

# 高温水中におけるSUS316の粒界型応力腐食割れ き裂進展速度に及ぼす水化学の影響

Influence of water chemistry on IGSCC growth rate of SUS316 under high temperature water

福村 卓也 (Takuya Fukumura)\* 寺地 巧 (Takumi Terachi)\* 有岡 孝司 (Koji Arioka)\*

**要約** 冷間加工を加えた非熱鋭敏化SUS316を用いて高温水中での粒界型応力腐食割れ挙動に及ぼす環境の影響を調べた。定引張速度試験では見かけのき裂進展速度に対して溶存水素濃度、ほう酸濃度、リチウム濃度の明確な環境依存性が見られたのに対し、コンパクトテンション試験ではき裂進展速度に顕著な環境依存性が見られなかった。このことは高温水中において冷間加工を加えた非熱鋭敏化 SUS316 の応力腐食割れ挙動に関し、溶存水素 (3~45cc/kgH<sub>2</sub>O)、ほう酸 (500~3500ppm)、リチウム (0.05~10ppm) といった環境因子は、発生過程では大きく寄与するが、進展過程になると発生過程ほどの寄与を与えないと考えられる。

**キーワード** ステンレス鋼, 粒界型応力腐食割れ, き裂発生, き裂進展, 環境, 水化学, 溶存水素, ほう酸, リチウム

**Abstract** The influence of the environment on intergranular stress corrosion crack behavior was examined by performing tensile tests in high-temperature water using cold-worked non-sensitized 316 stainless steel. In the constant elongation test, the crack growth rate showed a clear environmental dependence on the concentration of dissolved hydrogen, boric acid and lithium, but no such environmental dependence was observed in the compact tension test. Regarding the influence of the environment on the intergranular stress corrosion crack behavior of non-sensitized 316 stainless steel, it is considered that the environmental factors of dissolved hydrogen (3-45 cc/kgH<sub>2</sub>O), boric acid (500-3500 ppm) and lithium (0.05-10 ppm) greatly affect the initiation process but do not significantly affect the propagation process.

**Keywords** stainless steel, IGSCC(intergranular stress corrosion cracking), crack initiation, crack propagation, environment, water chemistry, dissolved hydrogen, boric acid, lithium

## 1. 緒言

316ステンレス鋼 (SUS316) は原子力発電所1次系の主要な構成材料として配管等に広く使われている。沸騰水型原子炉 (boiling water reactor, BWR) のように微量の酸素を含む高温水と接する環境では、SUS 316製のシュラウド等で粒界型応力腐食割れ (intergranular stress corrosion cracking, IGSCC) が報告<sup>(1)</sup>されており、それに関係する研究<sup>(2)</sup>は広く行われている。一方、加圧水型原子炉 (pressurized water reactor, PWR) ではキャノピーシール溶接部や安全注入系第一隔離弁上流側といった酸素滞留部での実機不具合事例の報告はあるものの、脱気され水素が添加された1次冷却材環境では照射誘起応力腐食割れ (irradiation assisted stress corrosion cracking,

IASCC) ような特殊な事例を除き、SCC事例は報告されておらず、水素を添加した高温水環境中の研究も少ない。しかし最近、Andresenらや著者の1人である有岡等の実験により、熱鋭敏化していないSUS316が冷間加工を加えることにより、水素を含む高温水中でもIGSCC感受性を持つことが見出されている<sup>(3)-(6)</sup>。また有岡は熱鋭敏化していないSUS316が冷間加工を受けることにより水素を含む環境中で環境依存性があることも報告<sup>(7)</sup>している。

前報<sup>(8)</sup>において、溶体化処理の後、中央部に曲げにより冷間加工を加えたSUS316を用い、水素、ほう酸およびリチウム濃度を変化させて高温水中における定引張速度試験 (constant elongation rate test, CERT) により環境因子の影響を調べた結果、(1)水素はIGSCC感受性を増加、(2)ほう酸は抑制、(3)リチウム

\* (株)原子力安全システム研究所 技術システム研究所

は若干増加させる傾向があることを報告した。しかしCERTは本質的に、き裂の発生と進展を分離できず、き裂の進展速度としてはき裂発生までの時間を含んだ評価となっている。また、き裂進展速度に及ぼす応力の評価も難しい。

そこでき裂の進展に着目し、あらかじめ疲労き裂を入れたコンパクトテンション (compact tension, CT) 試験片を用い、定荷重試験によりき裂進展速度に及ぼす環境の影響を調べた。

## 2. 試験方法

### 2.1 試験片

試験に用いた材料はSUS316であり、化学組成の分析結果を表1に示す。試験材料の熱処理は1060℃で溶体化処理し、その後鋭敏化を避けるために水冷した。次に圧延により冷間加工を加え、断面を20%減少させた材料からCT試験片を製作した。材料に圧延を加えているため、冷間加工の圧延方向と荷重をかける方向には図1に示すように幾何学的に6種類のバリエーション<sup>9)</sup>(T-S, T-L, L-S, L-T, S-T, S-L)が考えられるが、実機配管での曲げ加工を考慮してT-S方位となるように試験片を製作した。その後疲労試験機により予き裂を導入した。試験片の形状を図2に示す。

表1 供試材の化学組成 (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.

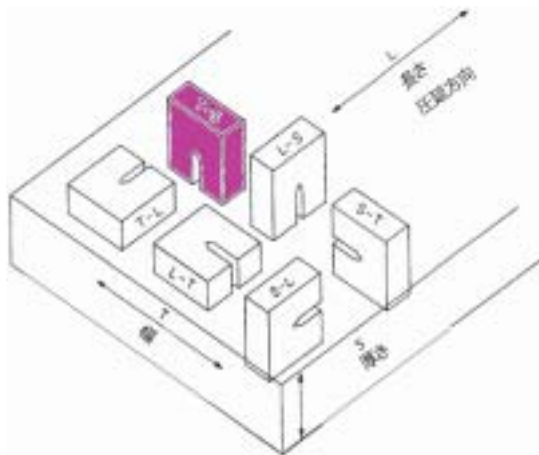


図1 ASME<sup>9)</sup>によるCT試験片方向の種類

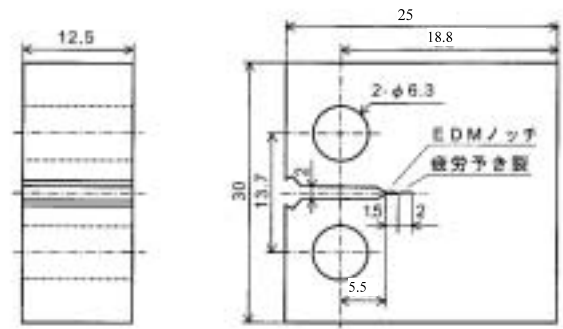


図2 CT試験片の形状

### 2.2 試験方法

試験には著者の1人である福村らが開発したイットリア安定化ジルコニア製観察窓を備えた引張腐食試験装置<sup>9)-(12)</sup>を用いた。図3に引張試験装置の概要を示す。循環式オートクレーブは Hastelloy製で、最高使用圧力160kg/cm<sup>2</sup>、最高使用温度365℃である。

試験には脱イオン処理した水にニュークリアグレードのほう酸およびリチウムを添加し、水質調整タンク内で脱気、水素ガスにて所定の試験条件に加圧したものをを用いた。

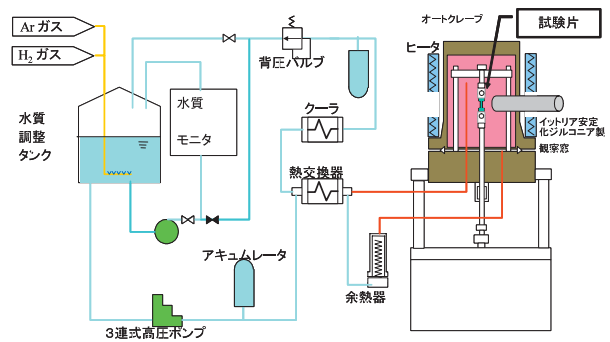


図3 引張腐食試験装置の概要

### 2.3 試験条件

試験条件を表2に示す。温度は320℃で固定とし、応力拡大係数K値は30MPa・m<sup>1/2</sup>となるように荷重をかけてその荷重を保持した。溶存水素濃度30cc/kgH<sub>2</sub>O、ほう酸濃度500ppm、リチウム濃度2ppmを基準とし、溶存水素濃度を15~45cc/kgH<sub>2</sub>O、ほう酸濃度を500~3500ppm、リチウムを0.05~10ppmの範囲でパラメータとした。

表2 試験条件

温度 (°C)	320
K 値 (MPa・m <sup>1/2</sup> )	30
溶存水素 (cc/kgH <sub>2</sub> O)	3, 15, 30, 45
ほう酸 (ppm as B)	500, 1200, 2300, 3500
リチウム (ppm)	0.05, 2, 10

## 2.4 IGSCC進展速度の評価

約700時間試験後、試験片を取り出し、疲労試験装置にて破面を開放し、走査型電子顕微鏡 (scanning electron microscope, SEM) にて破面形態を観察した。

破面形態観察にてIGSCC深さを5~6ポイント求め、その値を平均することにより、IGSCC平均深さを求め、その得られたIGSCC平均深さをを用い、次式で定義するIGSCC進展速度を求めた。

$$\text{IGSCC進展速度(mm/s)} = \frac{\text{IGSCC平均深さ(mm)}}{\text{試験時間(s)}} \quad (1)$$

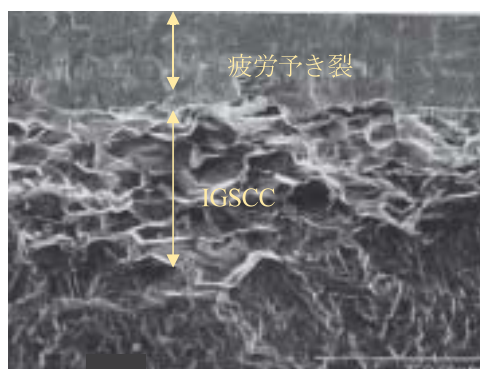
## 3. 試験結果と考察

### 3.1 破面形態

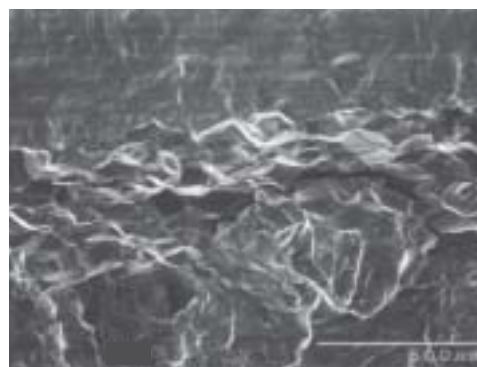
破面の1例を図4に示す。いずれのケースでも疲労予き裂先端から一様にIGSCCが進展している。破面形態には環境による顕著な差異はみられなかった。

### 3.2 IGSCC進展速度に及ぼす溶存水素の影響

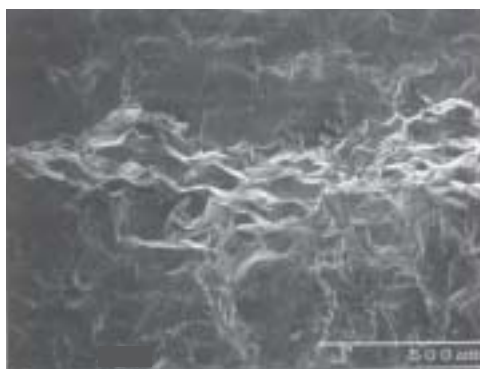
溶存水素濃度に対してIGSCC進展速度をプロットした結果を図5に示す。



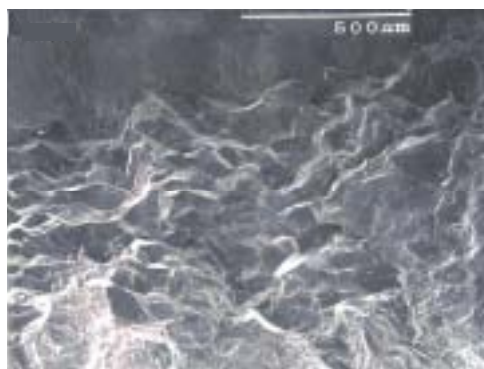
溶存水素：30cc/kgH<sub>2</sub>O  
ほう酸：1200 ppm  
リチウム：2 ppm



溶存水素：15cc/kgH<sub>2</sub>O  
ほう酸：500 ppm  
リチウム：2 ppm



溶存水素：30cc/kgH<sub>2</sub>O  
ほう酸：500 ppm  
リチウム：0.05 ppm



溶存水素：30cc/kgH<sub>2</sub>O  
ほう酸：500 ppm  
リチウム：2 ppm

図4 CT試験後のIGSCC破面

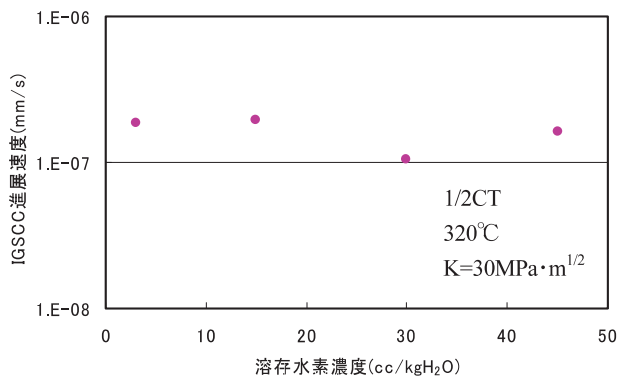


図5 IGSCC進展速度に及ぼす溶存水素の影響

溶存水素濃度 3～45 cc/kgH<sub>2</sub>O の範囲では溶存水素濃度が IGSCC 進展速度に大きな影響を及ぼしていないことが分かる。

### 3.3 IGSCC進展速度に及ぼすほう酸の影響

溶存水素濃度に対して IGSCC 進展速度をプロットした結果を図 6 に示す。

ほう酸濃度 500～3500 ppm の範囲ではほう酸濃度が IGSCC 進展速度に大きな影響を及ぼしていないことが分かる。

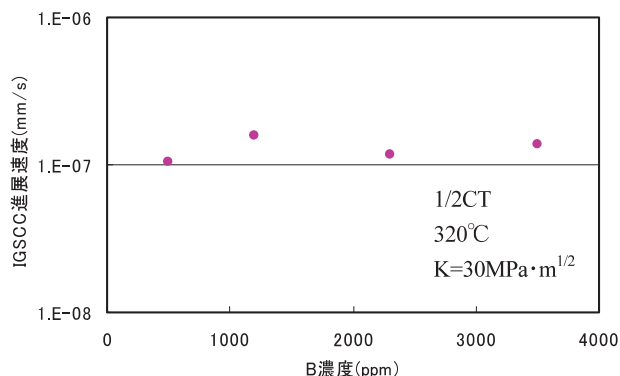


図6 IGSCC進展速度に及ぼすほう酸の影響

### 3.4 IGSCC進展速度に及ぼすリチウム濃度の影響

リチウム濃度に対して IGSCC 進展速度をプロットした結果を図 7 に示す。

リチウム濃度 0.05～10 ppm の範囲ではリチウム濃度が IGSCC 進展速度に大きな影響を及ぼしていないことが分かる。

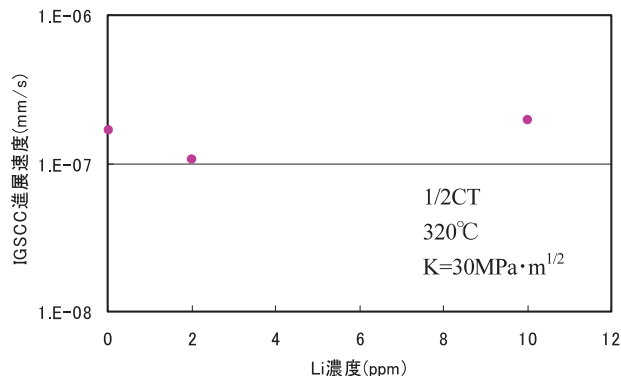


図7 IGSCC進展速度に及ぼすリチウムの影響

## 3.5 CERT 試験結果との比較

すでに報告したとおり、曲げ加工により平板試験片の中央部に冷間加工を加え、CERTにより同様の試験をした結果<sup>6)</sup>では、見かけの平均 IGSCC 進展速度に対して溶存水素は促進、ほう酸は抑制、リチウムは若干促進と明確な環境依存性が出ていた。このことの解釈のひとつとして、CT試験においては疲労予き裂が導入されており、き裂発生までの潜伏期間がないき裂進展速度そのものを評価しているのに対し、CERTではき裂発生を含んだ評価になっていることが考えられる。このことはすでに報告<sup>6)</sup>した通り、CERTで試験片表面のき裂発生時期を観察窓を介して観察した結果、リチウムはき裂の発生時期を早める結果となっていたことと整合している。

以上より、冷間加工を受けた SUS316 の IGSCC 進展速度に対し、溶存水素、ほう酸、リチウムといった環境因子は顕著な影響は及ぼさないことが分かる。一方、溶存水素、ほう酸、リチウムといった環境因子は IGSCC の発生過程に大きく寄与していると考えられる。

このことはすでに発生してしまっている IGSCC に対して、水質変更は寿命評価上の影響は小さいと考えられる。一方、寿命の大部分を占めると考えられるき裂の発生過程は水質の変更によりその発生を抑制し、補修頻度の低減につながる可能性がある。

## 4. 結言

本研究では、水素を添加した高温水中における冷間加工を受けた非鋭敏化 SUS316 の IGSCC 進展速度に及ぼす溶存水素、ほう酸、リチウムといった水質の影響を調べた結果、次のような知見を得た。

- (1) 3～45 cc/kgH<sub>2</sub>O の範囲で IGSCC 進展速度に及

ばす溶存水素の影響は少ない。

- (2) 500~3500ppmの範囲でIGSCC C進展速度に及ぼすほう酸の影響は少ない。
- (3) 0.05~10ppmの範囲でIGSCC C進展速度に及ぼすリチウムの影響は少ない。
- (4) IGSCCは疲労予き裂先端から一様に発生しており、環境による顕著な差異は見られない。

このことと、以前行ったCERT試験の結果と比較することにより、溶存水素、ほう酸、リチウムといった環境因子はIGSCCの発生過程に大きく寄与していると考えられる。

また、原子力発電所の寿命の大部分を占めるき裂の発生過程を抑制することにより、水化学がプラントの保全に役立つものと考えられる。

## 謝辞

本研究の遂行にあたり関電プラント(株)の村上公治氏、辻井克美氏、平尾充司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) 東京電力ホームページ, "福島第二原子力発電所3号機のシュラウドのひびについて", <http://www.tepco.co.jp/fukushima2-np/2fnews/ne08-1-j.html>.
- (2) 鈴木俊一, 「BWR炉心シュラウドおよび再循環系配管のSCC損傷評価について」, 日本金属学会秋期大会講演概要, p.590(2003)
- (3) P. L. Andresen, T. M. Angeliu, W. R. Catlin, L. M. Young and R. M. Horn, "Effect of Deformation on SCC of Unsensitized Stainless Steel," Corrosion 2000, Paper No.203(2000).
- (4) 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.1228(2001).
- (5) P. 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(2002).
- (6) 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).
- (7) 有岡孝司, PWR 1次系環境での非鋭敏化SUS316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).
- (8) 福村卓也, 寺地巧, 有岡孝司, 高温水中におけるSUS316のIGSCC感受性に及ぼす温度と水質の影響, INSS Journal, Vol.11, p.143(2004).
- (9) ASME, "Standard Test Method for Plane-Strain Fracture Toughness of Metallic Materials," Designation E 399(1997).
- (10) T. Fukumura, N. Nakajima, N. Totsuka, "Development of an Autoclave with Zirconia Windows for in-situ Observation of Sample Surface under the Primary Water Conditions of Pressurized Water Reactors," Journal of Nuclear Science and Technology, 39[3], p.276(2002).
- (11) T. Fukumura, N. Nakajima, N. Totsuka, Proc. of International Symposium on Mechanism of Material Degradation and Non-Destructive Evaluation in Light Water Reactors, p.417, INSS(2002).
- (12) 福村卓也, 加圧水型原子炉の1次冷却材環境下で材料表面の直接観察が可能なジルコニア結晶製観察窓付きオートクレーブの開発, INSS Journal, Vol.9, P.234(2002).