

分析論文 

高温純水中における低炭素ステンレス鋼のSCCの発生と進展

- Stress corrosion cracking of L-grade stainless steel in high temperature water -

東京電力株式会社 技術開発研究所 材料技術グループ ・ 高守 謙郎
Kenro TAKAMORI東京電力株式会社 技術開発研究所 材料技術グループ ・ 鈴木 俊一
Shunichi SUZUKI東京電力株式会社 技術開発研究所 材料技術グループ ・ 熊谷 克彦
Katsuhiko KUMAGAI

L-grade stainless steels such as 316NG, SUS316L and SUS304L are used for the BWR reactor internals and re-circulation pipes. The L-grade stainless steels are known as typical SCC resistant materials because they are hardly thermally sensitized in usual welding process due to its lower carbon contents. However SCC of the L-grade material components were recently reported. This paper summarizes the recent knowledge and reports about the SCC behavior of L-grade stainless steels and its mitigation and improvement methods in BWR primary water condition.

KeyWords : SCC, Stress Corrosion Cracking, BWR, Stainless Steel, L-grade, Surface Residual Stress

1. はじめに

1970年代中頃に、沸騰水型原子力発電所（以下、BWR：Boiling Water Reactor）においてSUS304ステンレス鋼製の原子炉再循環系配管の溶接熱影響部に応力腐食割れ（以下、SCC：Stress Corrosion Cracking）が多数経験された。このとき、SUS304ステンレス鋼は鋭敏化温度領域での時効（たとえば溶接施工による入熱）や加工（塑性変形）が組合わさることにより、溶存酸素を含む高温純水環境におけるSCC感受性が上昇することが解明された^{[1][2]}。以後、熱鋭敏化対策として溶接入熱の管理が行われるとともに、低炭素ステンレス鋼がSCC対策材として適用されてきた。しかしながら最近、低炭素ステンレス鋼（SUS304L、原子力用316（以下、316NG及びSUS316L）製の炉心シュラウドや再循環系配管にSCCが確認された。本稿では、これら低炭素ステンレス鋼のSCC発生・進展ならびに予防保全対策に関するこれまでの知見を整理し、今後の課題と取り組みを述べる。

2. SCCの発生に関する知見

熱鋭敏化によるSCC感受性の上昇は、溶接入熱による

時効によって溶融境界近傍の母材中の結晶粒界にクロム炭化物が析出し、この過程においてCr欠乏層が形成され、粒界の耐食性が劣化することによると考えられている。低炭素ステンレス鋼（炭素量0.03%以下）では炭素の含有量が低いため、炭化物の析出による熱鋭敏化が抑制されており、SUS304と比較してSCC発生感受性は著しく改善されていると評価されてきた。しかしながら近年では、低炭素ステンレス鋼であっても冷間加工によりSCC発生感受性が認められるとの報告がある。

2-1) 耐SCC試験結果

①SUS304とSUS316LのSCC発生感受性の違い

図-1に溶存酸素濃度8ppmの高温水環境下における溶接継ぎ手付き配管のSCC試験結果を示す^[3]。SUS304と比較してSUS316LのSCCの発生裕度は7倍から50倍以上あり、良好な耐SCC性を示す。

②SCC発生試験結果

図-2に隙間付き単軸定荷重試験SCC試験結果（負荷荷重3.5Sm、腐食電位250~280mV_{SHE}、620℃×24時間鋭敏化処理）を示す^[4]。SUS316Lでは7000時間までSCCが発生せず、高い耐SCC性を示す。なお、本試験片は表面研磨仕上げされており、表面圧縮応力の形成がSCC感受性を低下する可能性を示唆している。

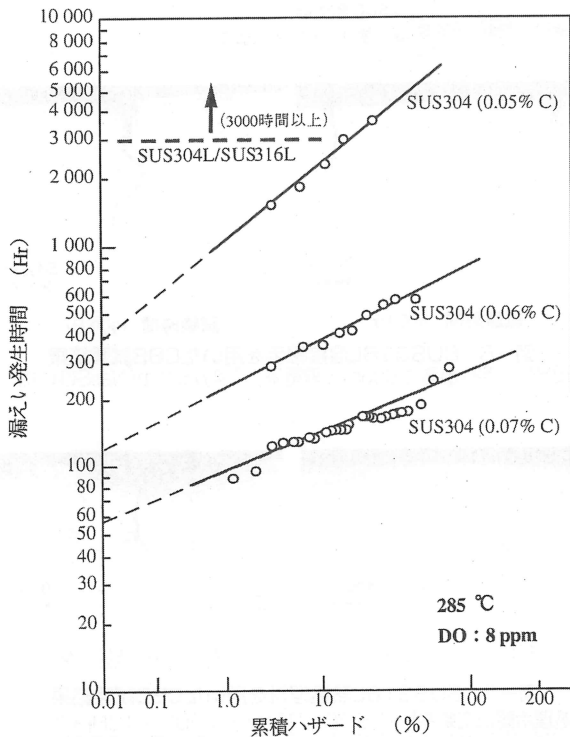


図-1 配管を試験体としたSCC試験における漏洩発生時間の比較

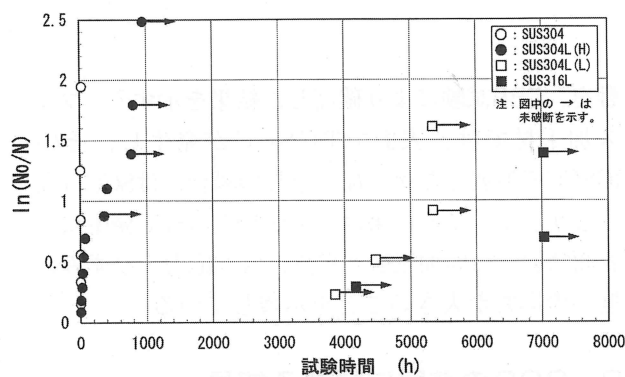


図-2 隙間付き単荷重試験における破断時間の比較
(試験温度: 288°C、溶存酸素濃度: 8ppm)

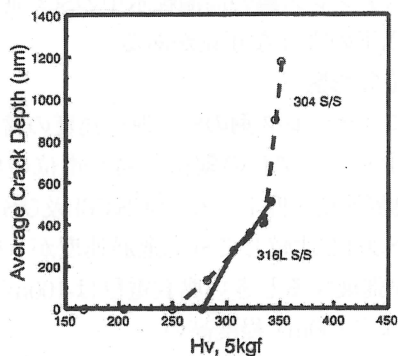


図-3 硬さとSCC発生(き裂深さ)の関係
(CBB試験結果(1%ひずみ): 288°C、溶存酸素濃度: 8ppm)

③冷間加工材のSCC試験結果

図-3に溶体化処理材に冷間加工を導入したステンレス鋼のCBB試験結果を示す^[5]。SUS316Lでは、ビッカース硬さが約300HV以上で粒内型応力腐食割れ(以下、TGSCC: Transgranular Stress Corrosion Cracking)感受性が上昇する。

2-2) 熱処理と加工の組織への影響

実機の溶接施工においては、溶接部は溶接熱による時効と同時に、冷却時に熱収縮による冷間加工(塑性変形)が生じる。図-4には冷間加工度と熱処理温度及び時間をパラメータとした10%シュウ酸エッチングによる粒界腐食試験結果を示す^[6]。また、冷間加工と熱処理の複合による粒界偏析への影響は図-5の通りで以下のような特徴がある^[6]。

・700°C×10時間の鋭敏化熱処理(時効熱処理)を施しても、粒界における析出物やCrの欠乏層は生成されない。

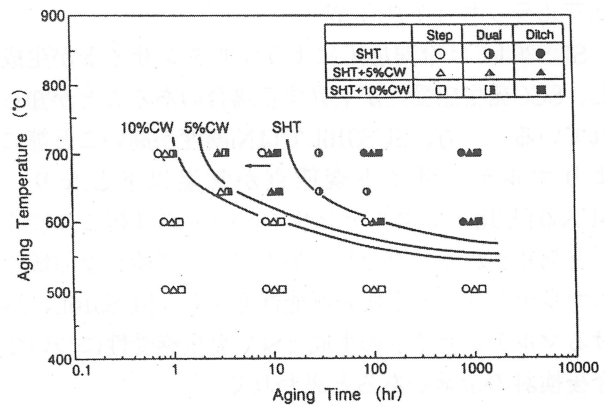


図-4 10%シュウ酸エッチングによる時間-温度-鋭敏化線図

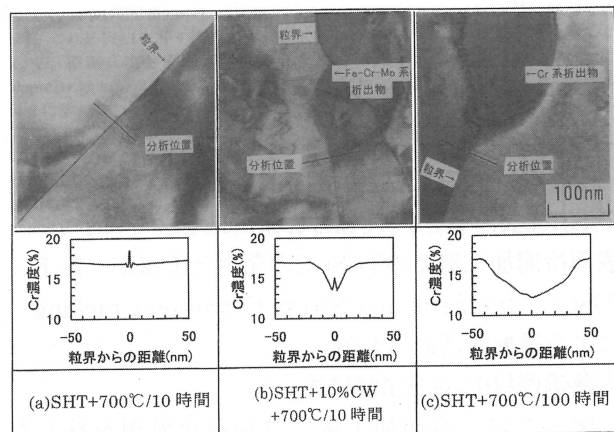


図-5 粒界析出物とCr濃度プロファイル

- ・10%冷間加工を行った後、700℃×10時間の熱鋭敏化処理を施すと、粒界においてLaves相 (Fe-Cr-Mo) の析出が認められ、狭帯域のW-shapeタイプのCr欠乏層が生成される。但し、粒界でのCr濃度低下量は大きくない。
- ・700℃×100時間の強鋭敏化処理により粒界でのCr炭化物の析出が認められ、粒界上にCr欠乏層が生成される。

これらの試験結果から、冷間加工と熱処理との複合効果により狭帯域のW-shapeタイプのCr欠乏層が生成すると鋭敏化が促進されやすくなることが示唆されている。

2-3) その他の金属組織に関する知見

①不純物の偏析

一般に、粒界にPやSが偏析した場合には粒界耐食性の低下が認められることが知られている。高温水中におけるSCC発生原因にもこれらの不純物が寄与しているとの説もあるが、試験データが十分ではなく今後の課題である。

②マルテンサイトの生成

SUS304では冷間加工によりマルテンサイトが生成し、SCC発生感受性が上昇する場合のあることが知られている。一方、SUS316LではNi濃度が高いこと等によりマルテンサイト変態点が常温以下となり、SUS304と比べてマルテンサイトの生成は起こりにくいと判断される。ただし、加工によって微小な領域でのマルテンサイト生成の可能性もあり、SUS316Lにおけるマルテンサイトの生成とSCC発生感受性について今後検討の余地があると思われる。

2-4) 表面機械加工のSCC発生への影響

実機施工時に付与される表面加工の影響については、グラインダ加工や機械加工(フライス)により、SCC発生感受性が上昇することが知られている。

①溶接材のCBB試験結果

グラインダ加工により表面に冷間加工層を付与したSUS316L製溶接継手のCBB試験結果を図-6に示す^[7]。表面冷間加工層でのTGSCCの発生とIGSCC(以下、IGSCC: Intergranular Stress Corrosion Cracking)による進展が認められる。

②熱処理材のCBB試験結果

・図-7に、冷間加工後、熱鋭敏化処理を施したSUS316LのSCC感受性に及ぼす表面フライス加工の影響

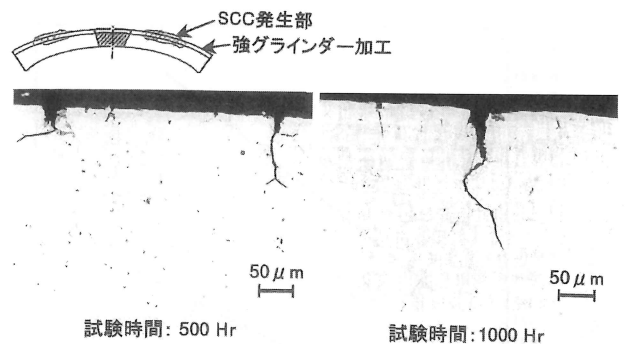


図-6 SUS316L溶接継手を用いたCBB試験結果 (288℃、溶存酸素: 8ppm、導電率: 1.4μS/cm(Na₂SO₄添加))

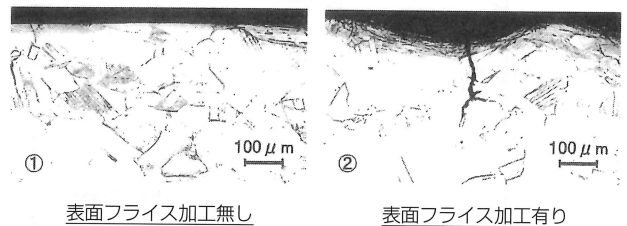


図-7 SUS316L熱処理材を用いたCBB試験結果
【熱処理冷間加工条件】1060℃×30min+700℃×10Hr+冷間加工10%+650℃×2Hr+(表面フライス加工有/無)+500℃×24H
【CBB試験条件】288℃、溶存酸素: 20ppm、導電率: 0.1-0.2μS/cm

影響を、CBB試験により確認した結果を示す^[7]。フライス加工材では、表面でTGSCCが発生し、その後IGSCCで進展したが、加工なしの場合にはSCCは発生しなかった。この結果は、SUS316LのSCC発生には、表面状態(冷間加工層の有無、残留応力・ひずみの有無)の影響が大きいことを示唆している。

3. SCCの進展に関する知見

3-1) SCC進展速度

低炭素ステンレス鋼の高温純水中のSCC進展速度については以下のような知見がある。

①腐食電位の影響

図-8にステンレス鋼のSCC進展速度の腐食電位依存性を示す^[8]。いずれの鋼種も腐食電位の低下に伴い、き裂進展速度が低下する。SUS316L及びSUS316NGでは、SUS304と比較してSCC進展速度が1桁程度遅く、SCCが進展するしきい腐食電位は-100mV_{SHE}程度とSUS304より100mV程度高い。

②K値(応力拡大係数)の影響

SCC進展速度はK値に依存し、K値の低下に伴って

進展速度が低下する。また、通常炉水環境（以下、NWC：Normal Water Chemistry）と比較して環境改善した水素注入環境（以下、HWC：Hydrogen Water Chemistry）においては、SUS316LもSUS304と同様にSCC進展速度は低下する。K値依存性は水質環境別にデータが整備されており、現在、日本機械学会発電用原子力設備規格維持規格にSCC進展速度評価線図として反映されている。（図-9、10）^[9]

3-2) SCC破面の特徴

SUS316Lの腐食疲労破面及びSCC破面を図-11に示す^[8]。

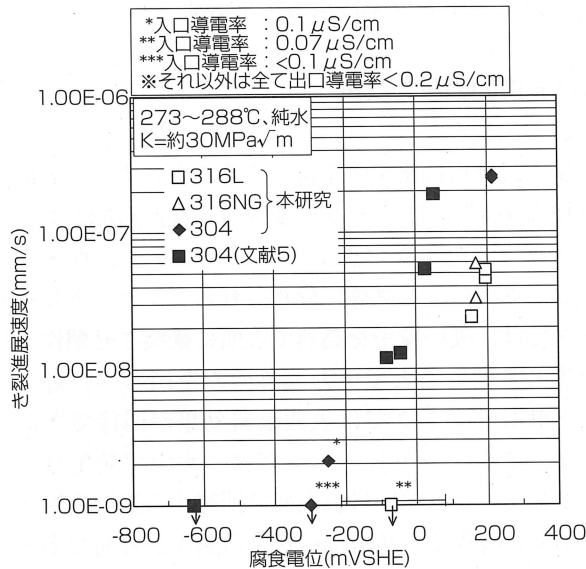


図-8 SCC進展速度と腐食電位の関係

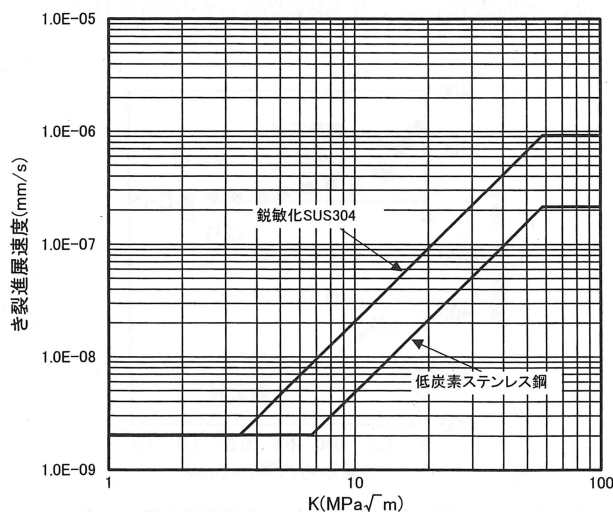


図-9 通常炉水環境中のSCC進展データ

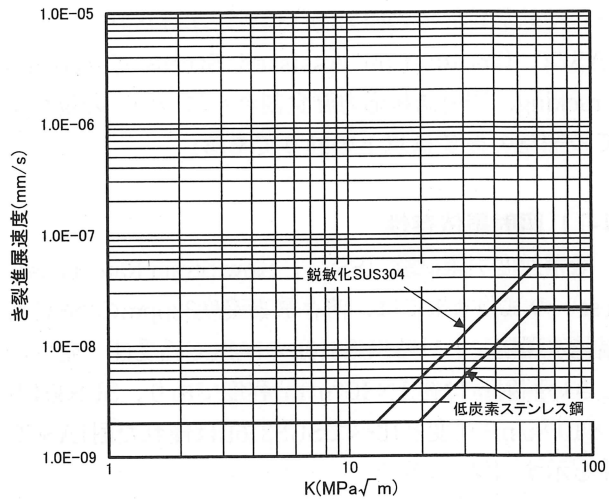


図-10 水素注入環境中のSCC進展データ

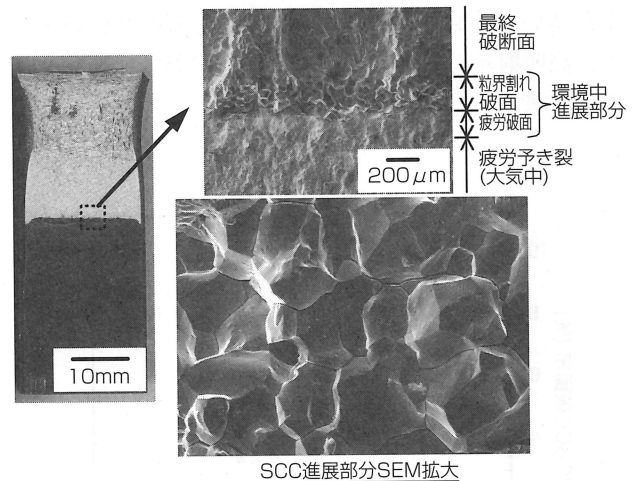


図-11 316L破面観察結果(1TCT試験片)

腐食疲労破面の特徴は応力状態によって変化するが、粒内破面となるものが典型的でストライエーションやストライエーション状模様を伴うこともある。腐食の効果が大きくなると粒界ファセットが認められる場合がある。一方、SCC破面ではロックキャンディ状の粒界割れを呈する。

4. IASCCに関する知見

一定量以上の中性子照射によりSCC感受性が上昇することが知られている。このようなSCCをIASCC (Irradiation Assisted Stress Corrosion Cracking, 照射誘起応力腐食割れ) と呼ぶ。IASCCの感受性上昇要因では、中性子照射による照射硬化（及び延性の低

下) や結晶粒界での照射誘起偏析が挙げられている。IASCC (Irradiation Assisted Stress Corrosion Cracking、照射誘起応力腐食割れ) についての現在までの知見の概要は以下の通りである。

4-1) 照射量依存性

低歪速度引張試験 (SSRT、Slow Strain Rate Tensile test) の試験結果では、溶存酸素濃度32ppmの288℃高温純水環境におけるSUS316LのIASCC感受性 (発生) しきい照射量は約 $1 \times 10^{25} \text{ n/m}^2$ 程度であり、SUS304の $5 \times 10^{24} \text{ n/m}^2$ 程度と比べてSUS316Lは優れた耐IASCC性を示す (図-12) [10]。

応力条件が実機条件により近い定荷重条件においては、 $2 \times 10^{25} \text{ n/m}^2$ 程度が発生しきい照射量となる。発生しきい応力値は約350MPaと設計応力の3倍以上あり、高照射量及び高応力がなければIASCCは発生しにくいと考えられている (図-13) [11]。

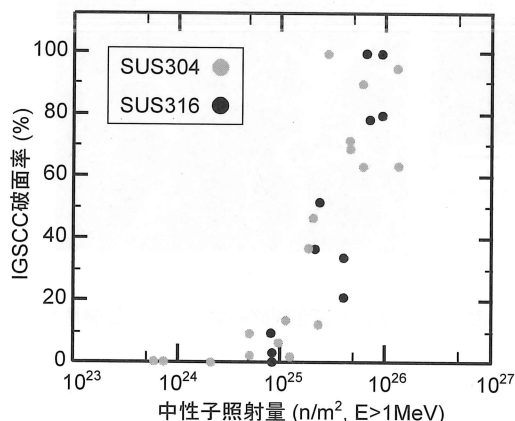


図-12 IASCC感受性の中性子照射量依存性 (SSRT)

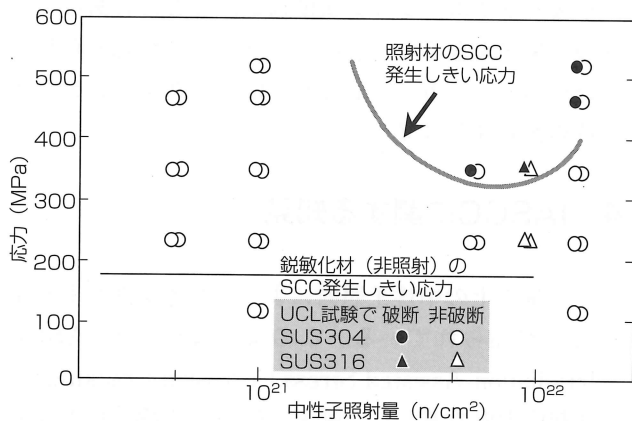


図-13 IASCC感受性の中性子照射量及び応力依存性(定荷重試験)

なお、IASCCに対する環境改善効果 (水素注入) については、 $1 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ 程度の照射量まで環境改善効果があることが報告されている。

5. SCCの予防保全技術

SCCは、(i)引張応力の存在、(ii)SCC感受性を有する材料、(iii)SCCを生じうる腐食環境、の3因子が全て重畳した場合に発生する。予防保全としては、1因子を十分に改善することで一応の対策となるが、2つ以上の因子を改善することにより、SCCの発生・進展をより効果的に抑制することが可能であると考えられる。以下に予防保全技術の例を示す。

5-1) 応力因子の改善

①ピーニング

施工対象面に衝撃圧を付与することにより、表面層を圧縮残留応力とする。衝撃圧の付与方法により、ショットピーニング、レーザーピーニング、ウォータージェットピーニング等に分類される。ショットピーニングでは、硬い粒子を高速で表面に衝突させ塑性変形を生じさせることで応力改善のみを図るのに対し、レーザーピーニングでは表面改質効果が期待できる。ウォータージェットピーニングは、水中で発生させたキャビテーションが材料表面で消滅する際の衝撃波を利用する技術で、狭隘部に対する適用が容易であるという特徴を有する。

レーザーピーニングによるSUS316L材の表面残留応力の改善の様子を図-14に示す [12]。レーザーピーニング施工材では、表面近傍に高い圧縮残留応力が付加される。

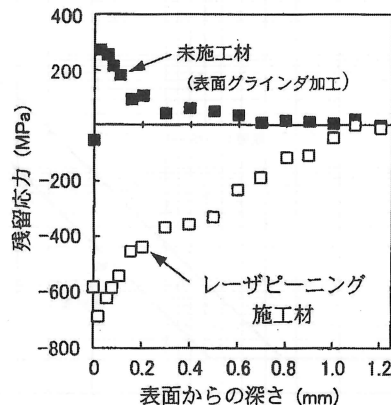


図-14 レーザーピーニングによる表面残留応力の改善 (冷間加工20%のSUS304)

②表面研磨

引張残留応力が負荷された材料をエメリー紙等で研磨することで、ごく表面の残留応力を圧縮側に転換させ、SCC発生の抑制を図る。図-15に各種表面加工材のCBB試験結果を示す^[13]。研磨による表面の残留応力改善がSCC抑制に有効であることがわかる。

③ I H S I

配管の内表面側を水冷した状態で溶接部を外側から高周波加熱し、内面の残留応力を圧縮に転換する。

オーステナイト系ステンレス鋼では、材料の熱鋭敏化を避けるために、最高到達温度を500℃程度以下に抑えることが望ましい。このため、入熱量が限られるが、図-16に示すように12Bサイズの厚肉配管においても大幅な応力改善が可能であり、軸方向、周方向と

も圧縮応力とすることができる^[14]。IHSIは欠陥の存在する部位への適用も可能である。

5-2) 環境因子の改善

①水素注入

原子炉水に給水系から水素を注入し、溶存酸素や過酸化水素等の酸化性成分との再結合を促進して腐食電位の低下を図る。水素注入量の増大により副次効果として、主蒸気線量率が上昇する。水素注入はSCC発生を抑制するだけでなく、存在するき裂の進展速度を低下する効果がある。図-17に水素注入量と腐食電位・主蒸気線量の関係の測定例を示す^[15]。水素注入による腐食電位低下によりき裂進展速度が低下する。

②貴金属処理

施工対象面をPt、Pd等の貴金属で表面処理することにより、比較的少ない水素注入量で腐食電位を低減できる。貴金属錯体の薬液を炉水に注入する手法（貴金属注入）、貴金属を含む材料を施工対象面へ溶射する（貴金属コーティング手法）等がある。

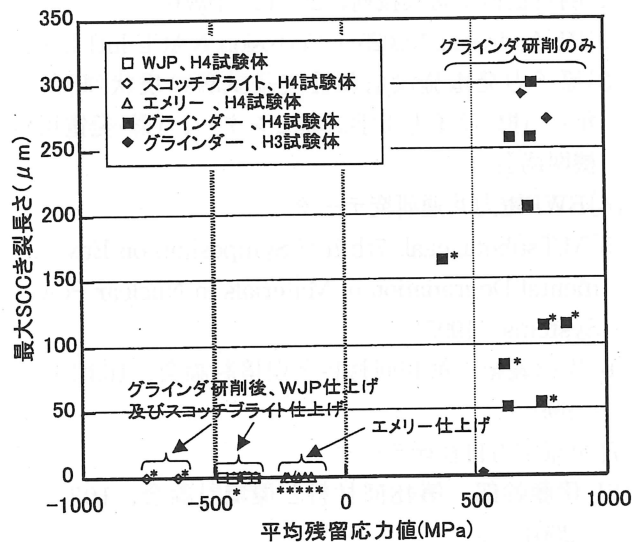


図-15 表面研磨やピーニングによる表面残留応力の改善とSCC抑制効果

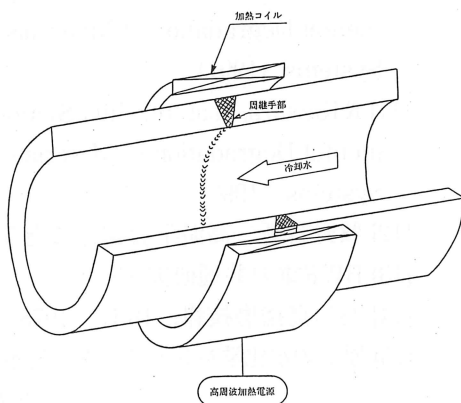
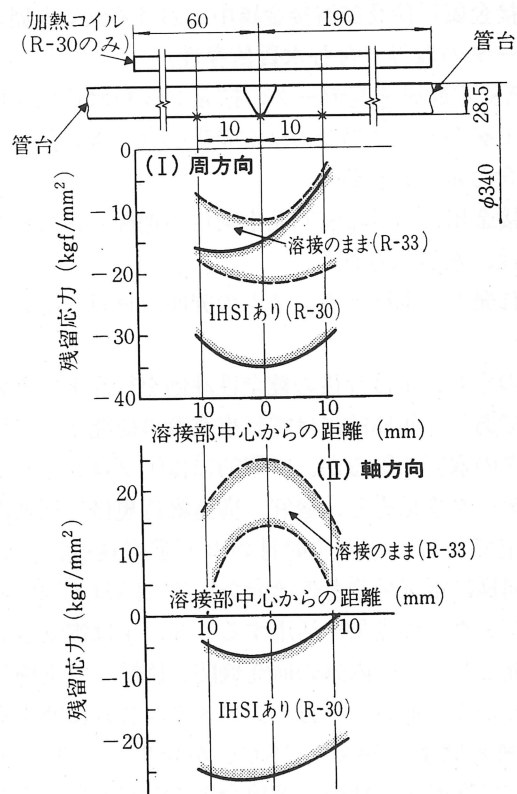


図-16 IHSIの原理と厚肉配管での確認試験結果例



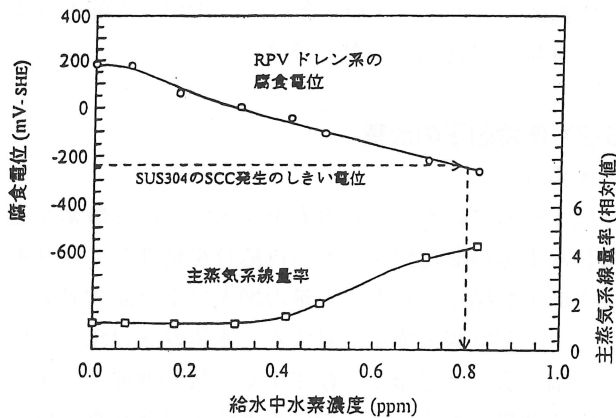


図-17 給水水素濃度と原子炉系のSUS304の腐食電位

6. 今後の課題と取り組み

これまで述べてきた低炭素ステンレス鋼のSCCに関する知見やその他多くの報告ならびに実機BWRで発生したSCCの調査及び評価から、健全性評価を行う上で拡充すべきデータや、現状で明確に把握されていない事象などの今後取り組むべき研究課題が以下のように挙げられる。

- ①溶接金属近傍及び溶接金属中におけるSCC進展速度データの取得 (含む水質依存性)
- ② IASCC進展速度データの拡充 (含む水質依存性)
- ③加工層があった場合のSCC発生応力しきい値の把握 (含む水質依存性)
- ④溶接金属におけるSCC発生条件の把握 (含む材質依存性、水質依存性)
- ⑤割れ発生・進展メカニズムの究明 (材料・応力・水質)

このうち、①は今後の健全性評価を行う上で重要な項目であり、短期的には電気事業者の研究として早期データの取得を図るが、中期的には国プロジェクトとしてデータを拡充し、適宜、構造維持規格へ反映される予定である。②の照射材のSCC進展速度についても、同様に電気事業者の研究ならびにIASCCに関する国プロジェクトの成果を活用する。③、④は電気事業者の研究として、国内外の研究機関と協働して実施しているところである。一方、⑤のメカニズムに関する課題 (例えば加工層でTGSCCが発生し、その後、IGSCCで進展する理由、溶接金属でSCCが生じる理由等) は、大学・研究機関や他産業界等の知見を活用し

て実施する必要がある。現在 (社) 腐食防食協会の腐食センターにて研究会を発足して新規メカニズム研究を開始している。

また、SCCを想定した検査頻度をより合理的に設定するためには、き裂進展に加えて確率的な事象である発生事象を勘案した手法を確立する必要がある。大学・研究機関・学協会等との協働により、新たに得られる知見を活用することも検討されている。

以上のように、今後は産学官との共同研究を推進するとともに、国内のみならず海外研究機関との協働化を図ることにより、質的に高いデータの早期取得、データの公開、並びに、規格・基準への適宜反映を行う方針である。

参考文献

- [1] 明石正恒：防食技術、29,142 (1980)
- [2] P.L.Andresen, No.02511, Corrosion, NACE Int'l (2002)
- [3] 原子力発電施設信頼性実証試験の現状 (昭和59年)、(財)原子力工学試験センター、(財)発電用熱機関協会
- [4] BWR電力共通研究データ
- [5] M.Tsubota, et.al., 7th Int'l Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems (1995)
- [6] 片山義紀：第46回材料と環境討論会、163-166、(1999)
- [7] 東京電力自社研データ
- [8] 伊藤幹郎、第48回材料と環境討論会、103-106 (2001)
- [9] BWR炉内構造物点検評価ガイドライン、(社)火力原子力発電技術協会、平成13年
- [10] M.Kodama, et.al., 5th Int'l Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems (1991)
- [11] R.Katsura, et.al., 6th Int'l Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems (1993)
- [12] 牧野吉延 高温学会誌 27巻5号 (2001)
- [13] BWR電力共通研究データ
- [14] 石川島播磨技報、18-1、(1978)
- [15] 原子炉水化学ハンドブック、日本原子力学会 (2000) (平成16年6月1日)