

高照射 316 ステンレス鋼の応力腐食割れ

Stress Corrosion Cracking of Highly Irradiated 316 Stainless Steels

中野 守人(Morihito Nakano)* 福谷 耕司(Koji Fukuya)* 藤井 克彦(Katsuhiko Fujii)*
中島 宣雄(Nobuo Nakajima)* 古谷 元(Gen Furutani)**

要約 照射誘起応力腐食割れ(IASCC)感受性を評価するために、国内のPWRで $1 \sim 8 \times 10^{26} \text{n/m}^2$ ($E > 0.1 \text{MeV}$)まで照射された冷間加工316ステンレス鋼を用いて、機械的特性試験、粒界組成分析、溶存水素量および溶存酸素量を変化させたPWR 1次系模擬水中での低歪速度引張試験(SSRT試験)を実施した。高照射ステンレス鋼は溶存水素を含む水中および溶存酸素を含む水中では粒界型応力腐食割れ(IGSCC)に、不活性ガス中では粒界割れに対する感受性があった。IASCC感受性は溶存水素量($0 \sim 45 \text{ccH}_2/\text{kgH}_2\text{O}$)の増加と共に増加しており、また水環境でのSSRT試験後の破断面を含む部分で水素量が高かったことより、水素がIASCCに重要な役割を果たしている可能性が示唆される。機械的特性は飽和しており、粒界偏析およびIASCC感受性は照射量と共に増加していた。これは高照射領域では粒界偏析がIASCC感受性を増加させる支配的要因である可能性を示唆している。

キーワード 照射誘起応力腐食割れ(IASCC), 溶存水素, 粒界偏析, 粒界型応力腐食割れ(IGSCC)

Abstract Mechanical property tests, grain boundary (GB) composition analysis and slow strain rate test (SSRT) in simulated PWR primary water changing dissolved hydrogen (DH) and dissolved oxygen (DO) content were carried out on cold-worked (CW) 316 stainless steels which were irradiated to $1 \sim 8 \times 10^{26} \text{n/m}^2$ ($E > 0.1 \text{MeV}$) in a Japanese PWR in order to evaluate irradiation-assisted stress corrosion cracking (IASCC) susceptibility. Highly irradiated stainless steels were susceptible to intergranular stress corrosion cracking (IGSCC) in both hydrogenated water and oxygenated water and to intergranular cracking in inert gas atmosphere. IASCC susceptibility increased with increasing DH content ($0 \sim 45 \text{ccH}_2/\text{kgH}_2\text{O}$). Hydrogen content of the section containing fracture surface was higher than that of the section far from fracture surface. These results suggest that hydrogen would have an important role for IASCC. While mechanical property was saturated, GB segregation and IASCC susceptibility increased with an increase in fluence, suggesting that GB segregation would have a dominant role for an increase in IASCC susceptibility at this high fluence region.

Keywords irradiation-assisted stress corrosion cracking (IASCC), dissolved hydrogen, grain boundary segregation, intergranular stress corrosion cracking (IGSCC)

1. はじめに

我が国において初期に運転を開始した軽水炉プラントは運転年数が30年以上経過し、プラントの安全・安定運転を確保すべく、高経年化に対する様々な検討が行われており、その一つとして炉内構造物のIASCC問題がある。

すでにIASCCに関しては多くの研究やレビュー

が行われているが⁽¹⁾⁻⁽⁴⁾、主にBWRのような酸化性の水環境に関する研究である。このBWR環境でのIASCCメカニズムは、照射誘起偏析によりCrの欠乏した粒界に沿ったすべり溶解であると推定されている。また、溶存酸素量32ppmのBWR環境でのIASCCは照射量が約 $5 \times 10^{24} \text{n/m}^2$ ($E > 1 \text{MeV}$)以上で観察されている。一方、BWRで水素注入した水環境やPWRのような還元性の水環境では、IASCC

* (株)原子力安全システム研究所 技術システム研究所

** (株)原子力安全システム研究所 技術システム研究所 現 (株)日本アーム

感受性の照射量しきい値が酸化性の水環境での値に較べて約4倍以上であることが知られており、これらの環境では粒界Cr欠乏とは違うメカニズムの可能性が示唆されている⁽⁴⁾。しかし、PWR環境でのIASCCに関する系統的な研究データが少なく、PWR環境でのメカニズムについては良く理解されていない。

IASCCメカニズムの理解には、照射による材料変化である機械的特性の変化および粒界偏析や水環境がIASCCとどのように関係しているかを解明する必要がある。PWR環境に関しては、IASCC感受性の温度依存性や溶存水素量の影響については報告されているが⁽⁵⁾⁽⁶⁾、照射による機械的特性の変化および粒界偏析とIASCC感受性の相関についてはあまり研究されていない。

そこで、本研究では、PWRで $1 \sim 8 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ ($E > 0.1 \text{ MeV}$)まで照射されたステンレス鋼を用いて、機械的特性試験、粒界組成分析、SSRT試験および水素分析を行い、高照射領域での基本的特性、すなわち、照射量と機械的特性、粒界偏析およびIASCC感受性の関係を把握すると共に、IASCC感受性に対する照射による材料変化や水環境の影響を調べることを目的とした。本研究の一部はすでに古谷他⁽⁶⁾により報告されているが、それらのデータも合わせてIASCC感受性への役割について議論した。

2. 実験方法

2.1 供試材

供試材である照射ステンレス鋼は、国内のPWRの炉心に挿入されていた316ステンレス鋼製炉内計装用シンプルチューブの一部から採取したものである。シンプルチューブは冷間加工されたもので、寸法は外径7.62、肉厚1.24である。化学組成を表1に示す。

本研究で用いたシンプルチューブは9,13サイクル間、炉心に挿入されており、燃料領域での中性子

照射量はそれぞれ 5×10^{26} 、 $8 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ ($E > 0.1 \text{ MeV}$)である。照射中の推定温度は約290～320である。

なお、試料は炉心領域および炉心領域外から採取しており、炉心領域の試料の中性子照射量は $5 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ (33dpa)、 $8 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ (53dpa)、炉心領域外の試料の中性子照射量は $1 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ (7dpa)である。

2.2 機械的特性試験

照射による材料の機械的特性の変化を調べるために、大気中での引張試験とビッカース硬さ試験を実施した。引張試験は試験温度320、歪み速度約 $1.1 \times 10^{-4} \text{ /s}$ で実施した。引張試験片の形状を図1に示す。また、ビッカース硬さ試験の荷重は500g、保持時間は15秒とし、試験片はシンプルチューブを円筒状に切断したものをを用いて、断面の板厚外表面部、中央部および内表面部についてそれぞれ6箇所(60°間隔)の硬さを測定した。

2.3 粒界組成分析

照射誘起偏析による粒界組成の変化を調べるために、電界放射型透過電子顕微鏡を使用して、粒界近傍の組成をエネルギー分散型X線分析(EDX)にて調べた。シンプルチューブから加工し、薄膜化した試料を用いて、1試料につき3粒界に対して粒界とその近傍の母材を分析した。対象元素はFe, Cr, Ni, Mo, P, Siである。

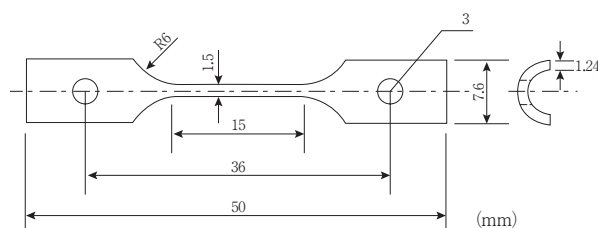


図1 引張試験片形状

表1 シンプルチューブの化学組成 (wt %)

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Fe
0.040	0.62	1.63	0.022	0.006	12.61	16.94	2.22	Bal.

2.4 SSRT 試験

IASCC 感受性を評価するために、PWR 1 次系模擬水 (500ppmB+2ppmLi) 中での SSRT 試験を試験温度 320℃、歪み速度約 6.7×10^{-8} /s で実施した。溶存水素量は 0 (0ppm)、15 (1.3ppm)、30 (2.7ppm) および 45ccH₂/kgH₂O (以下、ccH₂ と略す) (4ppm)、溶存酸素量は 0.02 および 8ppm に調整した。なお、溶存水素を含む水中の試験では溶存酸素量を 1ppb 以下に制御した。また、不活性ガス (Ar) 雰囲気での SSRT 試験を PWR 1 次系模擬水中での試験と同じ試験温度と歪み速度で実施した。試験片は引張試験片と同じ形状である。

SSRT 試験後、走査型電子顕微鏡 (SEM) による破断面観察を実施し、破断面の全面積に対する粒界割れ面積の割合 (粒界破面率:% IGSCC) で IASCC 感受性を評価した。

2.5 水素分析

IASCC に伴う材料中の水素の挙動を調べるために、PWR1 次系模擬水中で実施した SSRT 試験後の試験片について水素量を測定した。破断面を含む部分と破断面から離れたつかみ部分について実施した。

3. 結果

3.1 機械的特性試験

未照射材および照射材の引張試験結果とビッカース硬さ試験結果をそれぞれ表 2, 3 に示す。また、照射量と 0.2% 耐力、引張強さ、一様伸び、破断伸びおよびビッカース硬さの関係を図 2 に示す。0.2% 耐力、引張強さおよびビッカース硬さの増加と一様伸びおよび破断伸びの減少が観察され、0.2% 耐力は 1000MPa 程度、破断伸びは 6% 以下、ビッカース硬さは 380 程度であった。機械的特性は照射量 9×10^{25} n/m² 以上では飽和していることが確認できた。

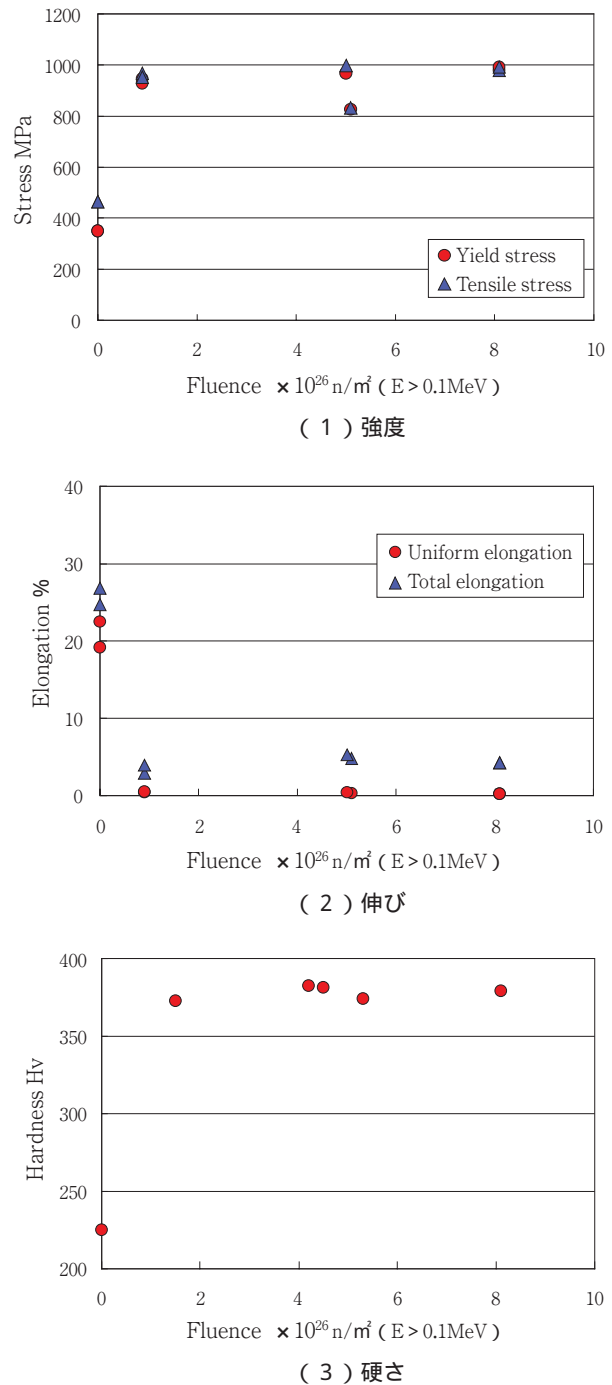


図 2 機械的特性試験結果

表 2 引張試験結果

照射量 (n/m^2)	0.2%耐力 (MPa)	引張強さ (MPa)	一様伸び (%)	破断伸び (%)
未照射材	349	465	19.1	24.7
	350	465	22.5	26.8
9×10^{25}	946	968	0.4	2.9
	928	952	0.5	3.9
5.1×10^{26}	827	832	0.3	4.8
	969	998	0.4	5.3
8.1×10^{26}	981	981	0.2	4.2
	993	993	0.2	4.2

表 3 ビッカース硬さ試験結果

照射量(n/m^2)	外表面部	中央部	内表面部	平均
未照射材	217.7	220.5	237.1	225.1
1.5×10^{26}	373.6	369.3	375.4	372.8
4.2×10^{26}	382.8	379.1	384.8	382.2
4.5×10^{26}	383.3	382.2	378.3	381.3
5.3×10^{26}	373.1	373.2	375.6	374.0
8.1×10^{26}	383.4	377.6	376.0	379.0

表 4 粒界組成分析結果 (wt %)

照射量(n/m^2)		Fe	Cr	Ni	Si	P	Mo
	未照射材	粒 界	59.90	17.99	13.00	0.84	0.23
偏析量		-1.57	-0.02	-0.63	-0.26	0.06	2.37
9×10^{25}	粒 界	63.74	14.33	19.09	1.67	0.14	1.03
	偏析量	-3.40	-4.63	8.74	1.20	-0.22	-1.69
5.4×10^{26}	粒 界	58.09	13.08	23.20	4.69	0.06	0.80
	偏析量	-9.43	-5.31	12.17	4.14	0.05	-1.58
8.1×10^{26}	粒 界	58.06	12.79	24.00	4.21	0.06	0.89
	偏析量	-9.73	-6.85	13.56	3.79	-0.07	-0.71

偏析量：粒界濃度 - 粒内濃度、正の値は濃縮、負の値は欠乏

3.2 粒界組成分析

未照射材および照射材の粒界組成と偏析量(粒界と粒内の組成の差)を表4に、照射量と偏析量の関係を図3に示す。照射によりNiおよびSiは濃縮しており、それぞれ24%、4.5%に達している。Crは欠乏しており、13%まで減少している。Moは照射前では濃縮しており、照射により欠乏している。Pの明らかな偏析は観察されなかった。310における偏析は $8 \times 10^{26} n/m^2$ まで続いていることが確認できた。

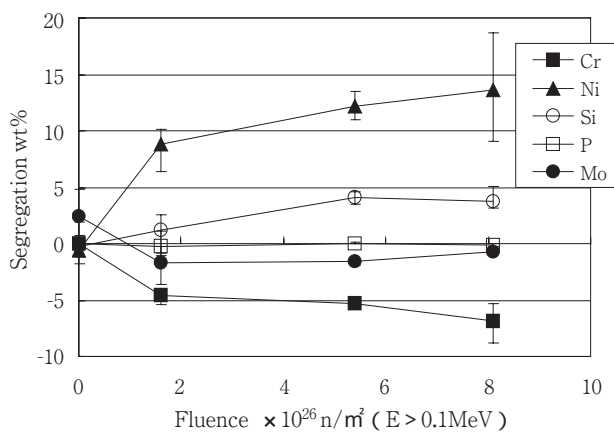


図 3 照射量と偏析量の関係

3.3 SSRT 試験

PWR 1 次系模擬水中及びアルゴンガス雰囲気中の SSRT 試験結果を表 5 に示す。破断面の代表的な SEM 写真を図 4 に示す。照射材のすべての試験片で粒界割れが観察されたが、粒内割れは観察されなかった。

溶存水素量 30ccH₂ での照射量と IASCC 感受性の関係を文献データ⁵⁾と合わせて図 5 に示す。IASCC 感受性は照射量 8×10^{26} n/m² まで連続的に増加し、粒界破面率 90 % 以上の高い感受性を示した。

溶存水素量と IASCC 感受性の関係を図 6 に示す。IASCC 感受性はすべての照射量レベルで溶存水素量と共に増加した。

図 7 は照射量 8×10^{26} n/m² での溶存水素量および溶存酸素量を変化させた場合の IASCC 感受性を

示している。IASCC 感受性は 0ccH₂ で最小であった。一方、溶存酸素を含む水中での粒界破面率は 90 % 程度と高く、高溶存水素を含む水中での値とほぼ同じであった。溶存酸素量 20ppb と 8ppm の IASCC 感受性はほぼ同じであるが、高溶存酸素での最大応力が低かったことから、感受性の溶存酸素量依存性が考えられる。高照射量での IASCC 感受性は、高溶存水素条件および溶存酸素条件ともに高いことが確認できた。

アルゴンガス雰囲気での粒界割れは照射量 5×10^{26} n/m² で発生し、照射量 8×10^{26} n/m² で粒界破面率約 13 % に達している。このことは、粒界割れ感受性が照射量と共に増加することを示している。図 4(f) で見られるように、粒界とディンプルの混在が観察されており、水環境中の試験片では見られない特徴である。

表 5 SSRT 試験結果

(a) 320 、 PWR 1 次系模擬水中

照射量 (n/m ²)	溶存水素量 (ccH ₂)	溶存酸素量 (ppm)	破断歪み (%)	最大応力 (MPa)	最大応力時歪み (%)	粒界破面率 (%)	
未照射材	0		27.1	635	26.1	0	
9×10^{25}	0		3.3	953	3.1	34	
	15		2.7	800	2.5	30	
	30		4.2	971	3.0	59	
	45		3.6	938	2.5	71	
5.3×10^{26}	0		3.9	1074	3.1	16	
	0		2.9	972	2.7	25	
	15		3.3	907	3.1	31	
	15		2.5	880	2.4	30	
	30		2.8	858	2.5	54	
	30		2.8	848	2.4	78	
	45		1.5	427	1.0	95	
8.1×10^{26}	0		3.5	762	3.1	44	
	0		3.0	951	2.5	72	
	15		3.4	979	2.9	71	
	30		4.4	966	3.9	94	
	30		2.3	876	2.1	81	
	45		2.5	898	2.1	92	
		0.02		2.8	941	2.3	91
		8		1.3	416	1.1	88

(b) 320 、 Ar ガス雰囲気中

4.7×10^{26}			5.8	1047	3.1	4
			5.9	1009	3.0	3
8.0×10^{26}			5.1	977	3.2	13
			5.8	888	3.1	3

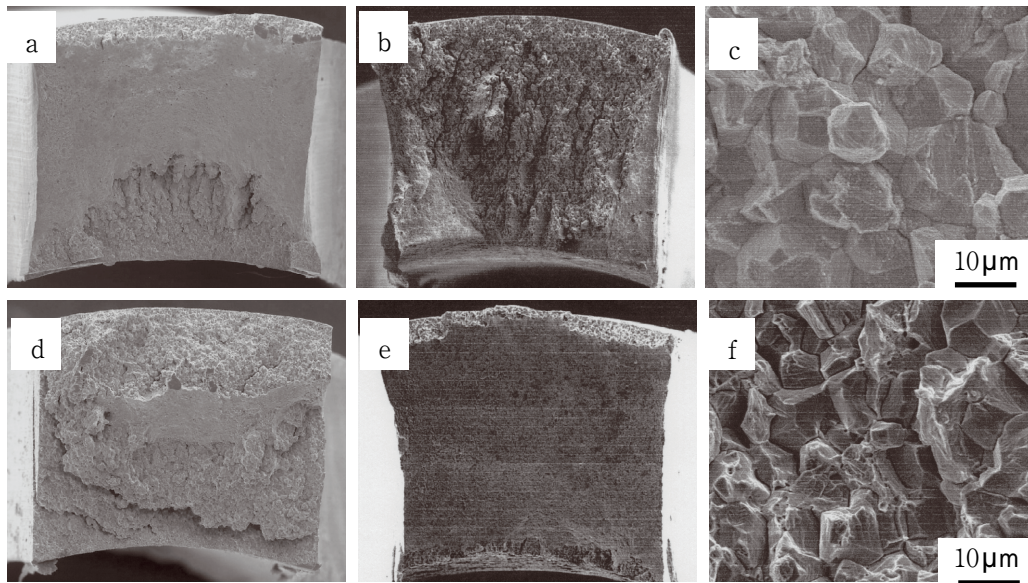


図4 破断面 SEM 写真 (a) $9 \times 10^{25} \text{ n/m}^2$, 0ccH_2 中 (b) $8 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$, 15ccH_2 中 (c) (b) の拡大写真 (d) $8 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$, 溶存酸素量 8ppm 中 (e) $8 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$, アルゴンガス中 (f) (e) の拡大写真

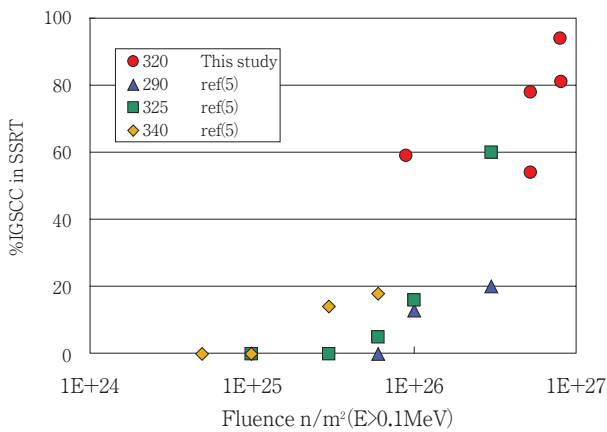


図5 照射量と粒界破面率の関係

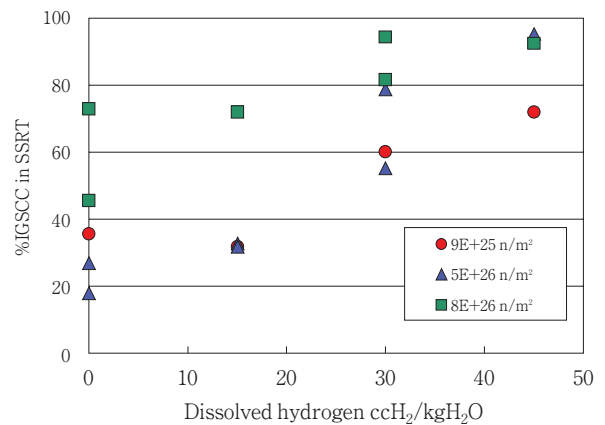


図6 溶存水素量と粒界破面率の関係

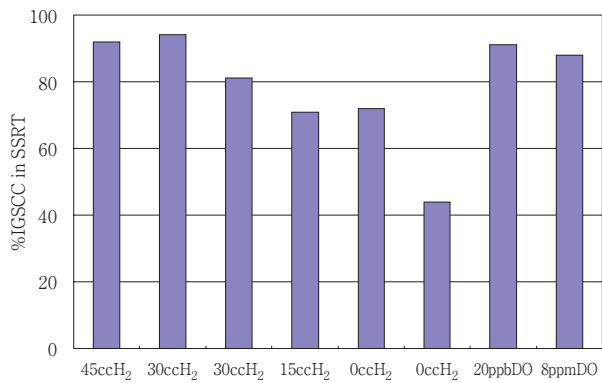


図7 水環境と粒界破面率の関係

3.4 水素分析

照射量 $8 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ の水環境で実施した SSRT 試験後の試験片中の水素量を測定した結果を図 8 に示す。すべての試験片において、破断面を含む部分の水素量が破断面から離れたつかみ部での水素量よりも相対的に高く、図 7 の IASCC 感受性の高い試験片ほど水素量も高い。これは、水素が粒界割れの破面近くに集積している可能性を示唆している。なお、本研究での測定値は、未照射ステンレス鋼を用

いた溶存水素水中の SSRT 試験にて破断面近傍の水素量が 1000appm 以上であるという報告⁽⁷⁾に較べて低い。これは、本研究では水素量測定に破断後 1 ヶ月以上を要しているため、水素が材料から放出された可能性がある。

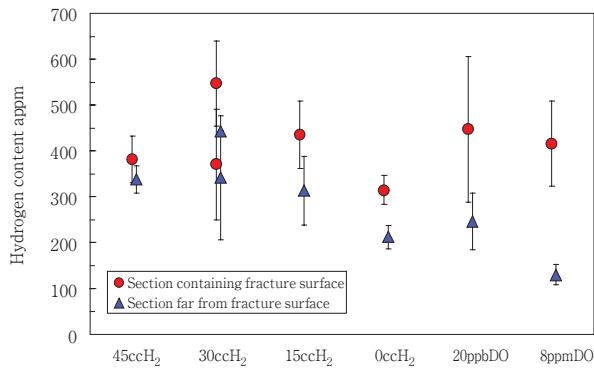


図 8 SSRT 試験後の試験片中の水素量

4. 考察

4.1 水環境の影響

本研究で得られた IASCC 感受性の溶存水素依存性や SSRT 試験後の水素分析結果から、水素が割れに重要な役割を果たしていることを示唆していると考えられる。同じ PWR 水環境で多く研究されている未照射の 600 合金の PWSCC (1 次系水中 SCC) のデータと比較すると、600 合金の PWSCC 感受性は溶存水素量約 20 ~ 30ccH₂ で最大になることが知られており、本研究での結果とは異なっている。これは、高い溶存水素量での 600 合金の PWSCC メカニズムとステンレス鋼の IASCC メカニズムが異なっていることを示唆していると考えられる。

本研究では PWR 1 次系模擬水に酸素注入した環境で高い IASCC 感受性を示した。溶存酸素量 20ppb と 8ppm の電気化学的腐食電位 (ECP) はこれまで BWR 環境条件で行われてきた IGSCC 発生の ECP と対応しており、また、本研究に用いたステンレス鋼の Cr 偏析は十分に起こっていることより、BWR 環境下と同じ粒界 Cr 欠乏領域でのアノード溶解による IASCC が発生したものと考えられる。

4.2 機械的特性および粒界組成の影響

本研究で実施した高照射領域での試験では機械的特性は飽和しており、粒界偏析および IASCC 感受性は照射量と共に増加していた。これは高照射領域での IASCC 感受性の変化が粒界偏析の変化によるものであると推定される。

本研究で得られたデータと文献データ⁽⁵⁾⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾より、溶存水素量 30ccH₂ での IASCC 感受性と機械的特性および粒界組成の関係をそれぞれ図 9, 10 に示す。

図 9 から、より高い 0.2% 耐力では高い IASCC 感受性を示しており、しきい値は約 600 ~ 700MPa と推定される。これは BWR 環境で観察されたしきい値約 500 ~ 600MPa よりも高いが⁽⁴⁾⁽⁸⁾、これは PWR 環境下での IASCC 発生の照射量しきい値が BWR 環境下よりも高いことから理解できる。

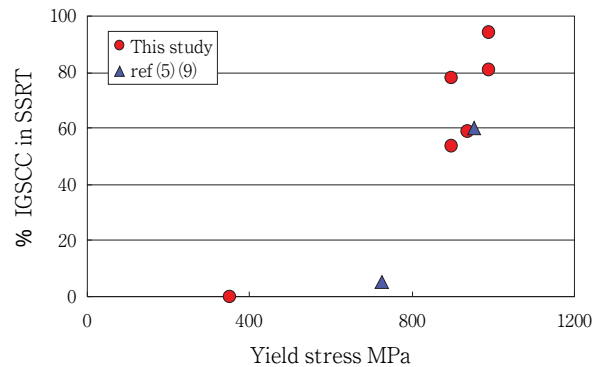
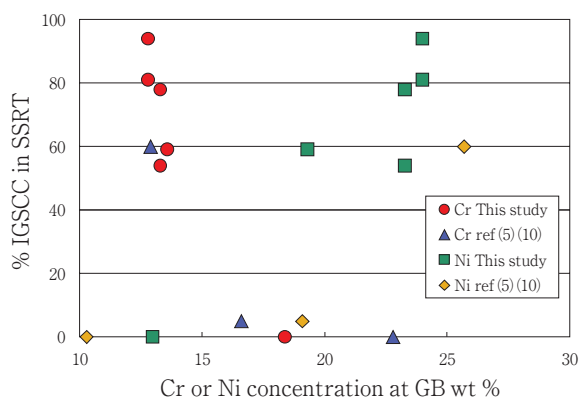
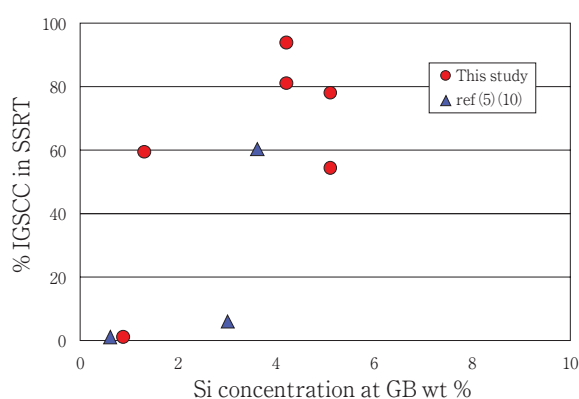


図 9 0.2% 耐力と粒界破面率の関係

図 10 から、Cr 欠乏と Ni 富化は IASCC 感受性と相関があるように見える。Si 富化については明確な IASCC 感受性に対するしきい値は見られないが、高い Si 偏析では高い感受性を示している。しかし、どの元素の偏析が IASCC 感受性に対して有害であるのか、また照射によって生じる変化である機械的特性と粒界偏析のどちらが IASCC 発生に対して支配的な要因であるのかについては、さらなる研究が必要である。



(1) Cr、Ni



(2) Si

図10 粒界組成と粒界破面率の関係

5. まとめ

照射量 $1 \sim 8 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ ($E > 0.1 \text{ MeV}$) の冷間加工 316 ステンレス鋼を用いて、機械的特性試験、粒界組成分析、SSRT 試験および水素分析を行った。得られた成果は以下のとおりである。

- (1) 高照射されたステンレス鋼は、溶存水素を含む水中および溶存酸素を含む水中で IASCC 感受性があり、高溶存水素を含む水中および溶存酸素を含む水中ではより高い IASCC 感受性を示した。
- (2) 高照射されたステンレス鋼は、アルゴンガス雰囲気中でも粒界割れ感受性を示し、照射量と共に感受性は増加した。しかし、粒界破面率は水環境での粒界破面率に較べかなり低く、破断面は粒界とディンプルが混在しており、割れメカニズムが水環境とは異なっていることを示している。
- (3) 溶存水素量 ($0 \sim 45 \text{ ccH}_2$) の増加に伴い、IASCC 感受性は増加しており、600 合金での PWSCC 感受性の溶存水素依存性とは異なっていた。
- (4) 水環境での SSRT 試験後の破断面を含む部分で水素量が高く、かつ粒界破面率の高い試験片ほど水素量が高かった。これは水素が IASCC で重要な役割を果たしていることを示唆している。
- (5) 機械的特性は飽和している。一方、粒界偏析と IASCC 感受性は照射量と共に増加した。このことより、粒界偏析が高照射量での IASCC 感受性を増加させる支配的要因である可能性を示唆している。

謝辞

本研究の試験に御協力いただきました日本核燃料開発(株)の関係者の方々に感謝の意を表します。

文献

- (1) P.Scott, J. Nucl. Mater., 211 (1994), p.101.
- (2) H.M.Chung, W.E.Ruther, J.E.Saneki, A.Hins, N.L.Zaluzec, T.F.Kassner, J. Nucl. Mater., 239 (1996), p.61.
- (3) G.S.Was, S.M.Brueemmer, J. Nucl. Mater., 216 (1994), p.326.
- (4) S.M.Brueemmer, E.P.Simonen, P.M.Scott, P.L.Andresen, G.S.Was, J.L.Nelson, J. Nucl. Mater., 274 (1999), p.299.
- (5) I.Suzuki, M.Koyama, H.Kanasaki, H.Mimaki, M.Akiyama, T.Okubo, Y.Mishima, T.R.Mager, Proc. of 5th Int. Conf. on Nuclear Engineering, vol.5 (1996), p.205.
- (6) G.Furutani, N.Nakajima, T.Konishi, M.Kodama, J. Nucl. Mater., 288 (2001) 179-186.
- (7) N.Totsuka, Z.S.Smialowska, Corrosion, 44 (1988), p.124.

- (8) K.Fukuya, S.Shima, K.Nakata, S.Kasahara, A.J.Jacobs, G.P.Wozadlo, S.Suzuki, M.Kitamura, Proc. of 6th Int. Symp. Environmental Degradation of Materials in Nuclear power Systems-Water Reactors, TMS, 1993, p.565.
- (9) 米澤利夫, 有岡孝司, 金崎 宏, 藤本浩二, 安食和英, 松岡考典, 浦田 茂, 水田 仁, 日本原子力学会誌, 42[3], 212(2000).
- (10) J.F.Williams, P.Spellward, J.Walmsley, T.R.Mager, M.Koyama, H.Mimaki, I.Suzuki, Proc. of 8th Int. Symp. Environmental Degradation of Materials in Nuclear power Systems-Water Reactors, ANS, 1997, p.725.