

PWRプラント1次冷却水中におけるステンレス鋼の応力腐食割れに関する研究

Stress Corrosion Cracking of Stainless Steel in PWR Primary Water

酒井 俊治 (Syunji Sakai)* 中島 宣雄 (Nobuo Nakajima)*
南 孝男 (Takao Minami)†

要約 PWRプラントでは、起動時には1次冷却材の温度が82℃に到達する前に溶存酸素の除去処理を行うが、構造的にスタグナント部が形成される部位は一時的に溶存酸素濃度が高くなる可能性が考えられる。そこで本研究では、PWR 1次冷却材模擬水（ほう酸-水酸化リチウム水）中におけるオーステナイトステンレス鋼の酸素型SCCを評価の対象としてSCC三要素である環境、材料および応力の面からSCC発生に必要な諸条件について検討した。実験はSUS304および316の溶体化熱処理材と鋭敏化熱処理材を用い、定歪試験法、定荷重試験法および低歪速度試験法により行い、溶存酸素、温度、pH、および負荷応力の影響を調べた。その結果、SUS304、316共、鋭敏化材は溶存酸素0.1ppm以上、温度150～325℃、pH5.5～7の環境条件下でSCC感受性を有し、また、10kgf/mm²の低応力でもSCC感受性を示すことがわかった。

キーワード PWR 1次冷却材、オーステナイトステンレス鋼、酸素型SCC

Abstract Although dissolved oxygen is scavenged by the time which the PWR primary water temperature reaches 82°C during start-up, there is the possibility of the dissolved oxygen concentration temporarily increasing at the stagnant portions.

In this study, we investigated the stress corrosion cracking (SCC) in various required conditions from the view point of the three elements of SCC, namely the environment, materials and stress.

And we evaluated the oxygen-type SCC of austenite stainless steel in simulated PWR primary water, by using constant strain testing, constant load testing and slow strain rate testing methods.

As a result, SCC susceptibility was shown for both sensitized SUS304 and SUS316 stainless steels under the environmental conditions of DO higher than 0.1 ppm, 150-325°C and pH 5.5-7.

In addition, the materials exhibited susceptibility to SCC even at low stress of 10 kgf/mm².

Keywords PWR primary water, austenite stainless steel, oxygen-type SCC

1. はじめに

近年原子力発電所の運転年数が二十年を超えるプラントも多くなっており、プラント機器の経年変化に対する取組みが重要課題となっている。沸騰水型原子力発電プラント（BWR）では一次系配管のステンレス鋼の溶存酸素に起因する応力腐食割れ（SCC）が顕在化して以来、高温水中のSCCに関して精力的に研究が行われた結果^{(1)~(5)}、割れ機構はほぼ解明され、対策も確立されている^{(6)~(10)}。一方、加圧水型原子力発電プラント（PWR）では、プラントの主要構成材料であるステンレス鋼にこれまで大きなSCCの問題がほとんど生じていないこともあり、1次冷却水環境下におけるステンレス鋼

のSCCに関する系統的な研究は行われていない。

そこで本研究では、オーステナイトステンレス鋼のPWR 1次系模擬環境下における酸素型粒界SCCを評価することとし、環境（温度、溶存酸素、pH等）、材料（鋼種、炭素量、鋭敏化有無）、応力の三要素に関しSCC発生条件を明らかにすべく一連の実験を行った。更に、SCC機構解明の一環として皮膜の分析を行い、材料の分極特性も調べた。

2. 試験

オーステナイトステンレス鋼のPWR 1次冷却水環境中での酸素型SCCは、環境（水質、温度、溶存酸素等）、材料（溶接熱影響による鋭敏化等）、応

* (株)原子力安全システム研究所 技術システム研究所

† 住友金属テクノロジー(株) 受託研究事業部

力（溶接残留応力，運転応力等）の三因子の組合せにより発生することが知られている．このことから三因子を組み合わせた試験条件を設定し，定歪み試験法（Uベンド法），低歪み速度試験法（SSRT）及び定荷重試験法により試験を行った．

2.1 供試材

供試材の化学組成を表 1 に示す．各供試材は 150kg 真空溶製を行い，鍛伸，熱延，途中熱処理（1060 × 20min 水冷）後 30% 冷間圧延し，溶体化熱処理（1060 × 20min 水冷）を施した．更に一部は表 2 に示す鋭敏化熱処理を行った．その後，各種試験片に加工し，実験に供した．

2.2 実験方法

2.2.1 応力腐食割れ試験

A．定歪み試験法による応力腐食割れ試験

図 1 に示す $2^t \times 10^w \times 75^l$ の短冊型試験片を 1 枚あるいは 2 枚重ね，U 字型に曲げ，更に 5 mm 拘束した．これらのシングルとダブル U 字曲げ試験片を用い，PWR 1 次冷却水模擬環境（500ppmB + 2 ppmLi）中で，100 ~ 350 の高温水中に 500 h 浸漬し SCC 試験

を行った．図 2 に示す循環式オートクレーブを使用した．溶存酸素量の調整は Ar + O₂ ガスを用いて，又 pH を調整する場合は LiOH で行った．

試験後，試験片の断面を顕微鏡観察し，最大割れ深さを測定して SCC 感受性を評価した．

B．SSRT 法による応力腐食割れ試験

図 3 に示す GL20mm の SSRT 試験片を用い，上記と同じ模擬環境中で歪み速度 $8.0 \times 10^{-7} \text{S}^{-1}$ で試験を行った．試験後，走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて破面を観察して SCC 面積率を求めて SCC 感受性を評価した．

C．定荷重試験法による応力腐食割れ試験

図 4 に示す定荷重試験片を用い，溶存酸素 8 ppm，250 の高温水中に最長 650 時間浸漬し，破断時間を求めた．更に，試験後の破面及び断面観察を行った．なお隙間付き試験片は同一材料で作製された押さえ板 2 枚とグラファイトウールを用いて試験片平行部を挟み込み隙間部を形成させた．

応力の負荷方法は，所定の温度に達した後に，オートクレーブ内の圧力と大気との圧力差で試験片に所定の応力（7 ~ 42kgf/mm²）を付加する方式をとった．

(wt%)									
鋼種	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	備考
SUS304	0.051	0.48	1.49	0.025	<0.003	9.62	18.41		環境因子 評価用
SUS316	0.051	0.51	1.48	0.028	<0.003	13.20	16.47	2.34	
SUS304	0.032	0.50	1.50	0.025	<0.003	9.60	18.40		応力及び 材料因子 評価用
	0.040	0.50	1.50	0.025	<0.003	9.60	18.40		
	0.051	0.48	1.49	0.025	<0.003	9.62	18.41		
5Cr 材	0.051	0.50	1.54	0.022	<0.003	10.03	4.96		*

* 粒界 Cr 欠乏層模擬材

表 1 供試材の化学組成

鋭敏化熱処理	650 × 2h 空冷 --(略称 : 鋭敏化材)
	650 × 24h 空冷 --(略称 : 強鋭敏化材)

表 2 鋭敏化熱処理条件

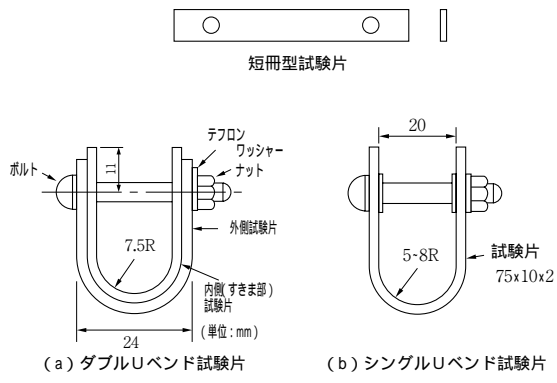


図1 定歪み試験片

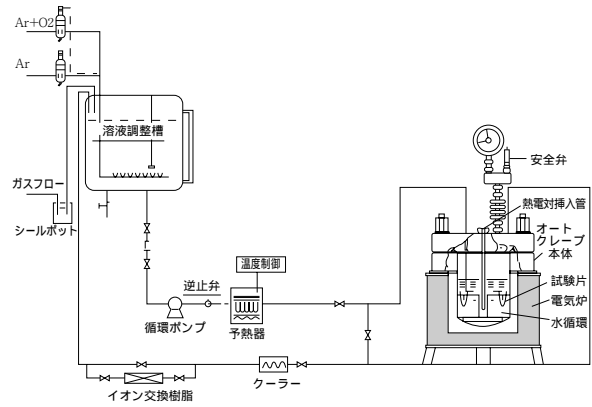


図2 循環式オートクレープ腐食試験装置

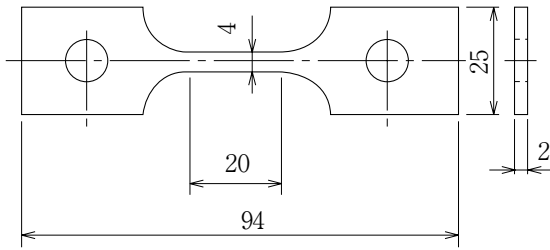


図3 SSRT 試験片

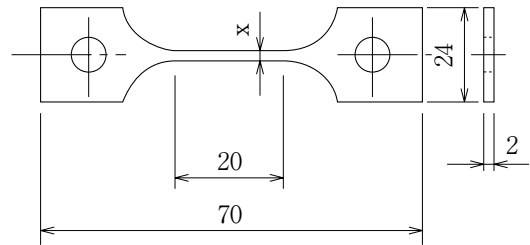


図4 定荷重試験片

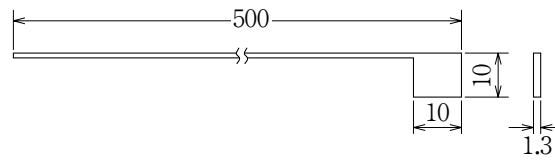


図5 分極測定試験片

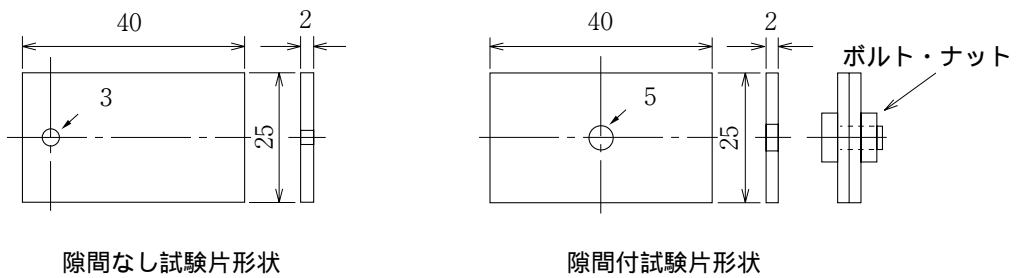


図6 腐食皮膜試験片

2.2.2 アノード分極測定

図5に示す分極測定試験片を用いて、SUS304及びCr欠乏層部を模擬した5%Cr鋼についてスweep速度20mV/minでアノード分極測定を行った。

2.2.3 腐食皮膜の分析

図6に示す試験片を用いて、表面に形成された腐食皮膜の分析を行った。皮膜の分析としては、SEMによる表面状況観察、2次イオン質量分析計(SIMS)による構成元素の定性定量分析、薄膜X線による結晶構造解析およびラマン分光法による構造解析を行った。

3. 試験結果と考察

3.1 SCC挙動に及ぼす環境因子の影響

3.1.1 温度の影響

定歪試験法によるSUS304、SUS316のSCC感受性に及ぼす温度の影響を図7と図8にそれぞれ示す。

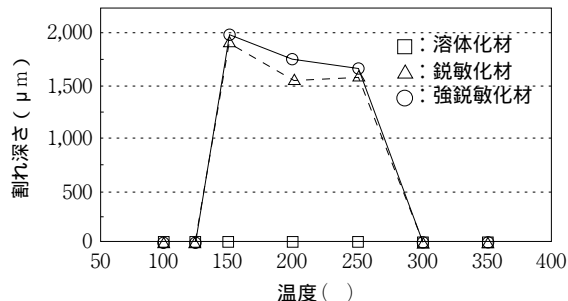


図7 SUS304のSCC感受性に及ぼす温度の影響
(500ppmB + 1.9ppmLi・8ppmDO・500Hr・ダブルUバンド法)

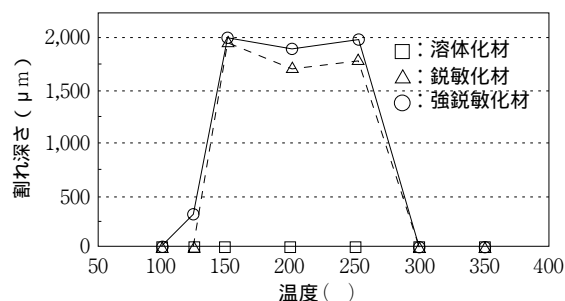


図8 SUS316のSCC感受性に及ぼす温度の影響
(500ppmB + 1.9ppmLi・8ppmDO・500Hr・ダブルUバンド法)

SUS304は、鋭敏化材、強鋭敏化材共に温度が150～250の範囲でほぼ貫通割れとなる高いSCC感受性を示し、125以下及び300以上ではほとんど割れ感受性を示さないことがわかった。

また、SUS316も鋭敏化材、強鋭敏化材共にSUS304とほぼ同じSCC挙動を示すことがわかった。一方、SSRT法による強鋭敏化処理したSUS304、SUS316のSCC感受性に及ぼす温度の影響を図9に示す。

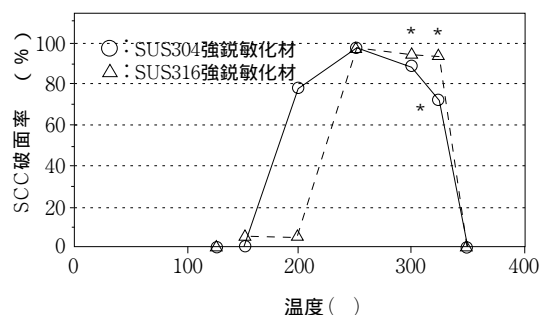


図9 SCC感受性に及ぼす温度の影響
(500ppmB + 1.9ppmLi・8ppmDO・ $8.0 \times 10^{-7} S^{-1}$, SSRT法)

強鋭敏化処理したSUS304は、温度200～325ではSCC破面率が65%以上と大きく、高いSCC感受性を示し、150以下および350では感受性を示さなかった。

また、強鋭敏化処理したSUS316は、温度250～325でSCC破面率が90%以上と大きく、高いSCC感受性を示し、200以下および350ではほとんど感受性を示さなかった。

なお、割れ形態は主として粒界応力腐食割れ(IGSCC: Intergranular SCC 以下IGSCCと略す)であるが、図中に*印を付加した点については、一部粒内割れ破面が観察された。特にSUS304では325で、SUS316では300以上で粒内割れ破面率が高くなっていた。

3.1.2 溶存酸素の影響

SUS304、SUS316のSCC感受性に及ぼす溶存酸素の影響をダブルUバンド法で調べた結果を図10と11にそれぞれ示す。

SUS304は溶存酸素が0.1ppmで割れ深さが100μ

m以上を示し、溶存酸素濃度の増加と共に割れ深さが増大し、割れ感受性が高くなることがわかった。また鋭敏化熱処理時間が長くなるほどSCC感受性が増大した。

SUS316は溶存酸素が0.2ppm以上でSCC感受性を示したが、ほぼSUS304と同じSCC挙動を示した。

SUS316では鋭敏化熱処理時間の耐SCC性への影響については、650 2時間と24時間の相違が顕著に認められない。この理由については、EPR法(JIS G 0580)で鋭敏化度を評価した結果、図12に示すようにSUS304は316に比較して鋭敏化速度が速く、650 , 5~24時間の保持時間で鋭敏化のピークに達するのに対し、SUS316では保持時間24時間まではあまり大きな鋭敏化度の増大は認められずSUS304の約1/2程度にとどまることから、316では鋭敏化処理時間のSCC感受性に対する影響が304に比較して小さくなったものと考えられる。

次にSSRT法でSUS304、SUS316のSCC感受性に及ぼす溶存酸素の影響を調べた結果を図13に示す。

これから明らかなようにSSRT法でもUバンド法と同様に溶存酸素が0.1ppm以上でSCC感受性が増大し、かつ304の方が316よりも感受性が高いことがわかる。

なお溶存酸素が0.01ppm以下では粒内応力腐食割れ(TGSCC: Transgranular SCC 以下TGSCCと略す)となっており酸素型SCCと異なる機構によるSCCとも考えられ、これについては今後の研究課題の一つと考える。

3.1.3 pHの影響

SUS304のSCC感受性に及ぼすpHの影響をダブルUバンド法で調査した結果を図14に示す。これからpH5.5~7までは高いSCC感受性を示すが、8以上ではSCC感受性を示さなくなることがわかる。

3.1.4 SCC挙動と腐食挙動の関係

一般的に酸素型SCCのような溶解支配型のSCCは材料の腐食挙動との間に密接な関係があり、ある一定の腐食速度領域でSCCが発生し、それより腐

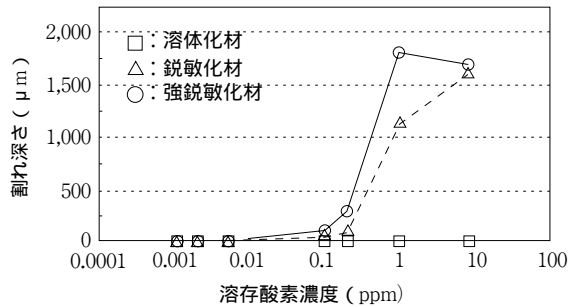


図10 SUS304のSCC感受性に及ぼす溶存酸素の影響 (500ppmB + 1.9ppmLi . 250 . 500Hr . ダブルUバンド法)

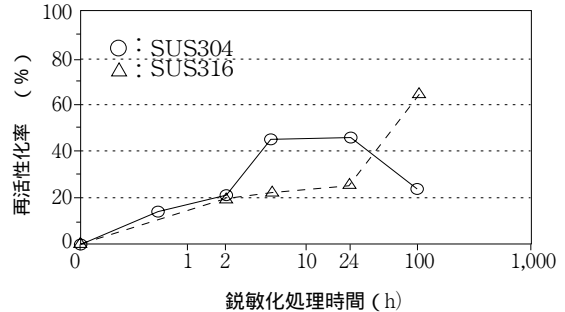


図12 EPR法による鋭敏化熱処理時間と鋭敏感度の関係 (鋭敏化熱処理温度: 650)

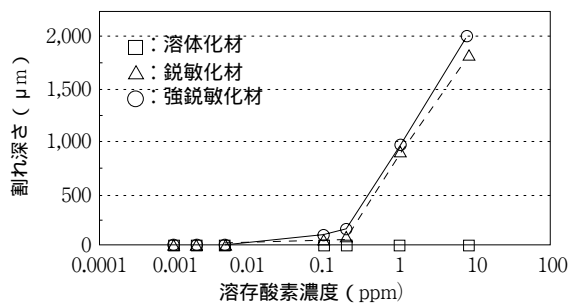


図11 SUS316のSCC感受性に及ぼす溶存酸素の影響 (500ppmB + 1.9ppmLi . 250 . 500Hr . ダブルUバンド法)

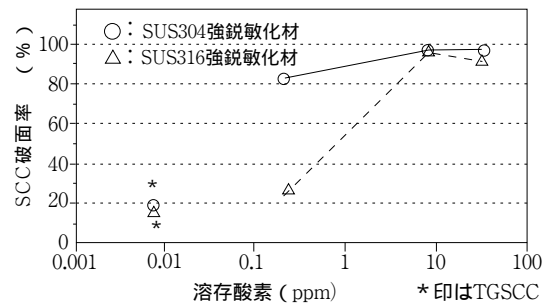


図13 SCC感受性に及ぼす溶存酸素の影響 (500ppmB + 1.9ppmLi . 250 . 8.0*10⁻⁷S⁻¹, SSRT法)

食速度が小さくても大きくてもSCCが発生しにくくなることが知られている⁽¹⁴⁾。

これは割れ先端部での腐食速度と歪み速度の関係

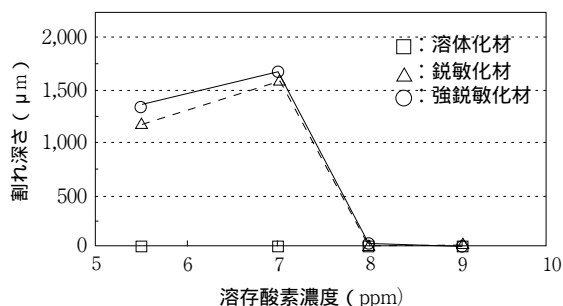


図14 SUS304の感受性に及ぼすpHの影響 (500ppmB + Li . 250 . 8ppmDO . 500Hr . ダブルUバンド法)

で説明され、歪み速度に対して腐食速度が小さすぎる領域では機械的破断が生じるだけでSCCは発生せず、また腐食速度が大きすぎる領域では全面腐食による減肉が速くSCCが発生しなくなり、歪み速度と腐食速度が均衡している領域でのみ割れ先端に歪みと腐食が集中してSCCに至るものである⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾。

図15に示すSUS304の温度による腐食速度の変

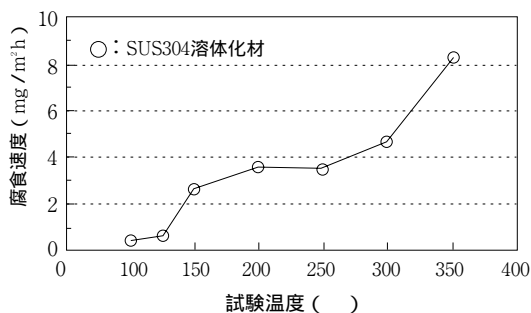


図15 腐食速度に及ぼす試験温度の影響 (500ppmB + Li . 250 . 8ppmDO . 500Hr浸漬)

化から、SCC感受性を示す150～250の領域では腐食速度が2～4 mg/m²hで、SCC感受性を示さない125以下では1 mg/m²h以下と腐食速度が小さく、300以上では4 mg/m²h以上と増大していることがわかり、本SCCが上述の考え方で説明可能なものであることがわかる。

図16に示すpHと腐食速度の関係からも、SCC感

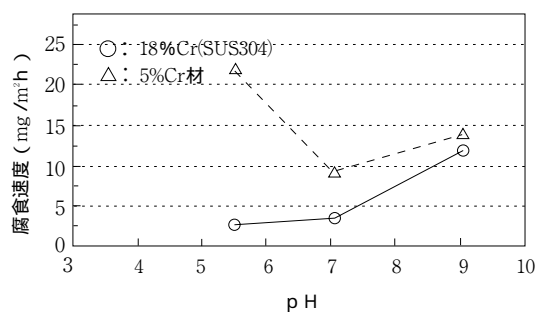


図16 SUS304系Cr変化材の腐食速度に及ぼすpHとCr量の影響 (500ppmB + Li . 250 . 8ppmDO . 500Hr浸漬)

受性を有するpH5.5～7の領域では、ほぼSCCが発生しうる腐食速度域にあるが、pH9のみが8 mg/m²h以上と大きく、かつ粒界Cr欠乏層部を模擬した5%Cr鋼と304の腐食速度の差がほとんど消滅しており、このためpH9でSCC感受性がなくなったものと考えられる。

次に腐食挙動に及ぼす溶存酸素の影響を調べた図17から明らかなように、脱気状態では5%Cr鋼と

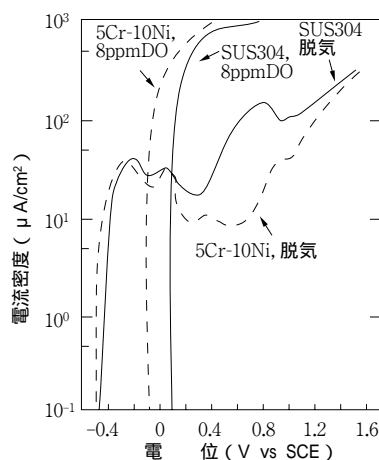


図17 SUS304系Cr変化材のアノード分極曲線 (500ppmB + 1.9ppmLi . 20mV/min)

304のアノード分極挙動すなわち腐食挙動はほとんど変わらないのに対して溶存酸素8ppmでは両者のアノード分極は小さくなり(腐食速度は大きくなる)、かつ5%Cr鋼と304の腐食電位の差が大きくなり5%Cr鋼がより卑となることがわかる。

このことから、溶存酸素がある量以下では腐食速

度が小さすぎ、かつ粒界Cr欠乏層部と母材の差もないためSCC感受性をもたず、溶存酸素がある量以上で腐食速度が充分な値になると共に粒界Cr欠乏層部と母材の差も大きくなってSCCが発生するようになるものと考えられる。

3.1.5 SCC挙動と腐食被膜の関係

腐食被膜のSEM観察およびSIMSによる分析結果を図18にまとめて示す。

これから腐食速度が小さすぎてSCCの発生しない

100 のSUS304の表面は、SEM観察から、緻密な被膜におおわれ、SIMSの分析結果からこの被膜がCrを主体とした薄い酸化膜であることがわかった。

一方SCCの発生する250 では、より荒い被膜が観察され、かつ、この被膜は上層がFe主体、下層がCr主体の2層構造の酸化被膜であり、しかも100 のものより厚いことがわかった。

更に、腐食速度が大き過ぎてSCCが発生しない350 では激しい全面腐食によると考えられる凹凸が観察され、かつ、表面被膜構造は250 のものと

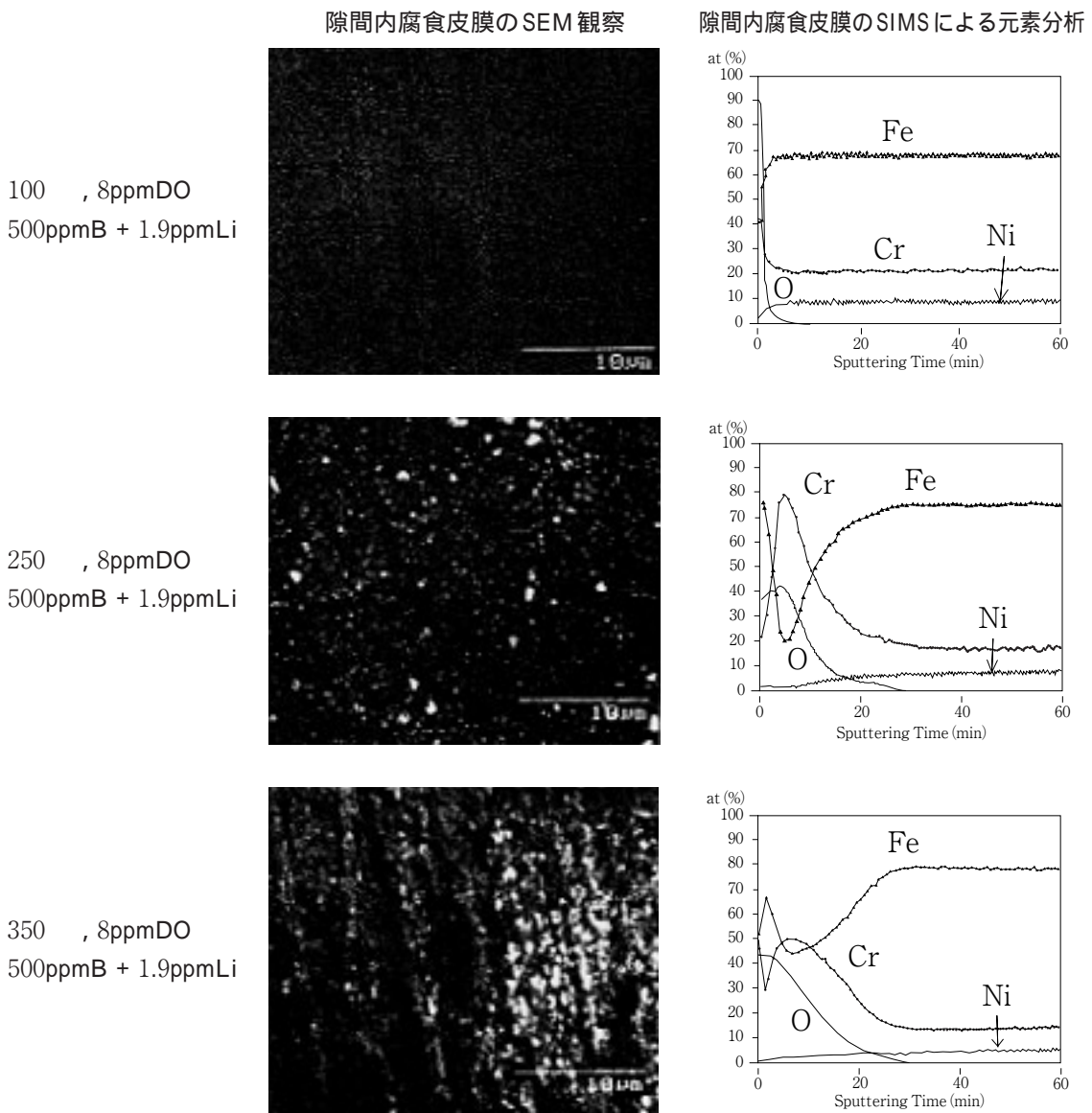


図18 腐食皮膜のSEM観察及びSIMSによる分析

同等な二層構造であるが酸素の比率が高く、より厚い、耐食性に劣る被膜が形成されていることがわかった。

以上の観察結果から、SCCは緻密で安定な被膜が形成される領域では発生せず、やや耐食性に劣る被膜が形成される領域で発生し、更に耐食性が劣る被膜が形成される領域では再び発生しなくなるものと考えられる。

3.2 応力及び材料因子(炭素含有量)の影響

次に代表的材料因子としてC量の影響と応力の影響を調べるために行った定荷重試験法による応力腐食割れ試験結果を図19、20に示す。

SUS304 低炭素材(0.03% C)の引張り強さ(46kgf/mm² at 250)より若干低い42kgf/mm²を最大負荷応力とし、最小負荷応力を7 kgf/mm²として定荷重試験を行った。

隙間付き試験片のSCC試験結果は、図19に示す

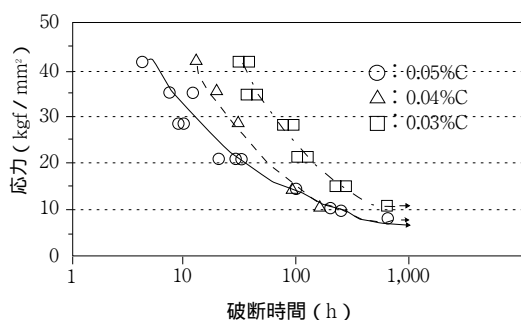


図19 隙間付き試験片での定荷重試験法によるSCCに及ぼす応力および炭素量の影響(500ppmB + 1.9ppmLi . PH7 . 250 . 8ppmDO)

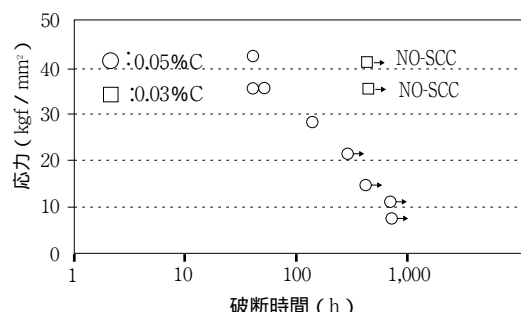


図20 隙間なし試験片での定荷重試験法によるSCCに及ぼす応力および炭素量の影響(500ppmB + 1.9ppmLi . PH7 . 250 . 8ppmDO)

ように、負荷応力が低くなると共に破断時間は長くなった。この結果からSCC感受性を示す下限界応力値を求めると、炭素含有量0.05%材(以下0.05% Cと記す)では約7~10kgf/mm², 0.04% C材では約7~10kgf/mm², 0.03% C材では約10~14kgf/mm²でありC量の低い材料ほど耐SCC性が良好なことがわかる。

また隙間内破断箇所近傍には、多数のサブクラックが生じており、非常に腐食性の厳しい環境となっていると考えられる。

この結果から、隙間がある場合には降伏応力よりもはるかに小さい応力でSCCが発生するので、プラントの経時変化を考える場合、特に隙間形成部に注目しておく必要がある。

隙間無し試験片の結果は図20に示すように、隙間のある場合と同様、負荷応力が低くなると共に破断時間は長くなるが、SCC下限界応力値は高くなった。

なお、150 では隙間付き試験片のいずれの材料でも割れは発生しなかった。

4. まとめ

PWR 1次冷却材模擬水中でSUS304およびSUS316ステンレス鋼の酸素型SCC挙動について調べ、以下の知見を得た。

1. SUS304とSUS316の鋭敏化材では、溶存酸素0.1~0.2ppm以上、温度150~325 , pH5.5~7の環境下でSCC感受性を示した。なお、若干マイルドなSCC環境(溶存酸素1ppm以下、温度200 以下)下では、SUS316は304に比べ耐SCC性の良いことがわかった。
2. SUS304では、炭素含有量の多少にかかわらず、鋭敏化処理により、10kgf/mm²程度の低応力でもSCC感受性を示した。

本研究によりステンレス鋼のPWR環境でのSCC三因子(環境、応力、材料)の内、主として環境因子の温度、溶存酸素に対しSCC感受性を有する範囲を明らかにすることにより、PWRプラントのオーステナイトステンレス鋼の大まかな耐SCC性評価を行うための基礎データが取得できた。

なお、SCC試験法により若干異なる結果が生じ

ることあることから，評価の目的に応じた適正な試験法を選択して実施するのが重要である．

参考文献

- (1) J. P. Higgins : Nuclear News. 11 (1968) 37
 (2) C. F. Cheng : Reactor Technology, 13 (1970) 310
 (3) M. Fox : EPRI WS-79-174 Vol.1, No.4 (1980)
 (4) T. Kondo et al. : Nuclear Engineering and Design, 16 (1971) 205
 (5) T. Kondo et al. : Corrosion Problems in Energy Conversion and Generation, The Electrochem. Soc. Inc. (1974) p346
 (6) 安藤良夫，原子力工業，24 (1978) 11
 (7) M. J. Povich and R. E. Smith : Corrosion / 79 (1979) No. 235
 (8) 三木実 浜田邦男 他，日立評論，60 (1978) 13
 (9) 田中伸治 梅本忠宏 桑亮一，石川島播磨技報，19 (1979) 139
 (10) 小若正倫 長野博夫 他，火力原子力発電，32 (1981) 1303
 (11) W. L. Clarke and G. M. Gordon : Proc. 5 th International Congress on Metallic Corrosion, Tokyo (1974) 884
 (12) W. L. Clarke and M. J. Povich : Corrosion, 35 (1979) 569
 (13) S. S. Smialowska and G. Cragolino : Corrosion, 36 (1980) 653
 (14) 下平三郎，日本金属学会報，14 (1975) 811
 (15) M. Takano and S. Simodaira : Trans. JIM, 9 (1968) 294
 (16) D. A. Vermilyea and R. B. Diegle : Corrosion, 32 (1976) 26