

ステンレス鋳鋼の高温水中 SCC 進展挙動  
— 腐食電位, 鋼種, 熱時効および冷間加工の影響 —

SCC Growth Behavior of Cast Stainless Steels in High-Temperature Water  
— Influences of Corrosion Potential, Steel Type, Thermal Aging and Cold-Work —

山田 卓陽 (Takuyo Yamada) 寺地 巧 (Takumi Terachi)  
宮本 友樹 (Tomoki Miyamoto) 有岡 孝司 (Koji Arioka)



株式会社 **原子力安全システム研究所**

Institute of Nuclear Safety System, Incorporated

〒919-1205 福井県三方郡美浜町佐田64号

Tel 0770-37-9100 Fax 0770-37-2008

URL <http://www.inss.co.jp>

# ステンレス鋳鋼の高温水中 SCC 進展挙動 — 腐食電位, 鋼種, 熱時効および冷間加工の影響 —

SCC Growth Behavior of Cast Stainless Steels in High-Temperature Water  
— Influences of Corrosion Potential, Steel Type, Thermal Aging and Cold-Work —

山田 卓陽 (Takuyo Yamada)\*<sup>1</sup> 寺地 巧 (Takumi Terachi)\*<sup>2</sup>  
宮本 友樹 (Tomoki Miyamoto)\*<sup>1</sup> 有岡 孝司 (Koji Arioka)\*<sup>1</sup>

**要約** SCC 進展に関する最近の研究結果から, 沸騰水型原子力発電所 (BWR) のような酸素を含む高電位環境の高温純水中で, ステンレス鋼溶接金属は有意な SCC 進展を示す. 一方で, 加圧水型原子力発電所 (PWR) の 1 次冷却材模擬環境下のような低電位環境下では, 著者らの報告から, 有意な SCC 進展が観察されず, 顕著な腐食電位依存性が観察される. PWR の 1 次冷却材管として使用されるステンレス鋳鋼については, BWR, PWR の両水質で, SCC 進展に関する報告例はない. そこで本報告では, PWR1 次冷却材環境下におけるステンレス鋳鋼の SCC 進展挙動を系統的に調べることを目的とした. また, 鋼種, 熱時効 (400℃で 4 万時間), 冷間加工 (圧下率 10%) の影響について検討し, それらの挙動を含めて腐食電位の影響を検討した.

その結果, 水素を添加した低電位条件では, 鋼種 (SCS14A と SCS13A), 冷間加工 (10% 冷間加工) にかかわらず, 有意な SCC 進展は観察されなかった. また, 酸素添加条件においては顕著な SCC 進展の加速が認められた. 熱時効 (400℃で 4 万時間) 材でも, 低電位環境下では有意な SCC 進展は観察されない. 以上の結果から, ステンレス鋳鋼は PWR1 次冷却材環境下で優れた耐 SCC 進展性を示した. 一方, 酸素を添加した高電位環境下では, 全ての材料条件 (鋼種 (SCS14A と SCS13A), 熱時効と冷間加工 (400℃で 4 万時間まで, 10% 冷間加工) で, 有意な SCC 進展が観察される. SCS14A と SCS13A との間で, 大きな SCC 進展速度の差は見られなかった. 400℃で 1 万時間) の熱時効による SCC 進展速度の変化は認められなかったが, 長時間熱時効 (400℃で 4 万時間) による SCC 進展速度の加速が認められた.

以上の結果から, ステンレス鋳鋼の SCC 進展には, 明瞭な腐食電位依存性が認められた.

**キーワード** ステンレス鋳鋼, 高温水中応力腐食割れ (SCC), SCC 進展速度, 腐食電位, 冷間加工, 軽水炉

**Abstract** Recent studies on crack growth rate (CGR) measurement in oxygenated high-temperature pure water conditions, such as normal water chemistry (NWC) in BWRs, using compact tension (CT) type specimens have shown that stainless steel weld metal are susceptible to stress corrosion cracking (SCC). On the other hand, the authors reported that no significant SCC growth was observed on stainless steel weld metals in PWR primary water at temperatures from 250 °C to 340 °C. Cast austenitic stainless steels are widely used in light water reactors, and there is a similarity between welded and cast stainless steels in terms of the microstructure of the ferrite/austenite duplex structure. However, there are a few reports giving CGR data on cast stainless steels in the BWRs and PWRs. The principal purpose of this study was to examine the SCC growth behavior of cast stainless steels in simulated PWR primary water. A second objective was to examine the effects on SCC growth in hydrogenated and oxygenated water environments at 320 °C of: (1) corrosion potential; (2) steels type (Mo in alloy); (3) thermal-aging (up to 400 °C x40kh); and (4) cold-working (10%).

The results were as follows: (1) No significant SCC growth was observed on all types of cast stainless steels: aged (400 °C × 40 kh) of SCS14A and SCS13A and 10% cold-working, in hydrogenated (low-potential) water at 320 °C. (2) Aging at 400 °C × 40 kh SCS14A (10%CW) markedly accelerated the SCC growth of cast material in high-potential water at 320 °C, but no significant SCC growth was observed in the hydrogenated water, even after long-term thermal

\*1 (株)原子力安全システム研究所 技術システム研究所

\*2 元(株)原子力安全システム研究所 技術システム研究所 現在関西電力(株)

aging (400°C × 40 kh). (3) Thus, cast stainless steels have excellent SCC resistance in PWR primary water. (4) On the other hand, significant SCC growth was observed on all types of cast stainless steels: 10%CW SCS14A and SCS13A, in 8 ppm-oxygenated (high-potential) water at 320°C. (5) No large difference in SCC growth was observed between SCS14A (Mo) and SCS13A. (6) No large effect on SCC growth was observed in specimens before and after aging up to 400°C for 10 kh. (7) Long-term aging at 400°C for 40 kh markedly accelerated the SCC growth of cast stainless steel.

According to these results, a clear corrosion potential dependence on SCC growth behavior of cast stainless steels was recognized.

**Keywords** cast stainless steels, stress corrosion cracking (SCC) in high-temperature water, SCC growth rate, corrosion potential, cold-work, light water reactor

## 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) においても粒界型応力腐食割れが発生する事例が近年一部の軽水炉 (沸騰水型原子炉におけるシュラウドなど) で報告され<sup>(1)</sup>, この高温水中でのステンレス鋼の応力腐食割れ (stress corrosion cracking, SCC) 進展挙動については、実機保全の重要な課題のひとつである。軽水炉で使用されるステンレス鋼は、鍛造のステンレス鋼のみならず、その溶接金属やステンレス鋳鋼等種々あるので、それらの材料因子を考慮した取り組みが重要である。

高温水中でのステンレス鋼の SCC 事例としては、沸騰水型原子炉 (boiling water reactor, BWR) における再循環配管で、溶接部の近傍で強い加工を受けたステンレス鋼母材部で発生した SCC が溶接金属部に達している事例が報告されている<sup>(1)</sup>。実験室データでは、冷間加工を加えた非鋭敏化ステンレス鋼は、BWR の通常水質 (normal water chemistry, NWC) のような電位の高い高温水中、および水素注入水質 (hydrogen water chemistry, HWC) のような水素を添加した高温水中で、SCC 進展が観察されている<sup>(2)-(5)</sup>。また、ステンレス鋼溶接金属部は、BWR の NWC 高温水中で有意な SCC 進展が観察されている<sup>(6)-(9)</sup>。

加圧水型原子力発電所 (Pressurized water reactor, PWR) の 1 次冷却材環境下のような水素を添加した高温水中でも、冷間加工を加えた非鋭敏化ステンレス鋼は、BWR の NWC 環境下に比べてその SCC 進展速度は遅いものの、有意な SCC 進展を示すことが報告されている<sup>(10),(11)</sup>。また、ステンレス鋼溶接金属部の SCC 進展挙動については、著者らの報告から、PWR の 1 次冷却材環境下では、鋼種 (316L, 308L)、熱時効 (400°C 1 万時間以下)、冷間加工 (圧

下率 20% 以下) にかかわらず有意な SCC 進展が観察されないことなどを報告しており<sup>(12)-(14)</sup>, 鍛造のステンレス鋼とは異なる挙動を示す。

ステンレス鋳鋼の BWR, PWR の両水質環境下の SCC 進展に関する研究は、著者らの報告例<sup>(13)-(14)</sup>を除いて報告例がない。このステンレス鋳鋼は、材料分類上はオーステナイト系ステンレス鋼であるが、熱間割れを防ぐためにフェライト相を含むなど、ステンレス鋼溶接金属部と金属組織的な共通点が多く、その SCC 進展挙動については不明である。そこで、本報告ではこのステンレス鋳鋼の PWR1 次冷却材模擬環境下における SCC 進展挙動を調べることを目的とした。ここでは、SCC 進展挙動に対する鋼種、熱時効および冷間加工の影響について検討し、それらの挙動を含めて腐食電位の影響を検討した。

鋼種の影響については、SCS14A (316 系) と SCS13A (304 系) とを比較した。PWR においては、SCS14A は一次冷却材配管、SCS13A はポンプケーシング等で用いられることから、この両鋼種を選定した。また、フェライト含有量の影響を把握するため、国内の実機のフェライト含有量を包含する、8~23% の範囲に調整した材料について調べた。

熱時効の影響については、以下の観点から 400°C で 4 万時間までの熱時効材を比較した。ステンレス鋳鋼は、一般に、熱間割れを防ぐために 8~23% 程度のフェライト相を含む。フェライト相を含むステンレス鋳鋼は、軽水炉の供用温度域で長期間使用されると、フェライト相がスピノーダル分解を起こし硬化することにより、材料の靱性等が低下することが知られている<sup>(15),(16)</sup>。この熱時効に関する研究結果によれば、フェライト相を 8~23% 含むステンレス鋳鋼は、400°C の温度加速条件で 1 万時間の熱時効を施すと、靱性が有意に低下する。その後、400°C で 3 万時間程度熱時効すると、材料の靱性は

あまり変化しないものの、時間とともにフェライト相は硬化傾向を示す。熱時効の活性化エネルギーとして報告されている  $100\text{kJ/mol}$  を用いると、 $400^\circ\text{C}$  で6万時間の熱時効は、実機ホットレグ使用温度近傍の  $320^\circ\text{C}$  で約60年の熱時効に相当する。そこで、熱時効の影響評価としては、実機の供用期間を考慮し、現状準備できる最長のものとして、 $400^\circ\text{C}$  で4万時間の熱時効材までとした。

冷間加工の影響については、以下の観点で主に10%冷間加工 (cold work, CW) 材を使用した。最近の研究結果<sup>(2)-(5),(10),(11)</sup>によれば、高温高压水中における非鋭敏化ステンレス鋼の粒界型応力腐食割れ (inter-granular stress corrosion cracking, IGSCC) 進展速度は、冷間加工度により加速される。また、溶接熱影響部においても、その硬さに応じた SCC 進展が確認されている<sup>(17)</sup>。そこで、本研究では低電位環境下で有意な SCC 進展の確認されている冷間加工度10%の条件を選定した。

## 2. 実験方法

### 2.1 供試材

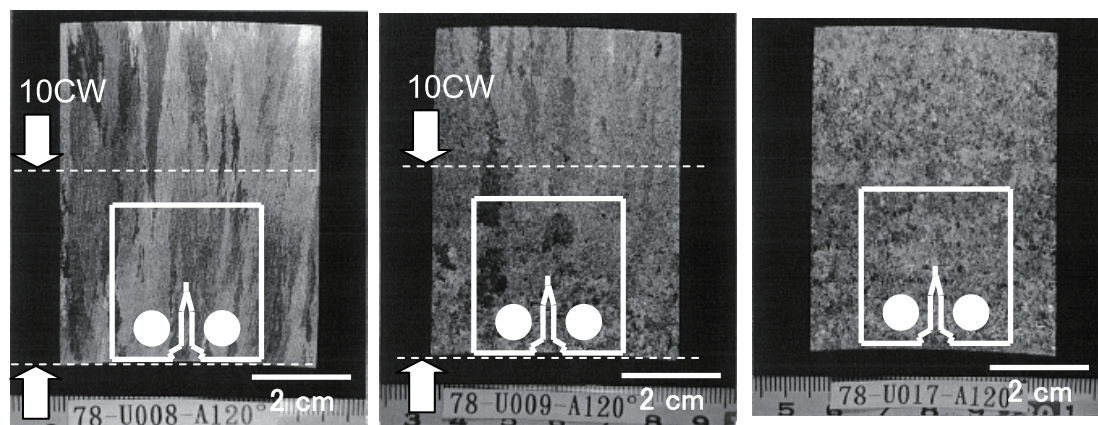
ステンレス鋳鋼は、SCS14A 遠心鋳造材 (ASTM CF8M 相当) と SCS13A 静鋳造材 (ASTM CF8 相当) で、フェライト( $\alpha$ )含有量は、SCS14A の場合、8、15 および 23% (以後それぞれ SCS14A (F8)、SCS14A (F15) および SCS14A (F23) と呼ぶ) の3種類を、SCS13A の場合、8 および 15% (以後、SCS13A (F8) および SCS13A (F15) と呼ぶ) の2種類を、目標含有量としたものを基本素材とした。このステンレス鋳鋼に、 $400^\circ\text{C}$  の温度で最長4万時間の熱時効を加えたもの、および10%の冷間加工 (以後10CW) を加えたものを用意した。SCS14A 遠心鋳造材のマクロ組織と試験片採取方位を図1に示す。マクロ組織は、配管材の軸方向断面の一部に相当し、図のように低フェライト材では、配管内面

表1 SCS14A ステンレス鋳鋼の化学組成 (wt%)

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	N	Fe
F23	0.044	1.46	0.68	0.029	0.016	9.57	20.02	2.23	0.0501	Bal.
F15	0.039	1.07	0.84	0.023	0.008	9.28	18.80	2.14	0.0558	Bal.
F8	0.047	0.79	0.90	0.026	0.017	10.67	18.85	2.22	0.0562	Bal.

表2 SCS13A ステンレス鋳鋼の化学組成 (wt%)

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	N	Fe
F15	0.052	1.39	0.58	0.022	0.016	8.38	20.01	0.0358	Bal.
F8	0.062	0.73	0.59	0.024	0.017	8.96	20.06	0.0326	Bal.



(a) SCS14A (F8)

(b) SCS14A (F15)

(c) SCS14A (F23)

図1 SCS14A ステンレス鋳鋼のマクロ組織と冷間加工、試験片採取方位

表3 各材料の機械的性質一覧

Type	$\alpha$ 量	熱時効条件	CW(%)	耐力 (MPa)	引張強さ (MPa)	伸び (%)	ビッカース硬さ, HV(1kg)
SCS14A (F23)	23.5	400°C × 30,000h	0	—	—	—	231
SCS14A (F15)	11.9 ~ 16.8	未時効	10	463	630	50	262
		400°C × 30,000h	0	—	—	—	174
SCS14A (F8)	7.7 ~ 8.2	未時効	10	436	525	55	214
		400°C × 40,000h	10	462	601	54	225
SCS13A (F15)	14.5	未時効	10	424	702	47	258
SCS13A (F8)	7.2 ~ 8.5	未時効	10	477	625	36	235
		400°C × 10,000h	10	—	—	—	236

— : データなし

から外面に向かって柱状晶組織を呈し、高フェライト材では等軸晶を呈している。試験片は、SCC 進展方向が、配管内内面側から外面側に向かうように採取した。また、冷間加工材については、冷間加工方位に対して T-S 方位 (ASTM E399 の規定)<sup>(18)</sup>で採取した。試験片形状は、compact tension, CT 型試験片で、厚さ 12.5mm の 1/2 インチ T サイズとした。

供試体製作時の化学組成をそれぞれ表 1 と 2 に、機械的性質を表 3 に示す。SCS14A は Mo を含み SUS316 に近い化学組成、SCS13A は Mo を含まず SUS304 に近い化学組成となっている。

## 2.2 SCC 進展試験

SCC 進展試験は、1 次冷却材模擬水 (500ppmB + 2ppmLi) を基本水質とし、30cc-STP/kg-H<sub>2</sub>O の水素添加条件 (以後 DH 条件と呼ぶ) および 8 ppm の酸素添加条件 (以後 DO 条件と呼ぶ) で実施した。荷重条件はすべて一定荷重とし、応力拡大係数の目標値は  $K \approx 30 \text{MPa}\sqrt{\text{m}}$  とした。ただし、DH 条件の場合は、試験開始後 10 日間については、環境中の予き裂導入条件として、R=0.7 の台形波荷重を負荷した。本報告で実施した試験マトリクスを表 4 に示す。表のように、試験期間は最長約 1 年間とした。

表4 腐食試験実施マトリクス

Type	熱時効条件	CW(%)	初期K値 (MPa $\sqrt{\text{m}}$ )	試験環境	試験時間 (h)
SCS14A (F23)	400°C × 30,000h	0	30.2	DH	7,777.6
SCS14A (F15)	未時効	10	28.3	DO	673.1
			29.3	DH	988.9
SCS14A (F15)	400°C × 30,000h	0	29.8	DH	9,529
			31.7	DO	673.1
SCS14A (F8)	未時効	10	28.8	DH	988.9
			30.8	DO	673.1
SCS13A (F15)	未時効	10	30.5	DH	988.9
			32.2	DO	673.1
SCS13A (F15)	未時効	10	29.2	DH	982.4
			30.3	DO	673.1
SCS13A (F8)	未時効	10	30.9	DH	982.4
			29.4	DO	450.7
SCS13A (F8)	400°C × 10,000h	10	29.0	DH	982.4
			29.0	DH	982.4

試験後の試験片は、板厚約 3mm で切断し、き裂断面観察に供した。残部約 9.5mm は、大気中疲労試験機で破面開放し、SCC 進展深さはデジタルマイクロスコープあるいは走査型電子顕微鏡 (scanning electron microscopy, SEM) を用いて評価した。SCC 進展速度は、次式のように平均き裂進展深さ ( $a$ ) を試験期間 ( $t$ ) で除することで評価した。

$$\text{SCC 進展速度 (mm/s)} = a(\text{mm}) / t(\text{s})$$

### 3. 実験結果

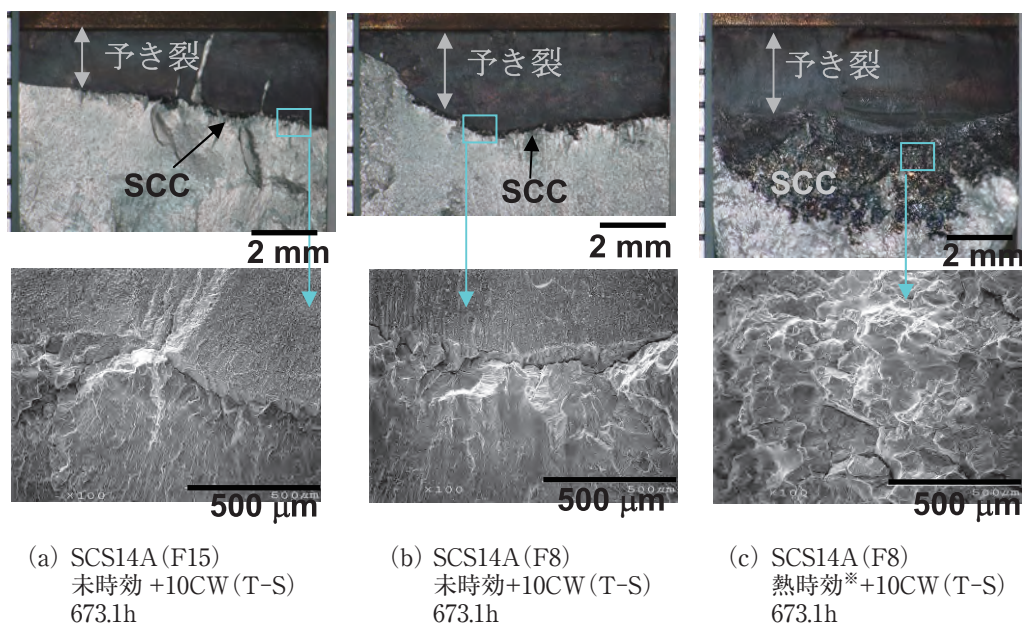
#### 3.1 DO 条件の SCC 進展試験結果

温度 320°C の DO 条件における SCS14A ステンレス鋼の SCC 進展破面を図 2 に示す。また、図中四角で囲った部分を SEM 観察した結果を図 2 下段に示す。図 2(a) (b) および (c) は、それぞれ SCS14A (F15) 未時効 +10CW (T-S) 材、SCS14A (F8) 未時効 +10CW (T-S) 材および SCS14A (F8) 400°C 4 万時間熱時効 +10CW (T-S) 材に対する結果を示す。図から全ての条件の SCS14A が、有意な SCC 進展を示

し、400°C で 4 万時間の熱時効材では顕著な SCC 進展の促進が観察された。図 2 下段に示すように、その破面形態は主に粒界 (IG) 型を呈しており、冷間加工を加えた SUS316 と類似の破面形態<sup>(10),(11)</sup>であった。

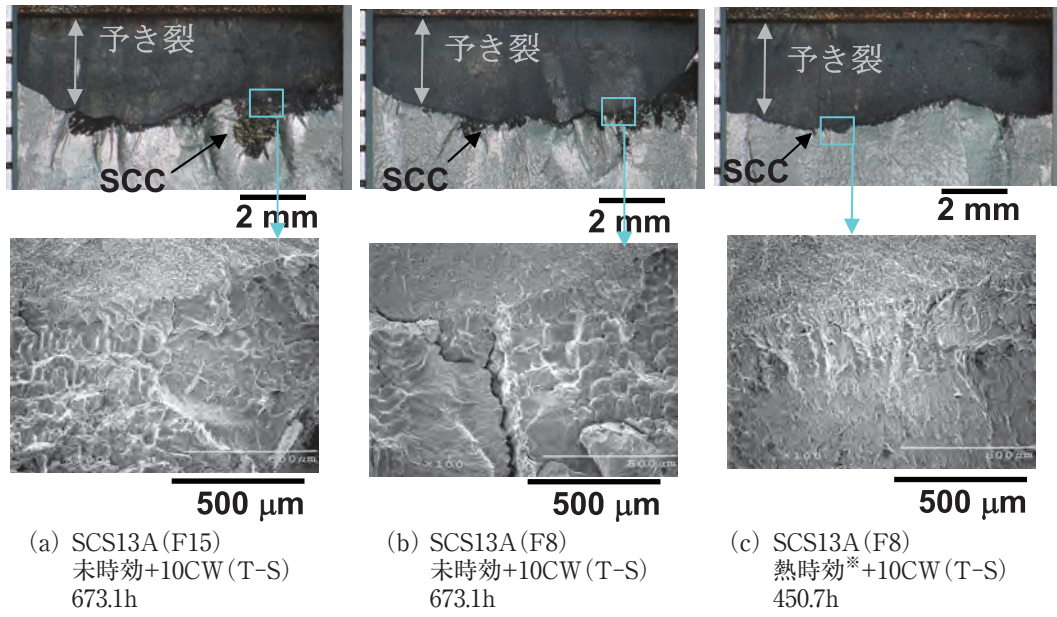
図 3 に、SCS13A ステンレス鋼 SCC 進展破面を示す。また、図中四角で囲った部分を SEM 観察した結果を図 3 下段に示す。図 3(a) (b) および (c) は、それぞれ SCS13A (F15) 未時効 +10CW (T-S) 材、SCS13A (F8) 未時効 +10CW (T-S) 材および SCS13A (F8) 400°C、1 万時間熱時効 +10CW (T-S) 材である。図から全ての条件の SCS13A が、有意な SCC 進展を示し、400°C で 1 万時間の熱時効材では SCC 進展の促進は観察されなかった。図 3 下段に示すように、その破面形態は主に粒界 (IG) 型を呈し、冷間加工を加えた SUS304 と類似の破面形態<sup>(10),(11)</sup>であった。

図 4 と 5 に DO 条件の SCC 断面観察結果の代表例を示す。図 4(a) は、SCS14A (F8) 未時効 +10CW (T-S) の、同図 (b) は SCS13A (F8) 未時効 +10CW (T-S) の電子線後方散乱回折 (electron back scattering diffraction, EBSD) による結晶方位図である。図から、SCC は進展初期にオーステナイト相粒内を進展 (図



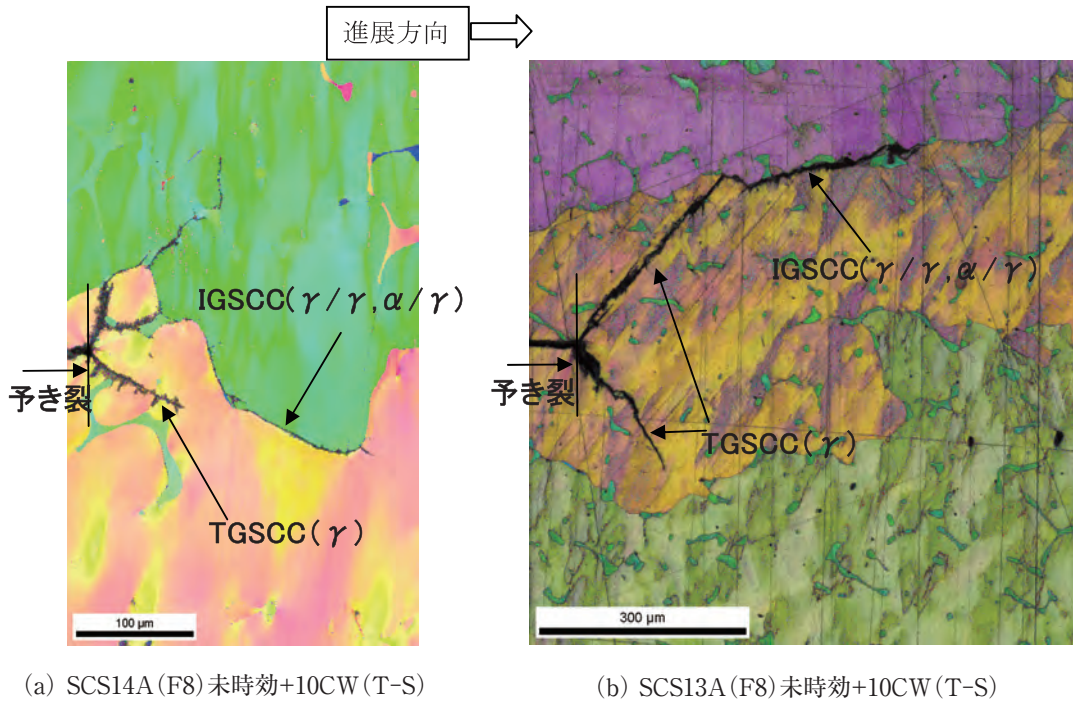
試験環境：320°C, 500ppmB+2ppmLi, 8ppm DO<sub>2</sub>, K ≒ 30MPa・m<sup>1/2</sup>  
 \*：熱時効条件 400°C × 40,000h

図2 SCC進展試験後の破面観察結果(SCS14A)  
 (上段:デジタルマイクロスコープ)  
 (下段:SEMによる拡大観察(観察位置は上段青四角に対応))



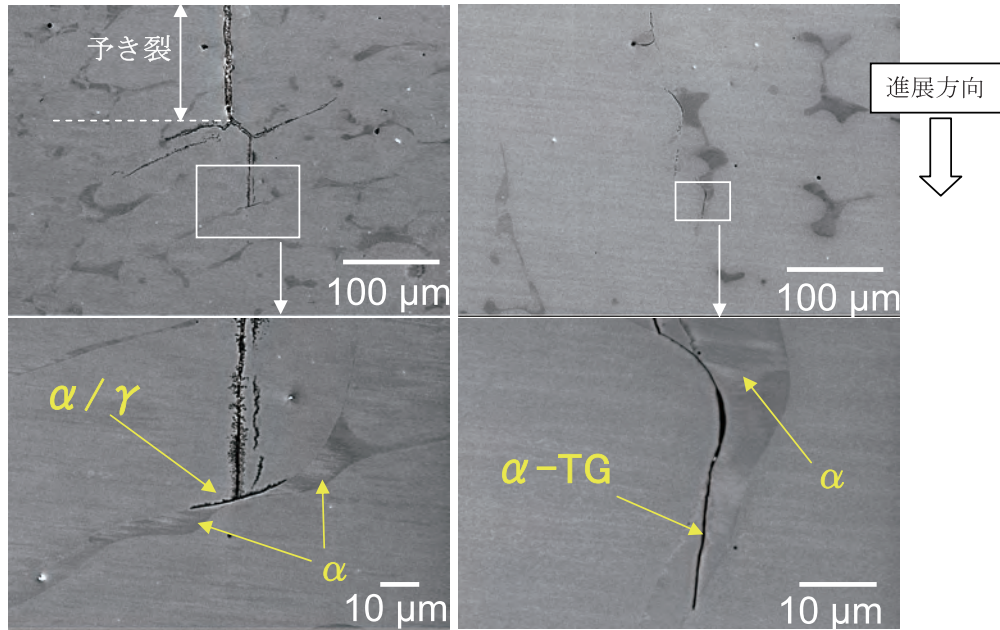
試験環境：320℃, 500ppmB+2ppmLi, 8ppm DO<sub>2</sub>,  $K \approx 30\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$   
 \*：熱時効条件 400℃ × 10,000h

図3 SCC進展試験後の破面観察結果(SCS13A)  
 (上段:デジタルマイクロスコープ)  
 (下段:SEMによる拡大観察(観察位置は青四角に対応))



試験環境：320℃, 500ppmB+2ppmLi, 8ppm DO<sub>2</sub>,  $K \approx 30\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$

図4 SCC断面観察結果の代表例(EBSD結晶方位図)



(a) SCS14A (F15) 未時効+10CW (T-S) (b) SCS14A (F8) 熱時効+10CW (T-S)  
熱時効: 400°C × 40kh

試験環境: 320°C, 500ppmB+2ppmLi, 8ppm DO<sub>2</sub>, K ≒ 30MPa·m<sup>1/2</sup>

図5 SCC断面観察結果の代表例(SEM像)

中 TGSCC( $\gamma$ ) し、その後オーステナイト/オーステナイト粒界 (図中 IGSCC( $\gamma/\gamma$ )), およびフェライト/オーステナイト界面 (図中 IGSCC( $\alpha/\gamma$ )) を進展しており、ステンレス鋼溶接金属で報告<sup>(6)-(9)</sup>されている SCC 進展経路と類似であった。また、図 5(a) に示したように、SCS14A (F15) 未時効+10CW (T-S) では、SCC がフェライト相に到達後、左右に分岐するものが観察され、後述する一部の長時間熱時効材以外は、フェライト相の粒内割れは観察されなかった。図 5(b) に示したように、長時間の熱時効を加えた SCS14A (F8) 400°C 4 万時間熱時効+10CW (T-S) 材でのみ、フェライト相の粒内割れ (図中  $\alpha$ -TG) が観察され、これは長時間の熱時効によりフェライト相がビッカース硬さで  $HV(25g)=750$  まで硬化したためと考えられる。

### 3.2 DH 条件の SCC 進展試験結果

DH 条件におけるステンレス鋼の SCC 進展破面を図 6 に示す。図 6 上段は図 2 と、同図下段は図 3 と同一の材料条件である。全ての条件のステンレス鋼で SCC 進展が観察されなかった。図 7 に、高フェライト含有量 (15 と 23%) で、長時間時効、

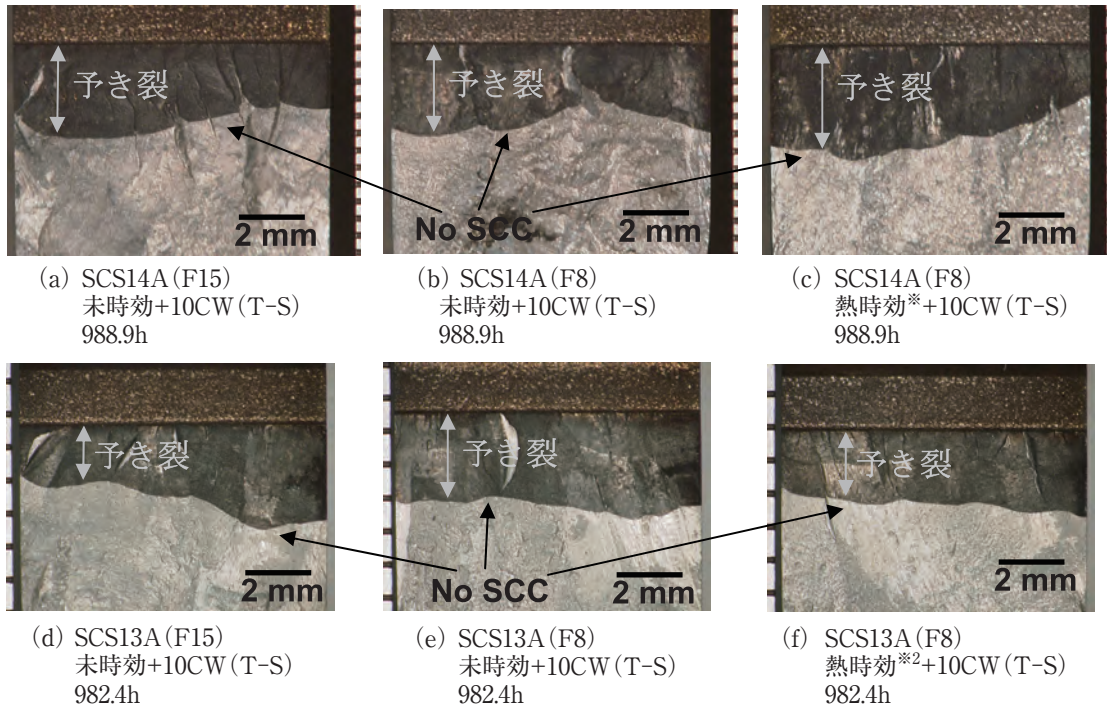
および長期間試験を実施した SCC 進展破面を示す。最も長い試験時間では、1 年を超える期間試験を実施したが、SCC 進展が観察されなかった。

DH 条件では、以上の材料条件で、SCC 進展が観察されず、低電位環境下における SCC 進展挙動は、鋼種 (SCS14A と SCS13A)、 casting 方法 (遠心 casting と 静 casting)、フェライト含有量 (7 ~ 23%)、および冷間加工度 (10CW) に影響されなかった。

### 3.3 腐食電位依存性

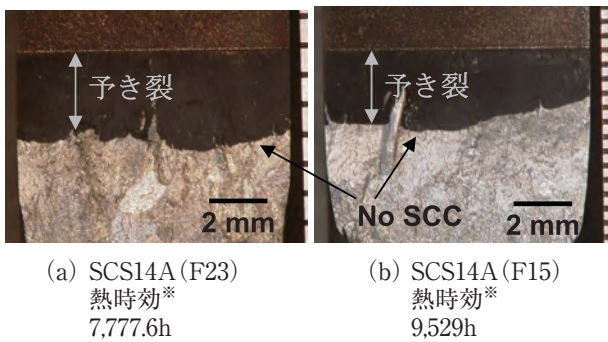
それぞれ SCC 進展破面から求めた SCC 進展速度を 400°C の熱時効時間に対してプロットしたものを図 8 に示す。図中青 (■, □, ◆, ◇) で示した DO 条件では、SCS14A, SCS13A とともに SCC 進展が観察され、その SCC 進展速度は、400°C で 1 万時間までの熱時効ではあまり変化しないが、400°C で 4 万時間の熱時効で、顕著に促進された。フェライト量 15% の SCS14A (図中青□, 10CW SCS14A ( $\alpha=15\%$ ) 材) は、他の材料条件に比べて SCC 進展速度が若干遅く、フェライト含有量依存性が示唆される。一方で、図中赤 (■, □, ◆, ◇, ○) で示した DH 条件では、DO 条件で加速の認められた長時間





試験環境：320℃, 500ppmB+2pmLi, DH:30cc-STP/kg-H<sub>2</sub>O, K ≒ 30MPa・m<sup>1/2</sup>  
 \*1：熱時効条件 400℃ × 40,000h, \*2：熱時効条件 400℃ × 10,000h

図6 SCC進展試験後の破面観察結果(デジタルマイクロスコープ)



試験環境：320℃, 500ppmB+2pmLi,  
 DH:30cc-STP/kg-H<sub>2</sub>O,  
 K ≒ 30MPa・m<sup>1/2</sup>  
 \*：熱時効条件 400℃ × 30,000h

図7 SCC進展試験後の破面観察結果

熱時効 (400℃で4万時間) 材を含め、全ての条件で SCC 進展は観察されなかった。

ステンレス鋼は、材料中にフェライト相を含むことにより、材料の耐力等、強度が増加する。また、冷間加工や熱時効によっても、材料強度が増加するので、表3で示した硬さに対して、SCC 進展速度を

プロットし、その挙動を比較した。図9に SCC 進展速度を供試材の硬さに対してプロットして示す。比較のため、冷間加工を加えた SUS316 の DO 条件 (図中青×) と DH 条件 (図中赤×) の SCC 進展速度<sup>(10)</sup>を同時に示す。

DO 条件では、400℃で4万時間の熱時効材の SCC 進展速度 (図中青■, 図中矢印で時効条件を示した) は、SUS316 の 290℃の SCC 進展速度に比べて速いが、それ以外のステンレス鋼の SCC 進展速度 (図中青 (■, ◆)) は SUS316 の SCC 進展速度 (図中青×) より若干遅い。これは試験温度の違いも考慮すると、DO 条件におけるステンレス鋼の SCC 進展速度は、鍛造のステンレス鋼に比べて若干遅い結果である。長時間熱時効 (400℃で4万時間) 材を除けば、鋼種 (SCS14A と SCS13A) の違いによる SCC 進展速度の差は観察されない。

DH 条件では、全ての条件で SCC 進展は観察されず、SUS316 の SCC 進展速度 (図中赤×) と比べても、これらのステンレス鋼の SCC 進展速度は顕著に遅い。

以上の結果から、DO 条件および DH 条件の SCC 進展挙動は、大きく異なり、顕著な腐食電位依存性

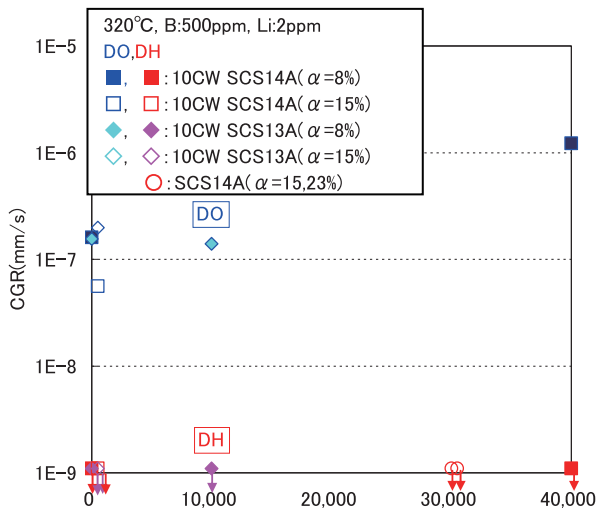


図8 SCC進展速度のフェライト量と熱時効依存性

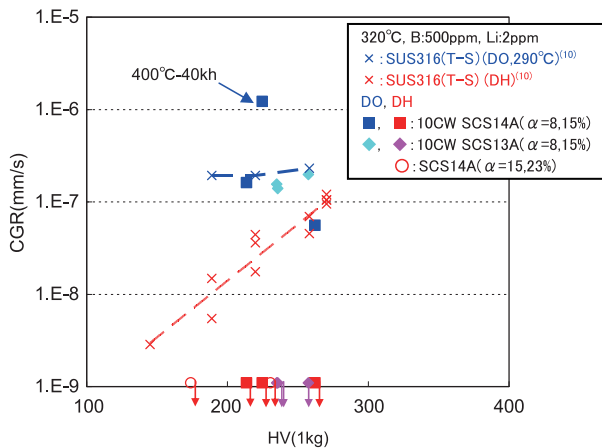


図9 SCC進展速度に及ぼす硬さの影響

が観察された。ステンレス鋼（鍛造）においても、DO条件に比べてDH条件でSCC進展速度が遅くなり、腐食電位依存性が確認されているが、ステンレス鋳鋼はDH条件で全くSCC進展が観察されず、その腐食電位依存性は顕著である。したがって、ステンレス鋳鋼は、鋼種（SCS14AとSCS13A）、鋳造方法（遠心鋳造と静鋳造）、7～23%の範囲のフェライト相量、400℃で4万時効までの熱時効および10%までの冷間加工にかかわらず、320℃の1次冷却材環境下で優れた耐SCC進展性を示すことが期待される。

#### 4. 考察

本研究結果から、ステンレス鋳鋼は、320℃のPWR1次冷却材模擬環境下（低電位環境）で、顕

著なSCC進展抑制傾向を示し、DO条件（高電位環境）では、有意なSCC進展を示すことから、明確なSCC進展の腐食電位依存性が確認された。このPWR1次冷却材環境下のSCC進展抑制傾向はフェライト相を含むステンレス鋼溶接金属のSCC進展挙動と類似しているため、フェライト相がこのSCC進展抑制傾向に何らかの役割を果たしているものと推察される。この優れた耐SCC性の詳細メカニズムは、現状不明確であるが、考えられる抑制因子を考察する。

#### 4.1 フェライト相による抑制効果

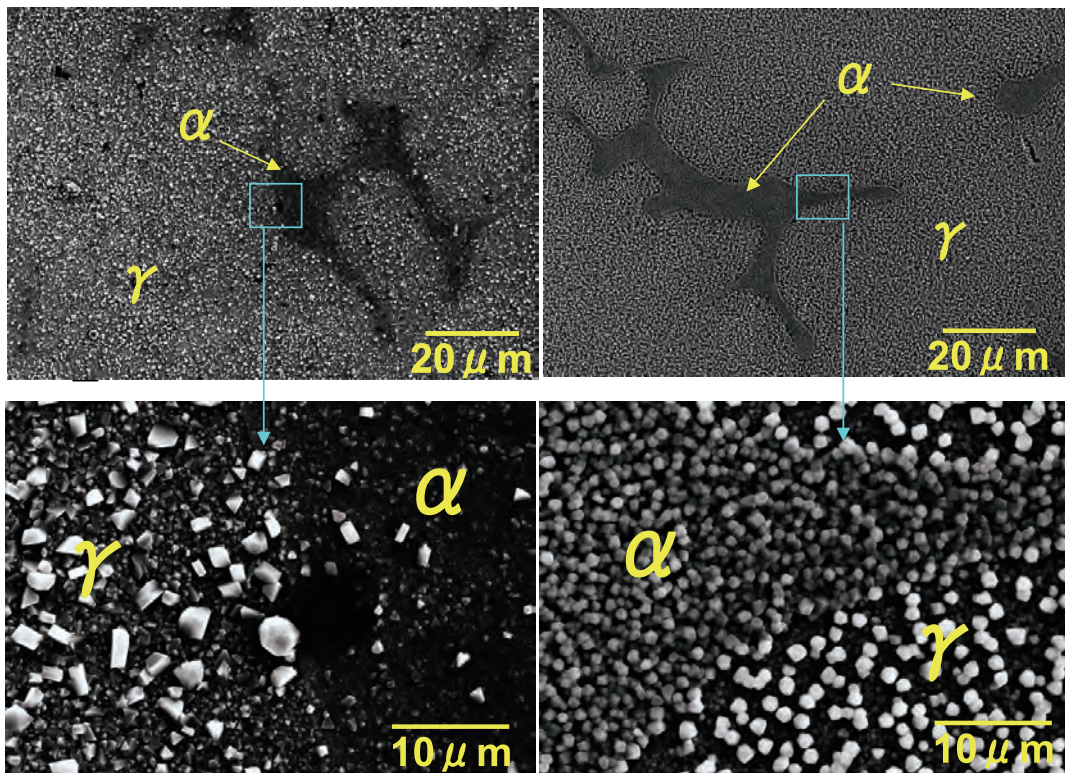
フェライト相の存在が、SCC進展の腐食電位依存性の一因であるならば、フェライト相の高温腐食特性にも何らかの腐食電位依存性がある可能性がある。そこで、試験後CT試験片底面の酸化皮膜観察結果を図10に示す。図10(a)のDH条件では、粒状の腐食生成物の付着が少ないため、フェライト相（写真左a）は、比較的黒見える。一方、同図(b)のDO条件では、フェライト相上の腐食生成物が、オーステナイト相に比べて多いため、フェライト相は比較的白く見える（写真右中a）。したがって、DO条件では、むしろフェライト相上の酸化皮膜が多く、優先腐食が観察されるが、DH条件では、フェライト相上には酸化皮膜がほとんど観察されず、このような低電位環境下で耐食性の高いことが示唆される。これが一つ目の因子と推察される。

PWR1次冷却材模擬環境下の冷間加工を加えたSUS316（20CW）の場合、その進展経路は、ほぼ全面が粒界型である。本報告の、酸素を添加した高温水中のステンレス鋳鋼の場合、SCC進展初期は、オーステナイト相の粒内型、その後結晶粒界に到達すると粒界型（ $\gamma/\gamma$ 粒界、 $\alpha/\gamma$ 相境界）の進展経路が観察され、長時間熱時効材（400℃で4万時間）を除きフェライト相の粒内は進展しない。DH条件のSUS316のSCC進展破面から類推すると、ステンレス鋳鋼もDH条件では粒界型（ $\gamma/\gamma$ 粒界、 $\alpha/\gamma$ 相境界）の進展経路を示すと推察される。フェライト相は、その含有量により、比較的細長い形状で分散するので、これがSCC進展経路の阻害因子として働くことが考えられる。図5(a)では、DO条件ではあるが、フェライト相がSCC進展経路上に存在し、SCCがフェライト相に到達した後、左右に分岐している。この結果は、フェライト相がSCC進

展を阻害したものと考えられ、また、SCS14A (F15)+10CW (T-S)材の SCC 進展速度は、他の材料条件に比べて遅いことも整合する。したがって、このフェライト相は、DO 条件において抑制因子であり、DH 条件においても、同様の抑制が示唆される。図 11 に示したように、ステンレス鋼の場合、そのフェライト相は、いわゆる島状に分散し、高フェライト材 (F15, F23) では、比較的細長い (幅数ミクロンで長さ数百ミクロン) 形態を示す。このような形態でフェライト相が存在する場合には、図 5(a) で示したように、SCC の進展抑制因子となりうる。

## 4.2 粒界性状による抑制効果

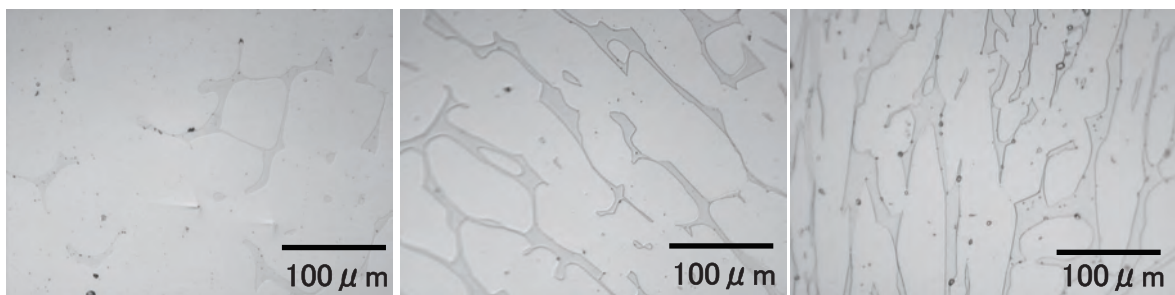
前項の観察結果から、フェライト相の腐食抑制や、その分散状態が SCC 進展を抑制する可能性が高いことを示したが、図 4(a) で示したように、フェライト量の少ない SCS14A は、局部的に見れば、オーステナイト相の粒界 ( $\gamma/\gamma$ -IG) を含む。したがって、フェライト相の存在だけで、ステンレス鋼の SCC 進展が、冷間加工した SUS316 よりも顕著に遅いことは説明できないので、ステンレス鋼の粒界性状について考える。図 12 に SCS14A (F8) 材の EBSD による結晶方位図を示すが、この材料の結晶



(a) DH条件(41日浸漬)

(b) DO条件(28日浸漬)

図10 SCS14A (F8)+10CW材の酸化皮膜観察結果



(a) SCS14A (F8)

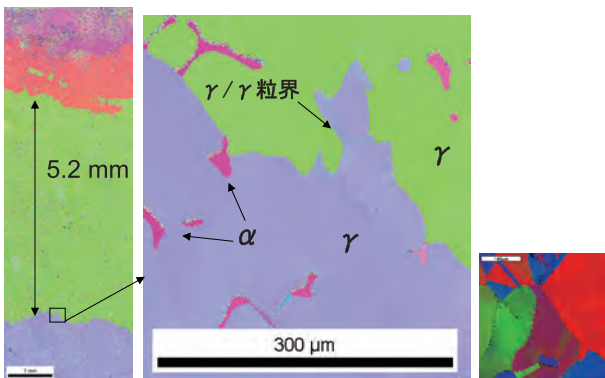
(b) SCS14A (F15)

(c) SCS14A (F23)

図11 ステンレス鋼のマイクロ組織の代表例

粒径は極めて大きく、測定範囲内の計測可能部で、5mm以上であった。加えて、その一部を拡大すると、波打ち状の複雑形態を呈している（図中紫と緑の境界が $\gamma/\gamma$ 粒界）。この観察結果から、ステンレス鋼の $\gamma/\gamma$ 粒界の波打ち形状が、SCC進展の阻害要因として働くものと推定される。

次に、ステンレス鋼の化学組成について考える。表2と3に示したように、これらのステンレス鋼は、SUS316あるいはSUS304と類似の化学組成である。一般に、Cr当量を増加させれば、より多くのフェライト相を含むので、これらの化学組成の調整によって、フェライト相を含有させる。表5に示したように、材料の耐食性に影響するCrは、フェライト相中に25%程度分配され、オーステナイト相中には20%程度分配される。オーステナイト相中のCr濃度に注目すると、この20%CrはSUS316の16%Crに対して、約4%高い。モデル合金を用いた、SCC感受性のCr濃度依存性の報告例<sup>(19)</sup>では、PWR1次冷却材環境下であっても、Cr濃度の増加はSCCを抑制する。したがって、このオーステナイト相中のCr濃度も、SCC進展抑制に寄与しているものと考えられる。



(a) SCS14A (F8) (b) SUS316

図12 EBSDによる結晶方位図の比較

表5 SCS14A (F23, F15, F8) の各相の化学組成 (wt.%)

	Fe	Ni	Cr	Si	Mo	Mn
F23 $\alpha$	63.78	5.57	25.52	1.67	2.91	0.55
F15 $\alpha$	64.67	5.17	24.62	1.35	3.39	0.80
F8 $\alpha$	63.55	5.54	25.32	1.05	3.65	0.89
F23 $\gamma$	66.28	9.46	20.13	1.40	1.84	0.89
F15 $\gamma$	66.98	9.15	19.64	1.24	2.02	0.97
F8 $\gamma$	65.82	10.0	20.03	0.94	2.20	1.01

## 5. まとめ

ステンレス鋼の1次冷却材模擬水中のSCC進展挙動を調べ、以下の結果を得た。

水素添加条件 (320℃, 500ppmB+2ppmLi, DH: 30cc-STP/kg-H<sub>2</sub>O)

(1)鋼種 (SCS14A と SCS13A), 冷間加工 (10% 冷間加工) にかかわらず、有意なSCC進展は観察されない。

(2)酸素添加条件では顕著なSCC進展の加速が認められた熱時効 (400℃で4万時間) 材でも、低電位環境下では有意なSCC進展は観察されない。

以上の結果から、ステンレス鋼はPWR1次冷却材環境下で優れた耐SCC進展性を示す。

このような優れた耐SCC性を示す材料因子として、以下の3点が考えられる。

- ①フェライト相による腐食抑制
  - ②粒界およびフェライト相の波打ち形状による進展抑制
  - ③高Cr含有による粒界腐食抑制
- の複合効果が推察される。これらの効果については、今後更なる詳細検討が必要である。

酸素添加条件 (320℃, 500ppmB+2ppmLi, DO: 8ppm)

(1)鋼種 (SCS14A と SCS13A), 冷間加工 (10% 冷間加工) にかかわらず、同程度のSCC進展が観察される。

(2)400℃で1万時間までの熱時効によるSCC進展速度の変化は認められないが、400℃で4万時間時効では、顕著に進展速度が加速される。

(3)SCC破面形態は、進展初期でオーステナイト相の粒内型 ( $\gamma$ -TGSCC) を呈し、その後粒界型 ( $\gamma/\gamma$ -IGSCC,  $\alpha/\gamma$ 界面) であった。未時効材および熱時効 (400℃で1万時間時効) 材では、フェライト相の粒内割れは観察されなかったが、400℃で4万時間時効では、フェライト相のTG-SCCが観察され、これは熱時効によりフェライト相が硬化したためと考えられる。このフェライト相のTG-SCCが、長時間熱時効材でSCC進展が加速される原因と推察される。

以上の結果から、ステンレス鋼のSCC進展に

は、明瞭な腐食電位依存性が認められる。

## 謝辞

本研究を遂行するにあたり、各種実験準備や腐食試験等の実施にあたっては、(株)原子力安全システム研究所 材料グループ 村上公治氏、平尾充司氏、高瀬亮人氏の多大な協力があった。この場を借りて謝意を表します。

## 文献

- (1) 経済産業省 原子力安全・保安院, 「炉心シェ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) 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).
- (3) 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).
- (4) 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).
- (5) 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).
- (6) J.R.Hixton, J.H.Kim, R.G.Ballinger, *Proc. of the 13th international conference on environmental degradation of materials in nuclear power systems*, Whistler, British Columbia, (2007).
- (7) R.Ishibashi, T.Kato, J.Kuniya, H.Fujimori, Y.Kitsunai T.Karasuma and M.Kodama, *Proceedings of the 52<sup>nd</sup> Japan Conference on Materials and Environments*, (2005), B-208
- (8) H.Abe, K. Shimizu and Y.Watanabe, *Proceedings of the 53<sup>rd</sup> Japan Conference on Materials and Environments*, (2006), D-204
- (9) K.Kumagai, S.Suzuki and K.Asano, *Fontevraud* 6, (2006)
- (10) K.Arioka, T.Yamada, T.Terachi and G.Chiba, *Corrosion*, Vol. 63, No. 12, p. 1114 (2007)
- (11) K.Arioka, T.Yamada, T.Terachi and T.Miyamoto, *Corrosion*, Vol. 64, No.9, p.691 (2008)
- (12) 山田卓陽, 寺地巧, 宮本友樹, 有岡孝司, *INSS Journal*, Vol. 16, pp. 127-135 (2009).
- (13) T. Yamada, T. Terachi, T. Miyamoto and K. Arioka, 14th Int. Conf. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems, Virginia Beach, VA, August 23-27, p. 684 (2009).
- (14) T. Yamada, T. Terachi, T. Miyamoto and K. Arioka, *Nuclear Plant Chemistry Conference 2010*
- (15) 山田卓陽, 根岸和生, 工藤大介, 桑野壽, *INSS Journal* 2000, 7, pp. 145-158 (2000).
- (16) T. Yamada, S. Okano, H. Kuwano: *Journal of Nuclear Materials*, 350, pp. 47-55. (2006).
- (17) 山田卓陽, 寺地巧, 宮本友樹, 有岡孝司, *INSS Journal*, Vol. 17, pp. 150-158 (2010).
- (18) ASTM E 399 - 90 (Reapproved 1997) p. 2
- (19) K. Arioka, T. Yamada, T.Terachi and R.W.Staehle, *Corrosion*, Vol. 62, No. 1, pp. 74-83, (2006).