

脱気高温水中におけるステンレス鋼の応力腐食割れ 粒界炭化物析出による SCC 抑制効果

Stress Corrosion Cracking of Stainless Steel under Deaerated High-Temperature Water
- Influence of Grain Boundary Carbide Precipitation -

山田 卓陽 (Takuyo Yamada)* 寺地 巧 (Takumi Terachi)* 有岡 孝司 (Koji Arioka)*

要約 低電位条件下におけるステンレス鋼の粒界型応力腐食割れに及ぼす粒界炭化物の影響を調べるため、320 °C の脱気純水および水素添加(0.3 ppm) 純水中で 1/2 インチ T サイズの (compact tension, CT) 試験片を用いたき裂進展試験を実施した。供試材はステンレス鋼 SUS316 で、炭化物析出状態を変化させるため、3条件 (溶体化(1060 °C × 30 min), 鋭敏化(650 °C で 1 hr および 48 hr)) の熱処理を加えた後、いずれも 20% の冷間圧延を施したものをを用いた。これら 3条件の試料について、粒界炭化物析出状況、き裂進展状況および皮膜性状等を調べ、き裂進展挙動に及ぼす粒界炭化物析出の影響を検討した。

その結果、(1)冷間加工した SUS316 は鋭敏化のない溶体化状態でも応力腐食割れの進展が観察され、破面形態は粒界型であった。(2)鋭敏化 (650 °C × 48 hr) 状態では、き裂進展がほとんど観察されなかった。(3)鋭敏化 (650 °C × 48 hr) 状態では、多数の $M_{23}C_6$ 型の粒界炭化物とそれに伴うクロム欠乏層の存在を確認した。この溶体化材と鋭敏化材の粒界型き裂進展挙動の違いと粒界の炭化物析出状況から、少なくとも脱気純水および水素添加 (0.3 ppm) 純水中でのステンレス鋼の粒界型応力腐食割れ感受性は、たとえクロム欠乏層が存在したとしても、粒界炭化物析出によって抑制されることが確認された。

キーワード SUS316, 粒界型応力腐食割れ, 脱気高温水, 鋭敏化, 粒界炭化物, 原子力発電所

Abstract In order to evaluate the influence of grain boundary carbide on IGSCC susceptibility, crack growth rate tests were performed under deaerated and 0.3 ppm hydrogenated pure water environments at 320 °C using half-inch compact tension specimens. To investigate various grain boundary carbide conditions, three kinds of SUS316 - non-sensitized, sensitized at 650 °C for 1 hour or 48 hours - were prepared. To examine the influence of grain boundary carbide, the grain boundary conditions of those materials were investigated by transmission electron microscopy and energy dispersive x-ray spectroscopy.

As a result, (1) IGSCC crack growth was observed on non sensitized and cold worked SUS316 under deaerated and 0.3 ppm hydrogenated water environments at 320 °C; (2) Any trace of IGSCC crack growth was not observed on sensitized at 650 °C for 48 hours and cold worked SUS316 under the same water environments; (3) The SUS316 sensitized at 650 °C for 48 hours showed extensive $M_{23}C_6$ precipitation as well as Cr depletion at grain boundaries. These differences in IGSCC crack growth rate indicate that grain boundary carbide has the beneficial effect of improving IGSCC susceptibility, at least under deaerated and 0.3 ppm hydrogenated water environments, despite chromium depletion at the grain boundary.

Keywords SUS316 stainless steel, intergranular stress corrosion cracking, deaerated high temperature water, sensitization, grain boundary carbide, nuclear power plant

1. はじめに

材料が強い冷間加工を受けた場合、非鋭敏化ステンレス鋼 (316L など) でも粒界型応力腐食割れ (intergranular stress corrosion cracking, IGSCC) が発生す

る事例が近年一部の軽水型原子力発電所 (沸騰水型原子炉 (boiling water reactor, BWR) におけるシュラウドなど) で報告されている⁽¹⁾。その対策の一つとして、IGSCC 感受性が環境の電位の影響を受けることから、水素注入などにより系統構成材料の電位を下げる努

* (株)原子力安全システム研究所 技術システム研究所

力が国内外のBWRプラントで既に進められている。このような背景で今後のIGSCC感受性の抑制を目的とする対策材料は水素注入など実機環境の変化を踏まえた条件での開発が必要である。しかし加圧水型原子炉 (pressurized water reactor, PWR) の1次冷却材のように水素を含む高温水中においては、酸素滞留部⁽²⁾や照射誘起応力腐食割れ (irradiation assisted stress corrosion cracking, IASCC)⁽³⁾など特殊な事例を除いて、実機ステンレス鋼配管でSCC発生事例はなかったことから、この種の環境でのステンレス鋼のIGSCCに関する研究例は少なく、IGSCC感受性におよぼす材料因子の影響については世界的にも検討報告例は無い。

実験室的にはTotsukaやSmialowskaら⁽⁴⁾⁽⁵⁾、金島ら⁽⁶⁾⁽⁷⁾、有岡ら^{(8)~(10)}は、予歪付き定引張速度 (constant elongation rate technique, CERT) 試験により、加工を加えたステンレス鋼が水素を添加した高温水中でSCC感受性を持つ可能性を指摘している。Andresenら^{(11)~(15)}は鋭敏化していないSUS316の冷間加工を加えた材料を用いたき裂進展 (compact tension, CT) 試験で、従来報告されているIGSCCの臨界電位に比べ十分低い水素濃度 (18 cc/kg-H₂O DH₂) の288 純水中で、酸素を含む電位の高い条件に比べき裂進展速度は低減するもののIGSCCの進展を完全に抑制することは困難である実験事実を報告している。加えて、CT試験による同種の試験結果は、Shojiら⁽¹⁶⁾、Castanoら⁽¹⁷⁾および著者ら^{(18)~(20)}からも報告されている。

一方、著者らは^{(9)(10)(21)~(24)}水素を含む低電位の高温ほう酸水中でステンレス鋼のIGSCC感受性に及ぼす材料因子の影響をCERT試験で検討した結果、粒界炭化物を積極的に析出させることによりIGSCC感受性は抑制されるという、従来の酸素を含む高い電位環境での知見と全く異なる結果を得ている。しかし、CERT試験は材料因子を定性的に評価する方法として有効ではあるが、応力依存性など定量的評価には議論が残る。そこで、本研究では、SCCの伝播域の試験として比較的定量的な評価が可能なき裂進展試験 (CT) 試験を実施し、この鋭敏化による抑制効果を定量的に検証することを目的とした。環境条件としては、種々の軽水型原子炉における中間的な条件として、320 の脱気純水中での挙動を確認することとした。

2. 実験方法

2.1 供試材

供試材は、ステンレス鋼SUS316で、1060 で1時間の溶体化処理後、水冷したものを基本素材とした。このSUS316鋼の化学組成を表1に示す。炭化物析出の影響を調べるため、炭化物析出状態の異なる3種類の素材を準備した。すなわち、粒界に炭化物のない素材として通常の溶体化材 (以下、非鋭敏化材と称す)、粒界に少量 (以下、鋭敏化 (650 × 1h) 材と称す) および 充分な量の炭化物のある素材 (鋭敏化 (650 × 48h) 材と称す) として、それぞれ650 で1hと48hの鋭敏化材を選定した。この3種の素材は、熱処理後冷間加工を施した後、ASME E 399により定められた1/2インチサイズのCT (以下1/2TCTと称す) 試験片を採取し、き裂進展試験に供した。3種の試験片の製作条件の詳細を一覧として表2に示す。冷間加工条件は常温での冷間圧延とし、1回の圧下率を約0.5mm、24パスで冷間加工し、最終の圧下率 (断面減少率) を20%とした。1/2TCT試験片は、図1に示すように全て圧延材のT-S方位から採取した。

表1 SUS316ステンレス鋼ピレットの化学組成 (wt. %) (溶剤分析)

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Fe
分析値	0.05	0.44	1.42	0.024	0.0005	16.47	11.05	2.08	Bal.

表2 1/2TCT試験片製作条件一覧

	SUS316 非鋭敏化 CW 20%材	SUS316 鋭敏化 (650 × 1h) CW 20%材	SUS316 鋭敏化 (650 × 48h) CW 20%材
製作条件	溶体化熱処理 (1060 × 1h+水冷) + 冷間圧延 (圧下率20%)	溶体化熱処理 (1060 × 1h+水冷) + 鋭敏加熱処理 (650 × 1h) + 冷間圧延 (圧下率20%)	溶体化熱処理 (1060 × 1h+水冷) + 鋭敏加熱処理 (650 × 48h) + 冷間圧延 (圧下率20%)

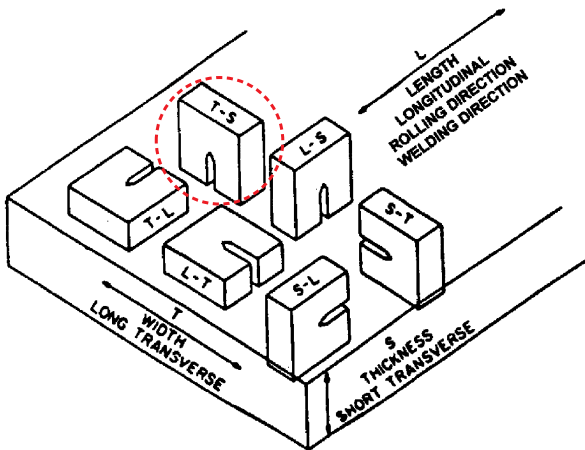


図1 試験片採取方向

各素材の機械的性質および鋭敏化状況等を簡易的に確認するため、硬さおよび鋭敏化度を測定した。各冷間加工材の硬さは、アカシ社製ビッカース硬度計 MVK-H2 により、荷重 1 kg で各々 5 点以上測定し平均値とした。鋭敏化度は石川島検査計測(株)社製鋭敏化度測定器 DOS TESTER A-94 で測定した。また、冷間加工に伴う加工誘起マルテンサイトの生成量の程度を確認するために、(株)フィッシャー・インストルメンツ社製フェライトスコップ MP 30 で、材料中の磁性体組織量を測定した。

2.2 試験方法

1) き裂進展速度評価

試験は再循環ループを有する 3 連式の液循環型定荷重腐食試験装置を用いて、き裂先端での応力拡大係数 (K 値) が 30 MPa \sqrt{m} になるよう一定荷重を加え実施した。試験片は ASME E 399 により定められた 1/2 TCT 試験片とした。なお、試験片の一面を腐食評価用の皮膜サンプルとして使用するために、3 μ m のダイヤモンドペーストにより鏡面仕上げとした。試験環境水には導電率が 0.1 μ S/cm 以下の純水を使用し、溶存水素濃度 0 ppm と 0.3 ppm の 2 条件でき裂進展試験を実施した。き裂進展の試験期間は 1 ヶ月間とし、試験終了後に疲労試験機にて破面を開放した後、走査電子顕微鏡 (scanning electron microscopy, SEM) によりき裂長さを測定した。き裂長さは投影方向から実測される長さとし、一様なき裂進展が認められた試験片に関しては、破面の両サイド 2.5 mm を除く中央部で 5 点計測した値の平均値を採用した。

一方、き裂進展量が短く、破面が局部的にしか存在しなかった試験片については、中央部の破面の全面積を算出し、一様なき裂を仮定して平均のき裂進展量を算出した。

2) 粒界炭化物の同定および粒界組成分析

冷間加工による加工組織および鋭敏化による炭化物析出状況を観察するため、1/2 TCT 試験片を一部切り出し、樹脂埋め鏡面研磨後、王水:グリセリン (1:3:2 = 硝酸:塩酸:グリセリン) に 30 秒浸漬エッチングし、光学顕微鏡および SEM で観察した。また、より詳細な炭化物析出状況の観察および粒界組成分析を行うため、透過電子顕微鏡 (transmission electron microscopy, TEM) 観察およびエネルギー分散型 X 線 (energy dispersive X-ray, EDX) 分析を行った。TEM 用サンプルは、0.3 mm 厚さ程度に切り出した試験片をエメリー研磨紙で 100 ~ 200 μ m 厚さ程度に調整後、パンチで 3 mm に打ち抜きディスク状とした。この TEM 用ディスクを - 50 ~ - 60 の 5% 過塩素酸 + メタノール溶液中、40 V でツイン-ジェット電解研磨装置にて孔を空け、TEM 試料とした。TEM 観察は、加速電圧 300 kV で行い、適宜付属の SEM、走査型透過電子顕微鏡像 (scanning transmission electron microscopy, STEM) 観察装置および EDX 分析装置を使用した。

3) 皮膜分析

皮膜の外観観察には SEM を用い、EDX 分析を併用することで酸化物組成を分析した。皮膜の結晶構造同定は、X 線回折装置 (X-ray diffractometer, XRD) により実施した。分析には薄膜 X 線回折法を用い、入射角 1 $^\circ$ の Cu の K 線により 2 $^\circ$ 角 20 $^\circ$ ~ 100 $^\circ$ の領域で分析を実施した。

3. 実験結果および考察

3.1 き裂進展試験結果

図 2 の上段に脱気環境下におけるき裂進展試験後の CT 試験片破面を、また同図下段に溶存水素 0.3 ppm の結果を示す。図 2(a) に示したように、溶体化材では有意な SCC き裂の進展破面が観察され、図 3(a) にその代表例を示すように、その破面形態は粒界型であった。また、その SCC き裂は、図 4 (a) の断面観

察結果に示すように、最大応力軸方向に対して60~80°傾いた方向に分岐して進展していた。一方、図2, 3, 4の(b)にあるように、鋭敏化(650 × 1h)材においても有意な粒界型SCCき裂の進展破面が観察されるが、その進展量は溶体化材よりも少ない。さらに、鋭敏化(650 × 48h)材においては、図3(c)にあるよ

うに極めて局所的に1粒界に満たない破面が観察される部位があるが、図2(c)と図4(c)のように、ほぼ有意なSCCき裂の進展破面は観察されなかった。

SCCき裂進展量に差異はあるが、図3にその代表例を示すように、脱気純水中および溶存水素0.3 ppm純水中で、全てのSCCき裂進展破面は粒界型であっ

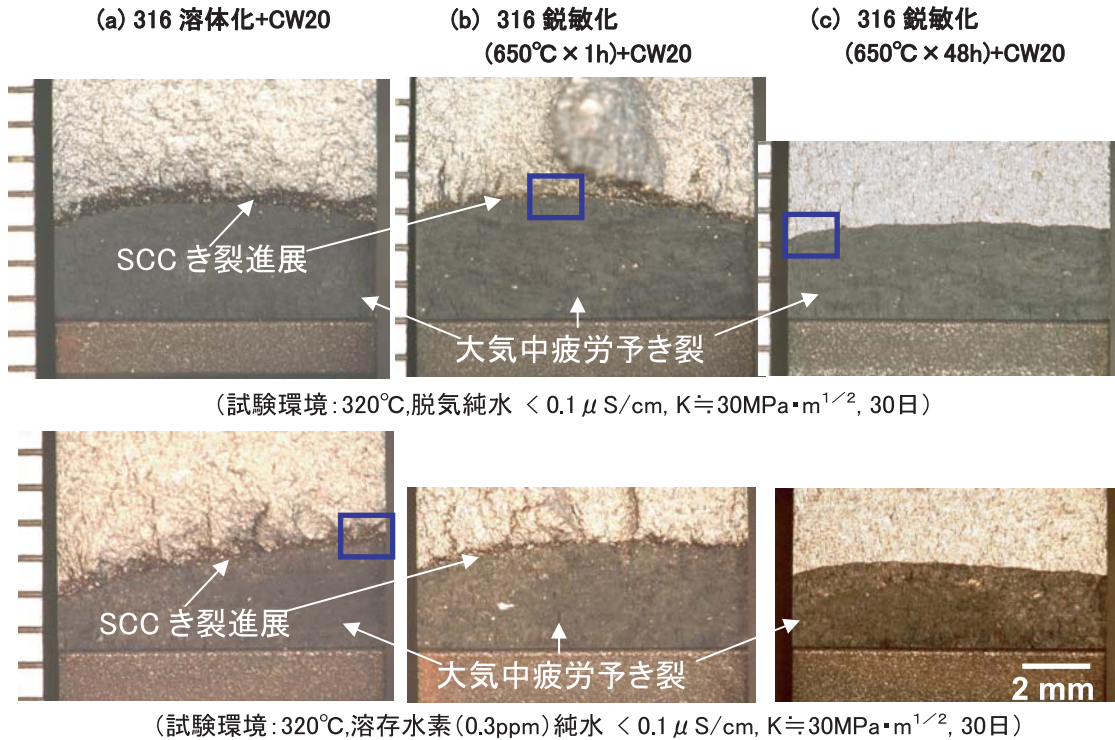


図2 き裂進展試験後の破面観察結果 ((上段) 脱気純水中, (下段) 溶存水素(0.3ppm)純水中)
(a) SUS316非鋭敏化材, (b) SUS316鋭敏化(650 × 1h)材, (c) SUS316鋭敏化(650 × 48h)材

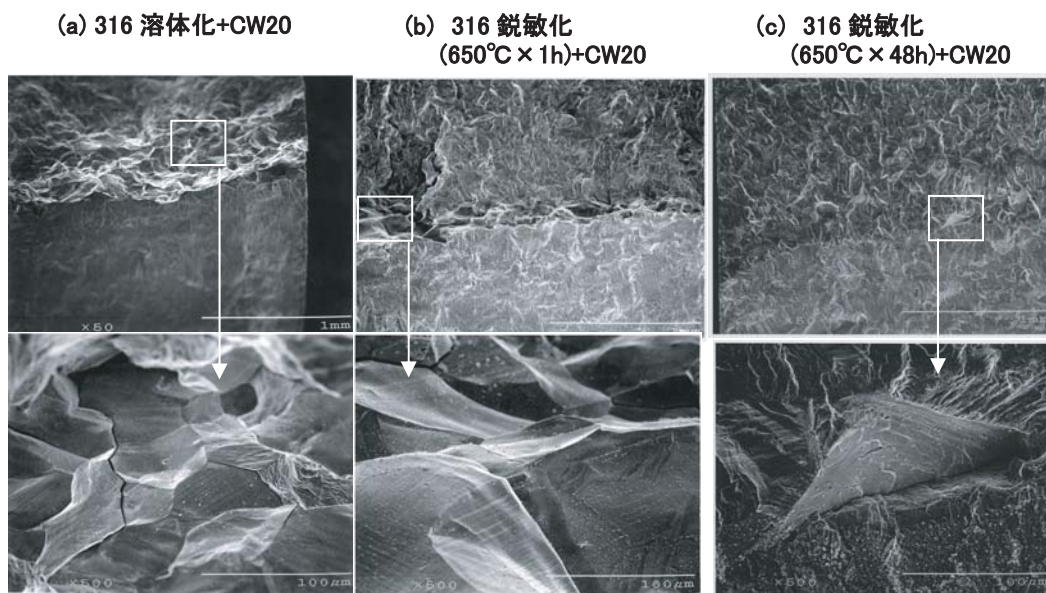


図3 き裂進展試験後の破面観察結果の代表例 (観察位置は図2中青枠に対応)
(a) SUS316非鋭敏化材, (b) SUS316鋭敏化(650 × 1h)材, (c) SUS316鋭敏化(650 × 48h)材

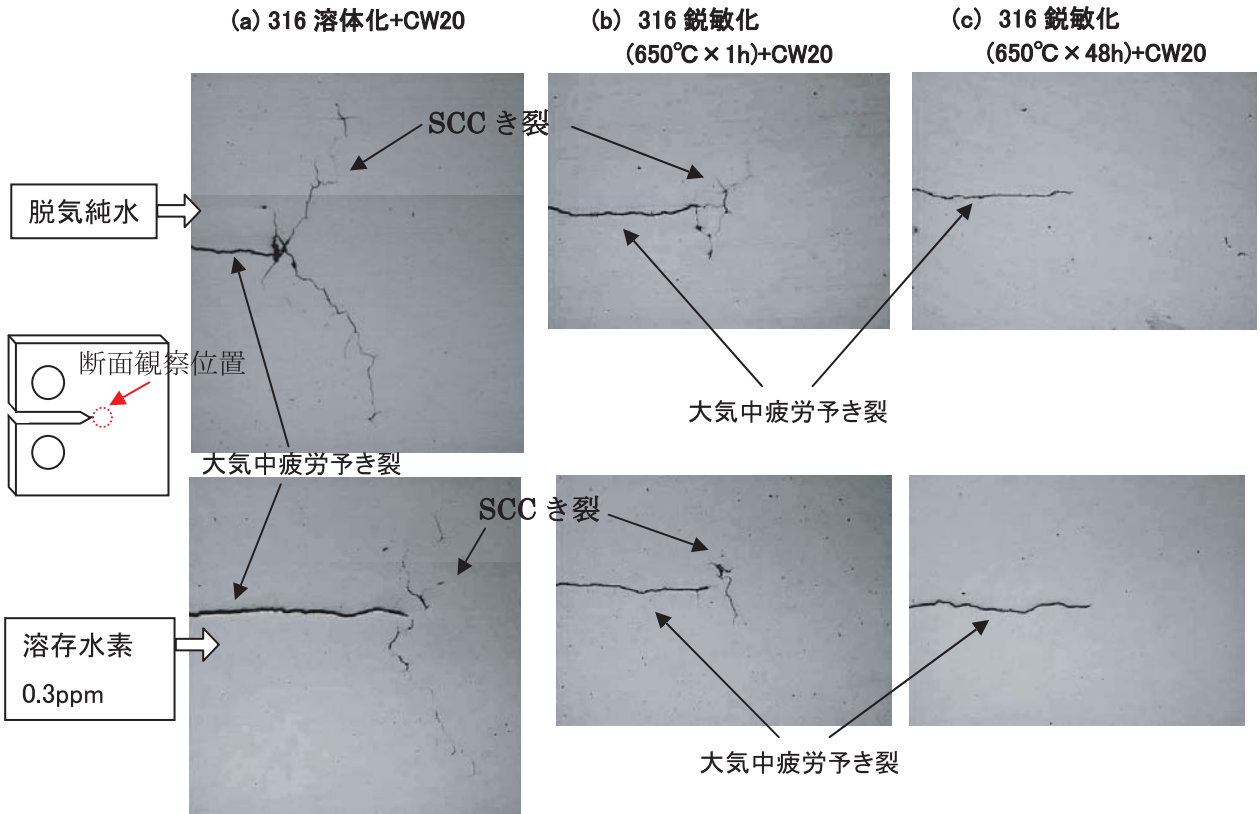


図4 き裂進展試験後の破面断面観察結果 (上段) 脱気純水中, (下段) 溶存水素 0.3 ppm 純水中
 (a) SUS316 非鋭敏化材, (b) SUS316 鋭敏化 (650 × 1 h) 材, (c) SUS316 鋭敏化 (650 × 48 h) 材

た。また、鋭敏化条件に対する SCC き裂の進展挙動は、両環境下ともほぼ同様で、非鋭敏化材が最も進展し、鋭敏化 (650 × 48 h) 材ではほとんど進展していない。これらの SCC き裂進展挙動をより定量的に評価するために、SCC き裂進展破面からき裂進展量を実測し、試験時間で割り、き裂進展速度を求めた。その結果を図5に示す。まず、脱気純水環境下 (図中の) のき裂進展速度は、溶体化材では 10^{-7} mm/sec オーダーのき裂進展速度を示すが、鋭敏化 (650 × 48 h) 材では 10^{-9} mm/sec を下回っており、SCC 感受性が鋭敏化により抑制されている。SCC き裂進展速度の抑制は鋭敏化 (650 × 1 h) 材でも若干見られているので、脱気純水環境下では、鋭敏化度が高くなるほど SCC 感受性が抑制されるという、従来の酸素環境下での試験結果と正反対の結果を確認した。次に、溶存水素 0.3 ppm 環境下 (図中の) のき裂進展速度は、脱気純水中のものと同程度で大きな差異は観察されず、鋭敏化による抑制効果の傾向はほぼ同程度であった。非鋭敏化材に限定すれば、参考に示した高温ほう酸水中の溶存水素 2.75 ppm 環境下のき裂進展速度⁽²⁰⁾ (図中の) も同程度の値を示しており、さらに図4 (a) で観察されるよう

な SCC き裂の分岐は、同環境下でも観察されている^{(18) - (20)}。以上のことから、少なくともこの範囲の溶存水素量の差異は、SCC き裂の進展過程には大きな影響を与えないことが示唆される。また、この範囲 (0 ~ 2.75 ppm DH_2) の低電位条件下であれば、鋭敏化による抑制効果も期待できるものと推察される。

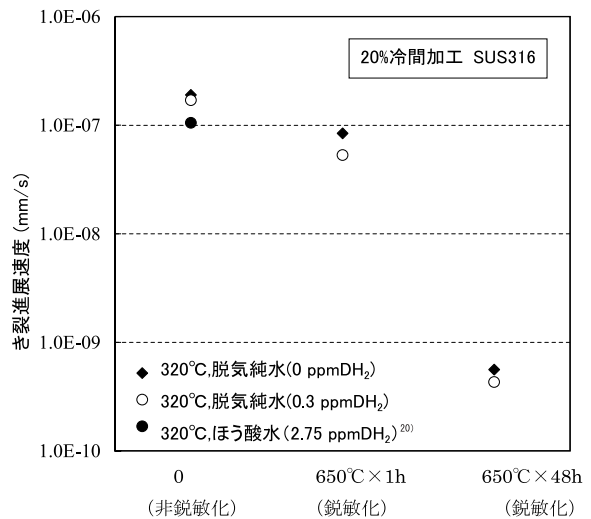


図5 脱気高温水中における SUS316 のき裂進展速度に及ぼす鋭敏化時間の影響

3.2 粒界のキャラクタリゼーション

前節で、低電位環境下において、ステンレス鋼のき裂進展速度は鋭敏化により抑制されることが明らかとなったので、本節ではその材料因子について詳細に検討する。各試験片の光学顕微鏡組織(図6上段)は、20%の冷間加工を加えたことによる加工組織が見られる以外、加工誘起マルテンサイト等の組織は観察されなかった。フェライトメータによる磁性体組織量の測定では、いずれも0%であったので、熱処理過程や冷間加工過程で微量存在しうるフェライト相やマルテンサイト相はこれらの材料には含まれていない。

図6中段と下段に示したエッチング後のSEM観察結果から、各試験材で粒界の腐食状況が大きく異なり、同図(c)に示すように、鋭敏化(650 × 48h)材では、ほぼ全ての粒界が溶出により深く腐食され、拡大すると炭化物と思われる析出物が多数確認された。鋭敏化(650 × 1h)材では、粒界の腐食される部位と腐食されない部位が見られ、腐食された部位を拡大すると同図の(b)に示すように炭化物と思わ

れる析出物が少数ながら確認された。一方、同図(a)に示すように非鋭敏化材においては、粒界が深く腐食された部位は存在せず、拡大した場合にも炭化物と思われる析出物は確認できなかった。

次に析出物の同定および析出状態を確認するために、TEM観察および制限視野電子線回折(selected area diffraction pattern, SADP)を行った。その結果、図7に示すように、鋭敏化(650 × 48h)材における粒界の析出物は $M_{23}C_6$ 型の炭化物で、その回折図形は母相Bの回折図形と面方位が一致することから、片側の母相と整合析出している。また、表3に示した炭化物のEDX分析結果から、炭化物中にはクロムおよびモリブデンが多く含まれている。このように炭化物中ではクロムおよびモリブデンが濃縮されるので、鋭敏化により炭化物が析出するとともに粒界のクロムおよびモリブデン濃度が低下していることが想定される。そこで、粒界組成線分析を行った。その結果を図8に示す。この図の(a)に示す溶体化材の粒界組成線分析結果から、粒界では約5 nmとごく狭い幅のクロムおよびモリブデンの濃化が検出された。一方、この図の(c)に示すように鋭敏化(650 ×

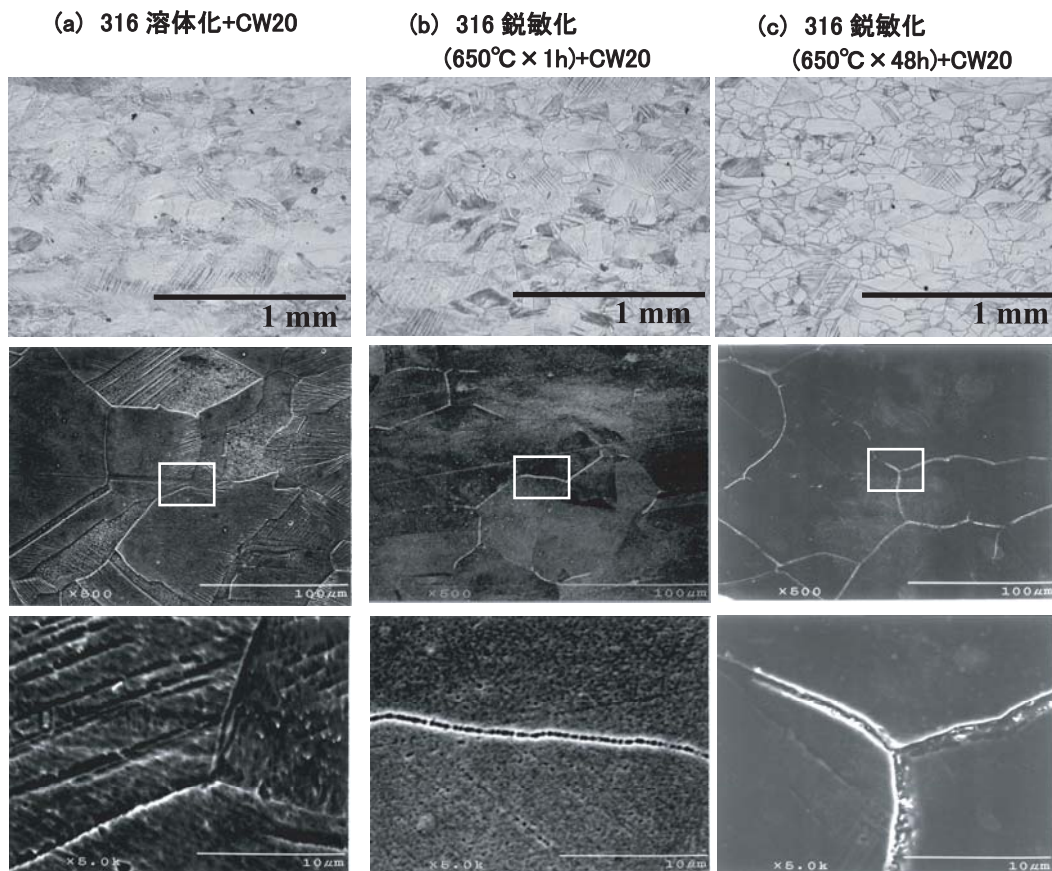


図6 エッチング後の光学顕微鏡組織(上段)およびSEM組織(中, 下段)
(a) 非鋭敏化 SUS 316, (b) 鋭敏化(650 × 1h) SUS 316, (c) 鋭敏化(650 × 48h) SUS 316

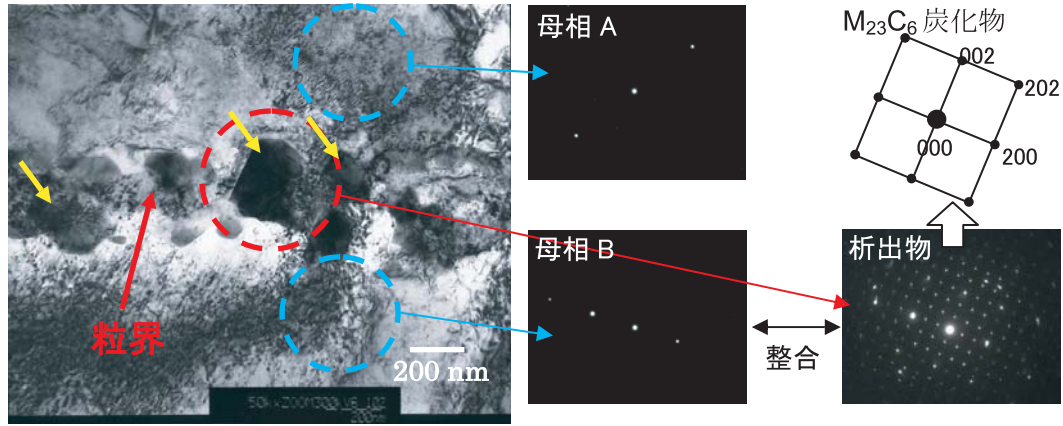


図7 SUS316 鋭敏化 (650 × 48 h) 材の粒界炭化物の同定結果 (黄色矢印：炭化物) ($M_{23}C_6$ 炭化物が母相 B に整合析出)

表3 SUS316 鋭敏化 (650 × 48 h) 材中の炭化物の EDX 分析結果の代表例 (wt %)

元 素	Fe	Cr	Ni	Mn	Si	Mo
分析値	30.28	54.31	5.02	0.0	0.35	10.04

(C は定量精度が低いので、EDX 分析対象から除外した)

48 h) 材においては、粒界クロム濃度は約 8.6% まで低下し、またその欠乏領域は約 ±100 nm を越える幅となっていた。モリブデンについては、マトリクス濃度が低いので判然としない部分もあるが、この図の(c)に示すように粒界で 0.4 % までの低下が確認された。鋭敏化 (650 × 1 h) 材の同様の観察を行うに当たり、炭化物析出のある粒界とない粒界の両方の分析をする必要がある。まず炭化物のない粒界にお

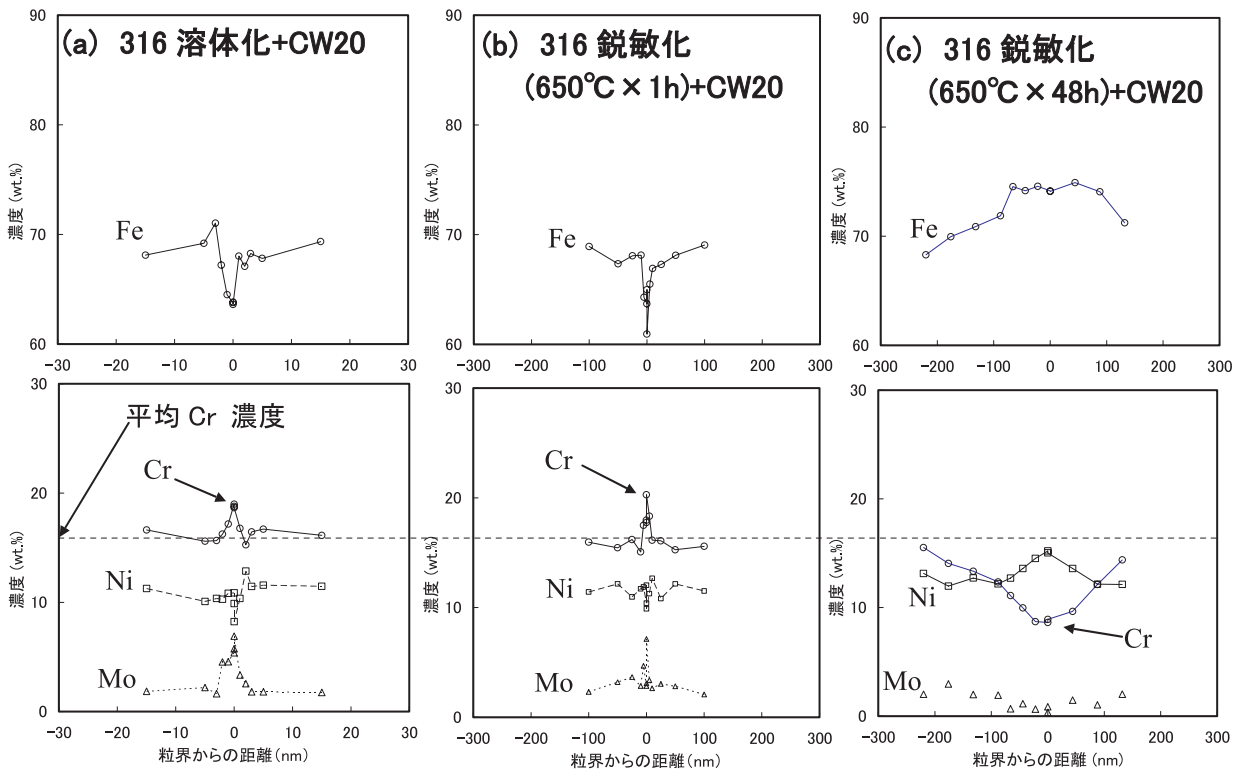


図8 TEM による粒界組成線分析結果 (a) SUS316 非鋭敏化材, (b) SUS316 鋭敏化 (650 × 1 h) 材 (ただし、炭化物のない粒界), (c) SUS316 鋭敏化 (650 × 48 h) 材

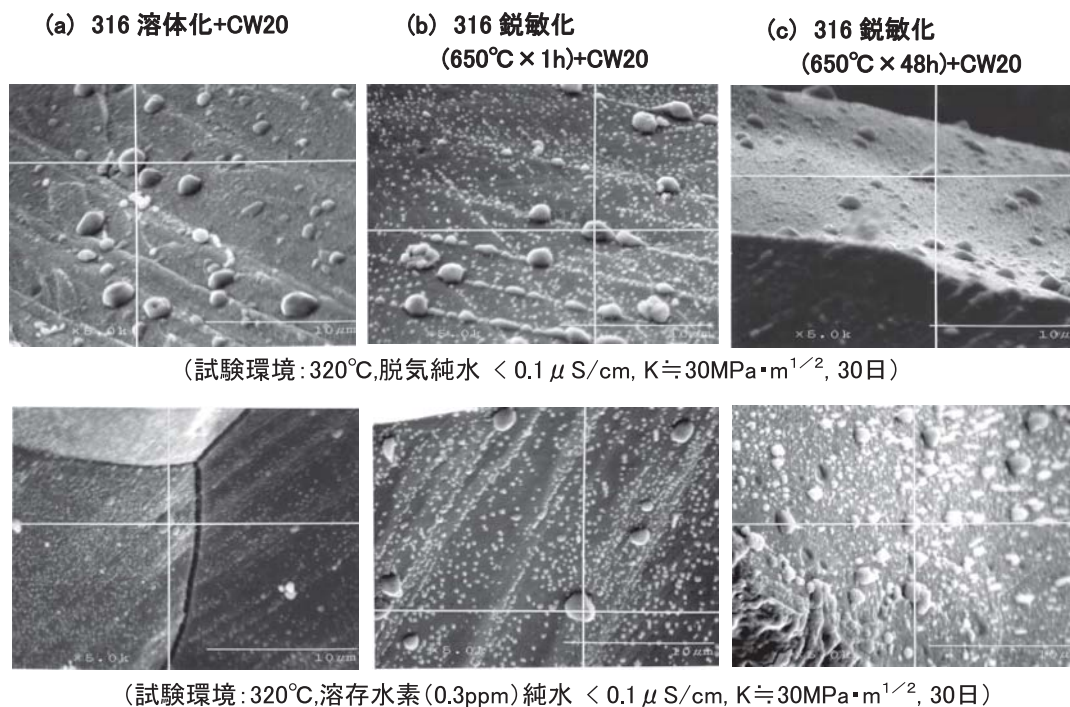


図9 破面上の腐食生成物のSEM観察結果およびEDS分析位置
(a) SUS316非鋭敏化材, (b) SUS316鋭敏化(650 × 1h)材, (c) SUS316鋭敏化(650 × 48h)材

いては、図8(b)に示したように、非鋭敏化材と同様のクロムおよびモリブデンの濃化が検出され、炭化物の析出がなければこれら元素の偏析は解消されないものと推定される。一方、炭化物のある粒界については、2つのTEMディスクにおいて、約10の粒界を観察したが、炭化物のある粒界を観察できなかった。これは、鋭敏化時間が短いため、炭化物の析出する粒界の頻度が少ないためと考えられる。鋭敏化(650 × 1h)材のき裂進展速度は、非鋭敏化材に比べて若干の抑制が見られるが、粒界破面自体は存在する。従って、鋭敏化材で観察された粒界破面は、炭化物析出のない粒界において発生したものと推察され、図6(b)に示したSEM組織観察結果とも矛盾しない。

3.3 腐食生成物の分析結果

各素材の腐食挙動を検討するために、破面上の腐食生成物について分析を行った。また、1/2 TCT試験片の底面の酸化皮膜の分析を行った。

320 の脱気環境下で進展した破面上の腐食生成物の拡大観察結果を図9上段に、同溶存水素0.3ppmの結果を図9下段に示す。表4に示したEDSによる組成分析結果から、破面上に生成した腐食生成物は鉄を主体とした酸化物であった。粒界型の破面は、そ

の領域が狭く起伏が大きいため、X線回折法による酸化物の同定は技術的に困難である。そこで、1/2 TCT試験片の底面の酸化皮膜について、X線回折法による分析を行った。その分析結果を図10に示す。分析されたピークは、スピネル構造からの回折線と、SUS316(母材)からの回折線のみで構成されていた。この分析結果から、皮膜はスピネル構造を主体に形成されており、 $-\text{Fe}_2\text{O}_3$ や Cr_2O_3 などのコランダム構造をとる腐食生成物はほとんど含まれていない

表4 破面上に確認された腐食生成物のEDSによる組成分析結果(at%) (図9中の分析位置に対応)

		Fe	Cr	Ni	O
脱気純水	非鋭敏化材	35.2	3.2	2.6	59.0
	鋭敏化材(650 × 1h)	31.9	2.0	1.5	64.6
	鋭敏化材(650 × 48h)	38.6	2.9	1.5	57.1
溶存水素0.3ppm	非鋭敏化材	35.1	4.0	2.3	58.6
	鋭敏化材(650 × 1h)	27.6	2.1	1.7	68.6
	鋭敏化材(650 × 48h)	34.7	2.7	1.3	61.3

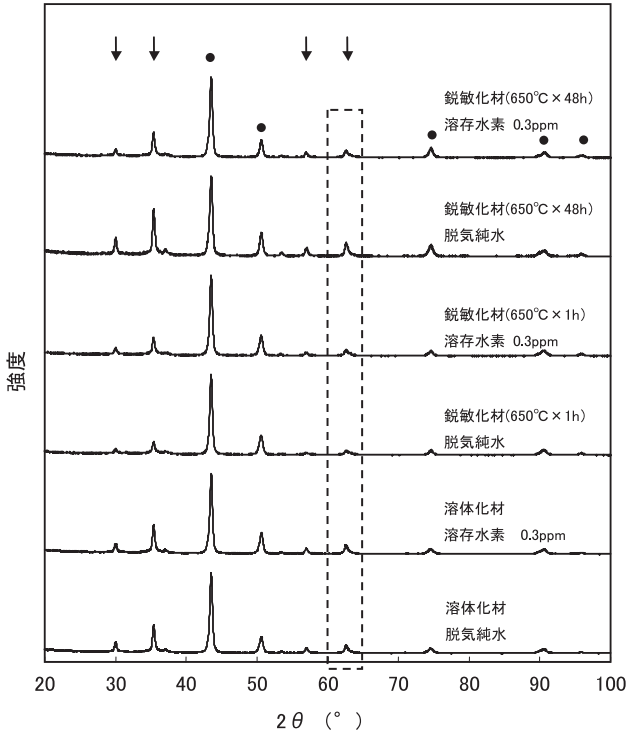


図10 皮膜のX線回折法による構造解析結果
(: SUS316, :スピネル酸化物)
(Cu-K 線を使用, 入射角 は1° に固定)

と考えられる。また、スピネル種を同定するために、(440)面からの回折ピーク領域を拡大表示したものを図11に示す。図中に示した4種のスピネル構造の酸化物 (Fe_3O_4 , $FeCr_2O_4$, $NiFe_2O_4$, $NiCr_2O_4$) はピーク位置が非常に近く、また回折線には K_1 と K_2 の僅かにエネルギーが異なるX線が混在しているので、定量的な分析は困難であるものの、 Fe_3O_4 と $FeCr_2O_4$ の2種類の酸化物が主体となっている。

3.4 SCC き裂進展に及ぼす材料因子

本節では、3.2および3.3節の結果を踏まえ、粒界クロム濃度の効果と粒界炭化物の役割を考察する。

前述のように20%の冷間加工を加えたSUS316ステンレス鋼の非鋭敏化材と鋭敏化 (650 × 48 h) 材では、320 の脱気純水および水素添加 (0.3ppm) 純水中において、そのき裂進展速度に著しい差異があった。そこで、まずその材料因子として、粒界のクロム濃度の効果について考察する。非鋭敏化材ではごく狭い幅ではあるが、その値が約19%と平均組成から数%増加した値となっていた。一方、鋭敏化 (650 × 48 h) 材では、約8.6%までクロム濃度が低下し、

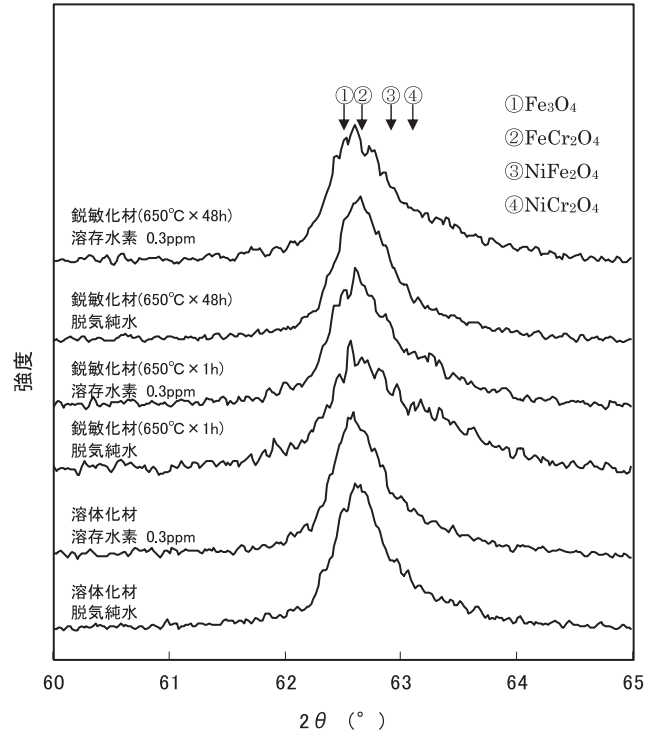


図11 皮膜のX線回折法による構造解析結果
(酸化物からの回折線を拡大)
(何れの条件下で生成した酸化皮膜も Fe_3O_4 と $FeCr_2O_4$ を主体に構成されている.)

表5に示すようにその鋭敏化度は9%と高い値を示していた。著者らのクロム濃度を变化させたモデル合金による高温ほう酸水中CERT試験の結果⁽²⁴⁾では、同様の低電位条件下においても粒界のクロム濃度の低下はIGSCC感受性を促進する傾向を示す。少しの水質の違いはあるが、本研究の試験環境も同様に低電位条件であることを考えると、クロム濃度の低下はIGSCC感受性を促進することが考えられる。しかし、鋭敏化材においてはクロム濃度が約8.6%まで低下したにもかかわらず、ほとんどき裂の進展が見られなかった。他の材料因子として、材料の耐力の増加がSCC促進因子となるという報告が数例ある⁽¹⁴⁾⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾が、本供試材の冷間加工後の硬さは、表5に示したように全てHV 260程度とほぼ同じであることから、耐力の観点でも非鋭敏化材と鋭敏化 (650

表5 SUS316 供試材の鋭敏化度と硬さ

	鋭敏化度 (%)	硬さ HV (1kg)
非鋭敏化材	0	262 ± 30
鋭敏化 (650 × 1 h) 材	0	260 ± 25
鋭敏化 (650 × 48 h) 材	9.26	260 ± 15

×48h) 材のき裂進展速度の差異を説明できない。以上のような結果から、鋭敏化材におけるき裂進展の抑制は、主として粒界炭化物によるものであり、その効果は粒界での腐食挙動（溶解など）よりも大きいものと考えられる。これは、従来の酸素を含む高電位環境下での腐食挙動に比べ、低電位環境下では溶解の影響が少ないことも示唆する。

粒界炭化物が低電位環境下で著しい抑制効果を示すことは、前述の議論で明らかであるが、その機構についてはいまのところ不明確である。粒界炭化物のIGSCC抑制因子としての役割として、粒界の結合力の増加、粒界拡散の障害物としての効果、および粒界すべりに対する障害物としての効果等が仮説として考えられるが、今のところ直接的な証拠は得られていない。また、3.3節の破面上の腐食生成物の観察から、今回用いた環境および材料条件の範囲では腐食挙動に大きな差異がないことが示唆されたが、鋭敏化材であっても、その破面は全て炭化物析出のない粒界で進展したものと推定されるので、今後粒界炭化物析出のある粒界についての詳細な検討が必要であろう。

4. まとめ

- (1) 20%の冷間加工を加えた非鋭敏化SUS316では、320の脱気(0,0.3ppm DH₂)純水中において、粒界型のき裂進展が観察される。
- (2) 一方、20%の冷間加工を加えた鋭敏化(650 × 48h)SUS316では、同じ環境中において、き裂進展がほとんど観察されない。
- (3) 鋭敏化(650 × 48h)状態では、多数の粒界炭化物とそれに伴うクロム欠乏層の存在を確認した。この溶体化材と鋭敏化材の粒界型き裂進展挙動と粒界炭化物析出状況の違いから、少なくとも320の脱気純水(0,0.3 ppmDH₂)中でのステンレス鋼の粒界型応力腐食割れ感受性は、たとえクロム欠乏層が存在したとしても粒界炭化物析出によって抑制される結果を得た。

謝辞

本研究は独立行政法人原子力安全基盤機構H16年度の「原子力安全基盤調査研究の公募研究」として実施した。また、本研究の遂行にあたり、(株)日立ハイテクマニファクチャ&サービスの植木泰光氏には粒

界組成分析に関する有益な助言を頂いた。さらに、腐食試験等の遂行に当たっては、関電プラント(株)の村上公治氏、辻井克実氏、平尾充司氏の多大な協力があった。以上この場を借りて謝意を表します。

文献

- (1) 原子力安全・保安院、「炉心シュラウドおよび原子炉再循環系配管の健全性評価について - 検討結果の整理 - 」, 経済産業省白書・報告書, (2004).
- (2) C.M.Pezze and I.L.W.Wilson, Proceedings of the Forth International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems, Jekyll Island GA, pp.4-164 - 4-179(1989).
- (3) G.V.Rao, D.E. Boyle and R. Phillips, Proceedings of International Symposium on Fntevraud , SFDN(1998).
- (4) N.Totsuka and Z.Szklarska-Smialowska, Corrosion, 44[2], pp.124-126(1988).
- (5) Z.Szklarska-Smialowska, Z.Xia and S.W.Shakawy, Corrosion, 48[6], pp.455-462 (1992).
- (6) 金島慶在, 戸塚信夫, 中嶋宣雄, INSS Journal, Vol.8, pp.118-124(2001).
- (7) 金島慶在, 戸塚信夫, 有岡孝司, INSS Journal, Vol.9, pp. 109-115(2002).
- (8) 有岡孝司, INSS Journal, Vol.9, pp. 116-123(2002).
- (9) K. Arioka, K. Kaneshima, T. Yamada, Proceedings of the 11 th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems, Steevenson, WA, pp.18-26(2003).
- (10) 有岡孝司,金島慶在,山田卓陽, INSS JOURNAL, Vol.10, pp. 125-135(2003).
- (11) T.M.Angeliu, P.L.Andresen, E.Hall, J.A.Sutliff, S.Sitzman, R.M.Horn, Proceeding of the ninth international symposium on environmental degradation of materials in nuclear power systems-water reactor, Newport Beach, CA, p.311 (1999).
- (12) P. L. Andresen, T. M. Angeliu, W. R. Catlin, L.M.Young and R.M.Hprn, "Effect of Deformation on SCC of unsensitized stainless steel," Corrosion/2000, paper No.203 (2000).
- (13) P. L. Andresen, T. M. Angeliu and L. M. Young, "Effect of martensite and hydrogen on SCC of stainless steel and alloy 600," Corrosion/2001,

Paper No.01228 (2001).

- (14) P.L.Andresen, "Similarity of cold work and radiation hardening in enhancing yield strength and SCC growth of stainless steel in hot water," Corrosion/2002, Paper No.2509(2002).
- (15) P.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(2002).
- (16) T.Shoji, G.Li, J.Kwon, S.Matsushima and Z.Lu, Proceedings of the Eleventh International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems, Stevenson,WA, pp.834-844(2003).
- (17) M.L.Castano Marin, M.S.Garcia Redondo, G.de Diego Velasco and D.Gomez Biceno, Proceedings of the Eleventh International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems, Stevenson, WA, pp.845-854(2003).
- (18) K. Arioka, T. Yamada, T. Terachi, G. Chiba, Proceedings of the 12th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power System-Water Reactors-TMS, pp.1061-1066(2005).
- (19) 有岡孝司,山田卓陽,寺地巧,千葉吾郎,「高温水中での粒界型応力腐食割れに及ぼす加工方位及び粒界炭化物析出の影響と粒界すべりの役割」 INSS JOURNAL, Vol.12, pp. 190-199 (2005).
- (20) 寺地巧,山田卓陽,千葉吾郎,有岡孝司,「脱気高温水中におけるステンレス鋼の応力腐食割れ」 INSS JOURNAL, Vol.13, pp. 179-193 (2006).
- (21) 有岡孝司, 山田卓陽:日本原子力学会春の年会, 056(2003).
- (22) 有岡孝司, 山田卓陽:材料と環境2003講演集,C 306(2003).
- (23) 山田卓陽, 有岡孝司:高温ほう酸水中のステンレス鋼の粒界型応力腐食割れ感受性に及ぼす粒界炭化物析出の影響, 日本金属学会 (2004年春期大会) 概要集, (542), p.296, (2004).
- (24) K. Arioka, T. Yamada, T.Terachi and R.W.Staehle, Corrosion, Vol.62, No.1, pp.74-83, (2006).