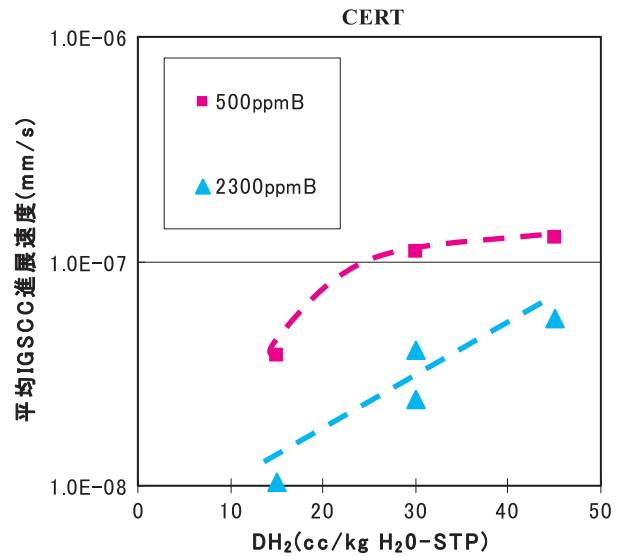


図5 IGSCC感受性に及ぼす溶存水素の影響 (温度320 , Li2ppm)

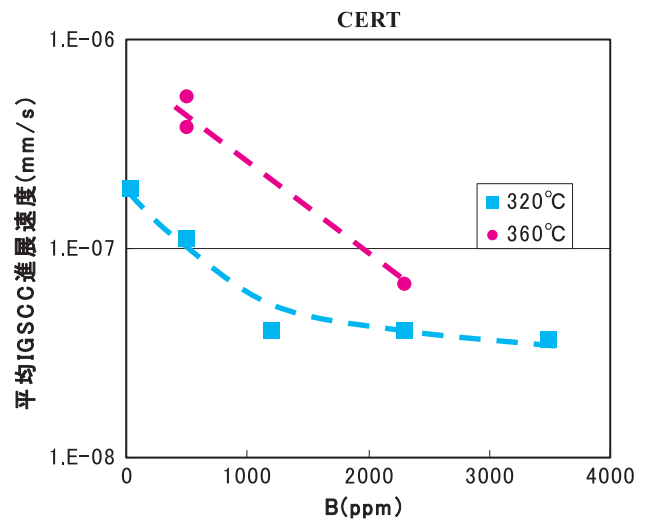


図6 IGSCC感受性に及ぼすほう酸の影響 (溶存水素 30cc/kg H₂O-STP, Li2ppm)

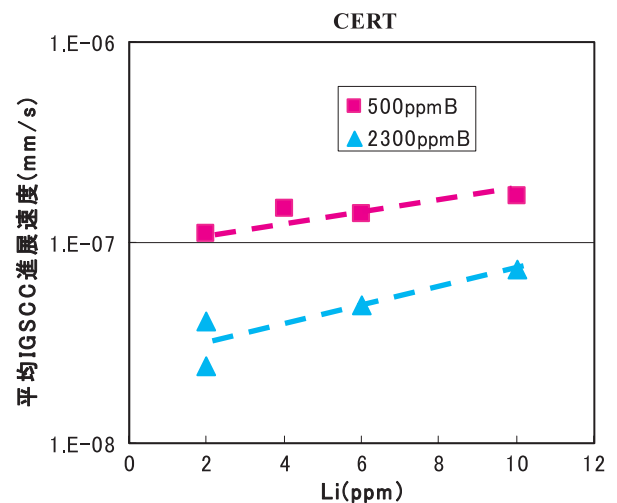


図7 IGSCC感受性に及ぼすLiの影響 (温度320 , 溶存水素 30cc/kg H₂O-STP)

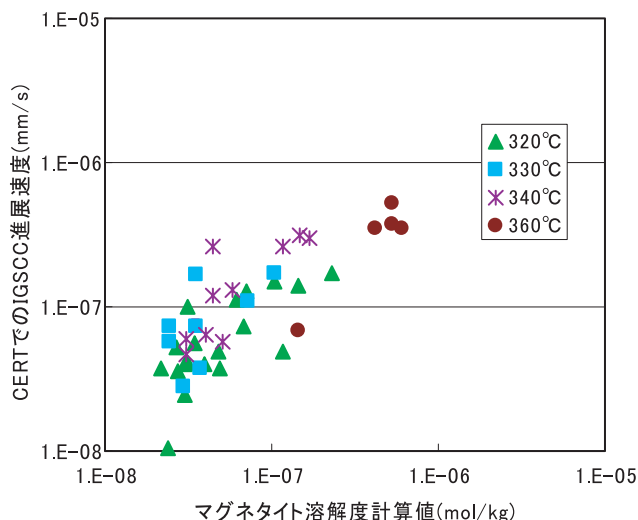


図8 IGSCC 感受性に及ぼすマグネタイト溶解度の影響

3.2 IGSCC き裂進展速度に及ぼす水質の影響 (CT)

水素濃度，ほう酸濃度およびリチウム濃度が冷間加工を受けた SUS316 の IGSCC き裂進展速度に与える影響を図9～11に示す。

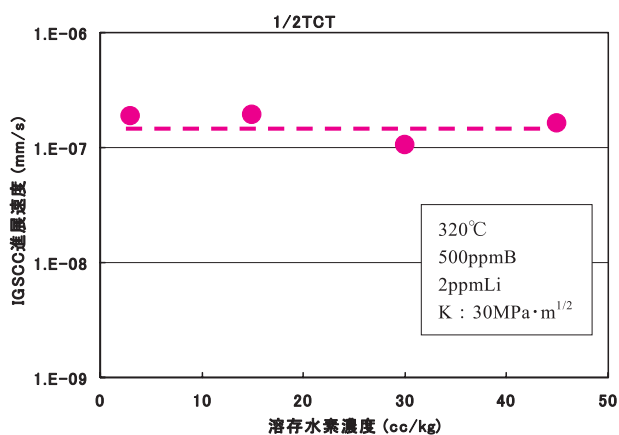


図9 IGSCC 進展速度に及ぼす溶存水素の影響

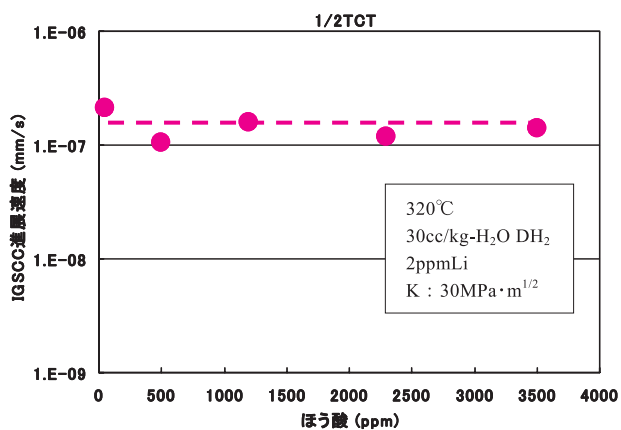


図10 IGSCC 進展速度に及ぼすほう酸の影響

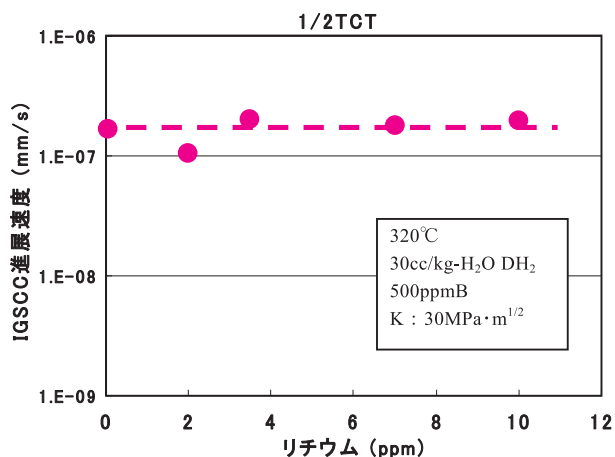


図11 IGSCC 進展速度に及ぼすリチウムの影響

IGSCC き裂進展速度に及ぼす影響としては次の通りである。

- (1) 3～45 cc/kg H₂O の範囲で，溶存水素は IGSCC き裂進展速度に顕著な影響を与えない。
- (2) 50～3500 ppm の範囲で，ほう酸は IGSCC き裂進展速度に顕著な影響を与えない。
- (3) 0.05～10 ppm の範囲で，リチウムは IGSCC き裂進展速度に顕著な影響を与えない。

また水素濃度，ほう酸濃度，リチウム濃度を变化させたいずれの場合においても，試験後の破面観察では疲労予き裂の先から同様な IGSCC が観察された。その一例を図12に示す。

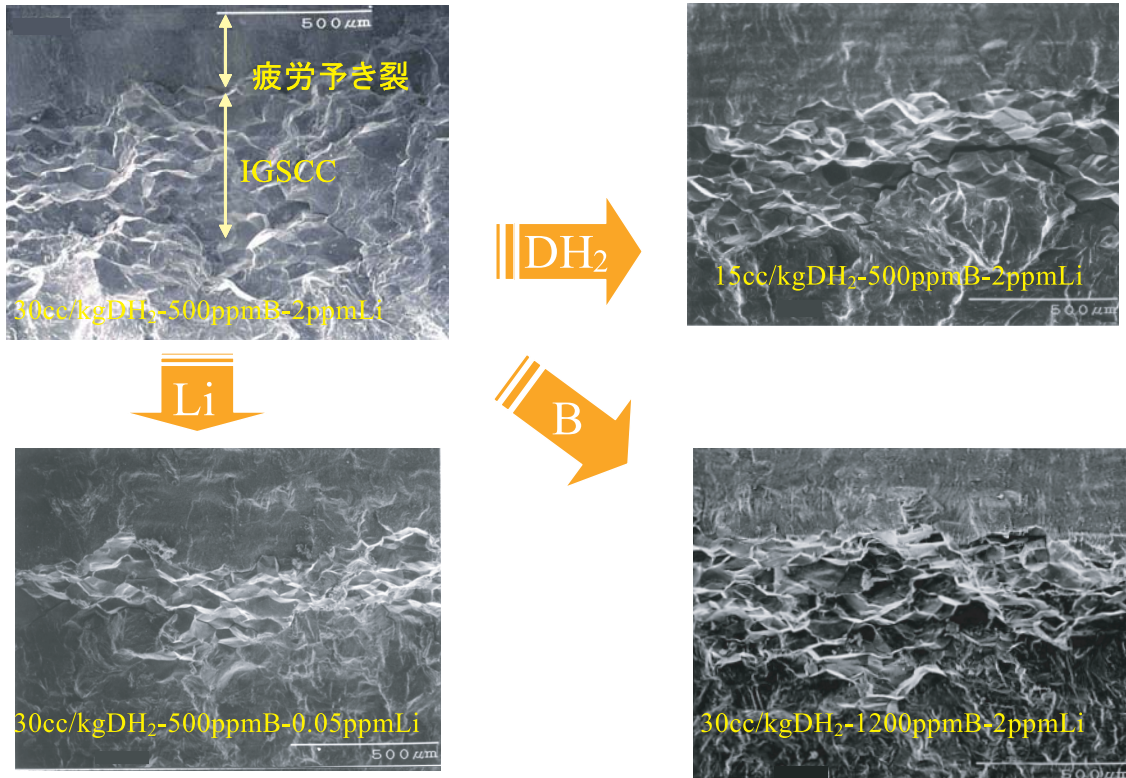


図12 異なる水質でのCT破面

3.3 水質が表面皮膜に及ぼす影響

ほう酸およびリチウム濃度を变化させた場合のSEMによる表面皮膜観察結果を図13に示す。ここで、いずれのケースにおいても表面は粒子状の堆積物で覆われている。この堆積物については寺地らが詳細分析を実施し、マグネタイトであることを報告⁽¹¹⁾している。

ている。

ほう酸濃度が低く、リチウム濃度が高い、すなわちpHの高い（マグネタイトの溶解度が高い）水質では、マグネタイト粒子の密度が高い傾向があるように見える。

水質が表面皮膜厚さに及ぼす影響を見るために、AESによる深さ方向分析を実施した。皮膜厚さをほ

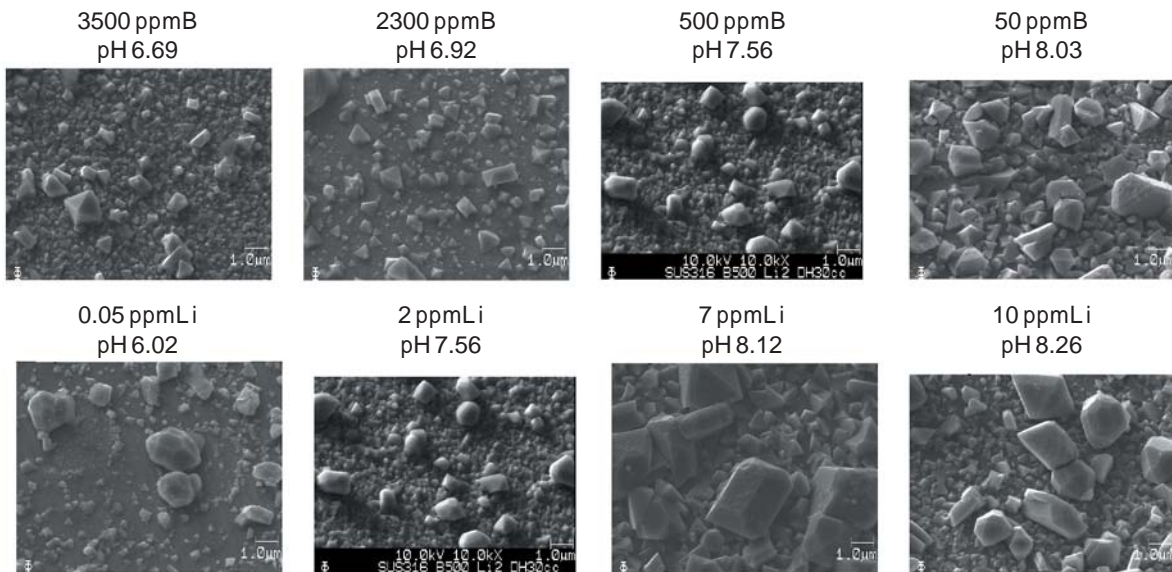


図13 ほう酸およびリチウムが異なる表面皮膜SEM観察結果 (320、溶存水素濃度30cc/kg-H₂O)

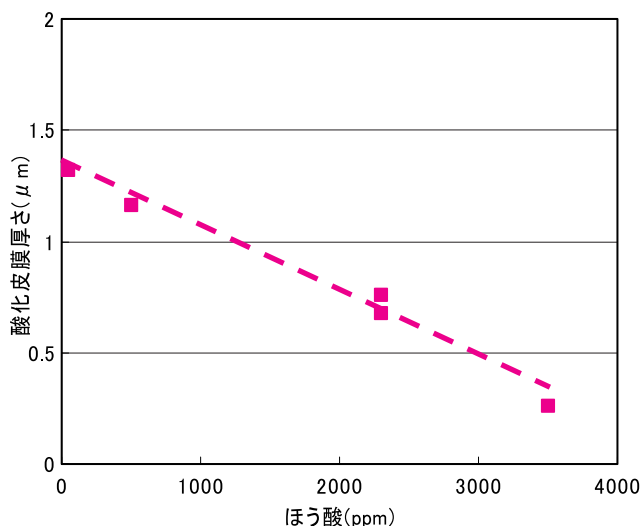


図 14 酸化皮膜厚さに与えるほう酸の影響

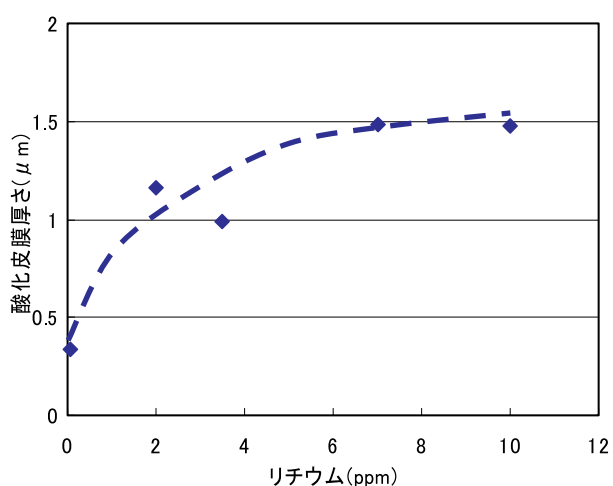


図 15 酸化皮膜厚さに与えるリチウムの影響

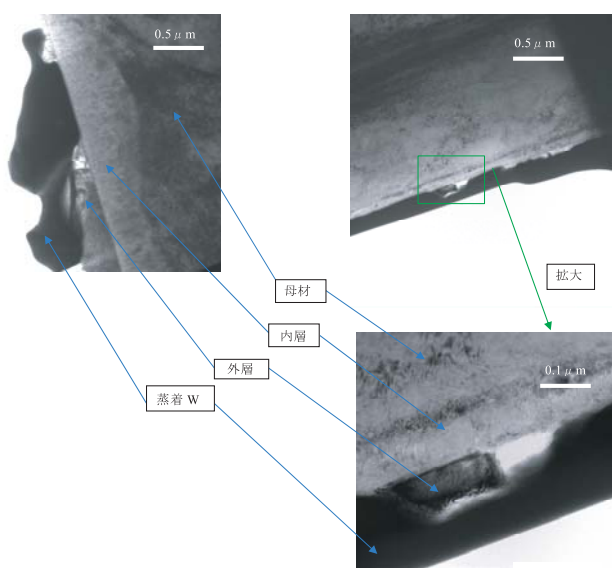


図 16 TEM による断面観察 (50ppmB (左) および 3500ppmB (右))

う酸濃度に対して整理した結果およびリチウム濃度に対して整理した結果をそれぞれ図 14 および 15 に示す。ほう酸濃度が低く、リチウム濃度が高い（マグネタイト溶解度が高い）水質では皮膜厚さが増加している。

ほう酸濃度 50 ppm および 3500 ppm での皮膜を TEM により断面観察した結果を図 16 に示す。どちらの水質でも酸化皮膜は平滑面を境界とする内層と外層の 2 層構造をしており、平滑面はもとの母材表面、外層は母材表面へ再析出した酸化物と考えられる。局所的な情報ではあるが、ほう酸濃度 50 ppm では外層厚さ約 $0.4 \mu\text{m}$ で内層厚さ約 $0.5 \mu\text{m}$ であり、3500 ppm では外層厚さ約 $0.1 \mu\text{m}$ で内層厚さ約 $0.1 \mu\text{m}$ である。ほう酸濃度 50 ppm の方が 3500 ppm に比べて外層、内層ともに厚い。EDS による分析では、ほう酸濃度 50 ppm と 3500 ppm のいずれも外層は主に Fe の酸化物、内層は主に Cr と Ni の酸化物となっている。

一般的に溶解度が高い場合、溶出した金属イオンが溶液中に止まる割合が高いために表面への再析出が小さくなる傾向がある。ところが温度 320°C 、溶存水素 $30 \text{ cc/kg H}_2\text{O}$ 、リチウム 2 ppm およびほう酸 50 ppm でのマグネタイト溶解度は 7.9 ppb 、ほう酸 3500 ppm でのマグネタイト溶解度は 1.5 ppb と計算され、マグネタイトの溶解度が高い水質の方が皮膜が厚く、逆の傾向を示している。このことに対する解釈としては、本試験で用いた水質はマグネタイトの溶解度としてはかなり低く、バルク水中に持ち去られる金属イオンが低く抑えられる一方で、腐食速度はほう酸 50 ppm の水質の方が 3500 ppm の水質に比べて高く、その結果、ほう酸 50 ppm の水質で皮膜が厚くなった可能性がある。

3.4 IGSCC 感受性とき裂進展速度に及ぼす水質の影響の差

IGSCC 感受性およびき裂進展速度を pH で整理した結果を図 17 に示す。IGSCC 感受性は pH の影響を受けるのに対し、IGSCC 進展速度は pH により顕著な影響を受けない。

このことの解釈として、CT による IGSCC き裂進展速度の評価においては、予き裂が導入されているため、純粋にき裂の進展のみを評価しているのに対し、CERT による IGSCC 感受性評価ではき裂の発生過程を含んだ評価になっており、き裂の進展過程には水質は顕著な影響を与えないが、き裂の発生過程に水

質が影響を与えるためと考えられる。図18に水質がIGSCCき裂進展速度と感受性に及ぼす影響の概念図を示す。CT試験片には予き裂があるため、き裂発生に係る潜伏期間が存在せず、時間0からき裂が進展している。このき裂の進展速度に関しては、水質により顕著な影響を受けない。一方でCERT試験でのき裂の発生に係る潜伏期間は水質により影響を受け、マグネタイトの溶解度の大きい水質で短くなる。ただし、CERTではCT試験とき裂進展条件は異なる。

水質がIGSCC発生過程に影響を及ぼす理由として、これにより皮膜性状や腐食速度が変化することが考えられる。これを明らかにするためさらに詳細な分析が必要である。

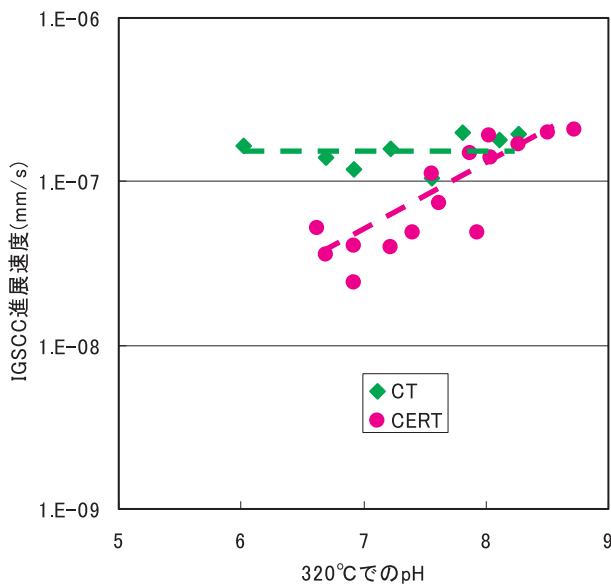


図17 CTおよびCERTに水質が及ぼす影響

4. まとめ

軽水型原子力発電所の1次系統設備と配管の構造材としてよく使われるSUS316のIGSCC感受性およびき裂進展速度に及ぼす温度や水質の影響を把握することを目的とし、冷間加工を加えた溶体化SUS316試験片について、温度、溶存水素濃度、ほう酸濃度およびリチウム濃度を变化させてCERT試験およびCT試験を実施した。さらに試験片の酸化皮膜を詳細に分析した。得られた主な知見をまとめると以下のようになる。

- (1) 温度300~360の範囲で、温度はIGSCC感受性を促進する。
- (2) 溶存水素濃度15~45 cc/kg H₂O-STPの範囲で、溶存水素はIGSCC感受性を促進する。
- (3) ほう酸濃度50~3500 ppm (B換算)の範囲で、ほう酸はIGSCC感受性を抑制する。
- (4) Li濃度2~10 ppmの範囲で、LiはIGSCC感受性を少しだけ促進する。
- (5) マグネタイトの溶解度とIGSCC感受性の間には良い相関が見られる。
- (6) 溶存水素濃度3~45 cc/kg H₂O-STP, ほう酸濃度50~3500 ppm (B換算), Li濃度0.05~10 ppmの範囲で水質はIGSCC進展速度に顕著な影響を与えない。
- (7) 表面はマグネタイトを主成分とする粒子状の皮膜に覆われており、その厚さはほう酸濃度が低く、リチウム濃度が高いほうが厚くなる。
- (8) ほう酸濃度50および3500 ppmともに皮膜は2層構造をしており、その厚さはいずれの層にお

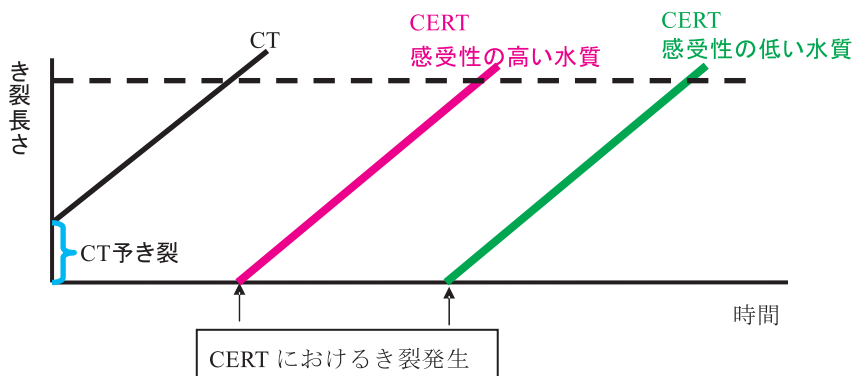


図18 水質がIGSCC発生と進展に及ぼす影響の概念図

いても 50 ppmの方が厚い。

これら知見からさらに次のことが考えられる。

- (1) 水素を含む高温水中で SUS316 に対し、水質は IGSCC の発生過程に影響を与えるが、進展過程には顕著な影響を及ぼさない。
- (2) IGSCC には溶解過程が重要な役割を果たしている。
- (3) IGSCC の発生過程には表面皮膜が重要な役割を果たしている。

謝辞

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。また TEM 分析にあたり神戸工業試験場の宮本友樹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, "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割れについて," *日本エネルギー学会誌*, 83, 480 (2004)
- (2) 鈴木俊一, "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*, 42, 188 (2004)
- (3) H. Coriou, L. Grall, C. Mahieu and M. Pelas, "Sensitivity to Stress Corrosion and Intergranular Attack of High-Nickel Austenitic Alloys," *Corrosion*, 22, 280 (1966)
- (4) N. Totsuka and Z. Szklarska-Smialowska, "Hydrogen 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 studies of SCC in two austenitic stainless steels and alloy 600 on exposure to lithiated water at 350 °C," *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, "PWR 1 次系環境での非鋭敏化 SUS 316 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) 寺地巧, 藤井克彦, 有岡孝司, "高温水中で生成する SUS 316 の表面皮膜および IGSCC き裂先端の分析," *INSS Journal*, Vol.10, P.151 (2003)