## 高温水中でのSUS 316の粒界型応力腐食割れに及ぼす 粒界すべりの関与と粒界炭化物析出の影響

### Influence of Grain Boundary Sliding and Carbide Precipitation on IGSCC Susceptibility of SUS 316 under Hydrogenated High Temperature Water

有岡 孝司 (Koji Arioka)\* 金島 慶在 (Yoshiari Kaneshima)+ 山田 卓陽 (Takuyou Yamada)\*

要約 高温水中で強い冷間加工を与えたSUS316を用いてSSRT試験を行った結果,粒界型応力腐 食割れ (IGSCC)破面が観察された.さらに試験片表面のIGSCC発生部を詳細に観察した結果, き裂起点部で粒界すべりの発生が確認された.またIGSCC感受性は単調なアレニウス型の温度依 存性を示していることから,き裂の発生・進展が何らかの熱活性化過程によって律速されている ことを表している.そこで,その温度依存性を決定する律速反応を考察するため,IGSCCと粒界 すべり各々の温度依存性を測定しその結果を比較し考察した.粒界すべりの温度依存性は,水中 で発生する金属の腐食反応の影響を排除するため,大気中でのクリープ試験を行い検討した. 450℃~525℃の試験の結果,破壊には粒界すべりが関与していることが確認され,活性化エネル ギーとしてIGSCCのそれ (90.4KJ/mol) に近い値 (110.4KJ/mol) が得られた.さらに鋭敏化熱 処理により,粒界に炭化物を析出させた場合のIGSCC,および粒界すべり各々の感受性におよぼ す影響を実験的に調べた結果,粒界炭化物析出はPWR1次系模擬環境でのIGSCC,および大気中 での粒界すべりの双方に対して感受性を抑制する結果が得られ,IGSCCの発生と進展過程に粒界 すべりが関与していることが示唆された.得られた実験結果および観察結果からIGSCCの感受性 に関する所見を取りまとめた.

キーワード SUS316, IGSCC, 粒界すべり, 溶存水素, ほう酸

Abstract IGSCC was recognized on cold deformed SUS316 by SSRT testing under hydrogenated high temperature water. Also, detailed SEM observation showed grain boundary sliding occurred at crack initiation site after SSRT testing. And the susceptibility showed simple Arrhenius type temperature dependence, and measured activation energy was 90.4KJ/mol. It suggests that some thermal activated process influenced the IGSCC initiation and propagation process. So to study the rate limiting process on the IGSCC behaviors, temperature dependences of grain boundary sliding and IGSCC were measured in separately. Grain boundary sliding behaviors were examined by creep tests in high temperature air to avoid the effect of electro-chemical reactions. And, the effect of grain boundary sliding was recognized also in air especially lower than 525  $^{\circ}$ C, and similar simple Arrhenius type temperature dependence was estimated(110.4KJ/mol). Then, the effect of carbide precipitation on grain boundary sliding in air and IGSCC susceptibility under simurated PWR primary water were examined, and similar effect to suppress these susceptibilities was confirmed. These results showed that the grain boundary sliding plays a significant role on IGSCC initiation and propagation process. Based on the results of test and detailed observation, hypothesis of IGSCC initiation and propagation are proposed, and discussed about the influenced factors on this IGSCC process.

Keywords SUS316, IGSCC, grain boundary sliding, dissolved hydrogen, boric acid

## 1. 研究の背景と目的

PWR1次系におけるステンレス鋼の実機での不具 合事例の報告はキャノピーシール溶接部<sup>(1)</sup>,および 安全注入系第一隔離弁の上流側<sup>(2)</sup>などの酸素滞留部 での事例報告はあるものの,脱気され水素の添加さ れたRCS (Reactor Coolant Systems) 条件での粒界 応力腐食割れ (Inter-Granular Stress Corrosion Cracking: IGSCC) 発生事例はほとんどない. その ためPWRとBWRでのステンレス鋼のIGSCCによる不 具合発生頻度の差の原因を理解するため,多くの研 究が行われ,その主たる環境要因の差は両炉型にお

<sup>\* (</sup>株)原子力安全システム研究所 技術システム研究所

<sup>+ (</sup>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)

ける冷却水中の酸素濃度の差に起因する材料の電位 の差によることが実験的に確認されている<sup>(3)~(10)</sup>. さらにその検証として実機での電位測定が行われ PWRのRCS環境中のステンレス鋼の電位はBWRでの それに比べ低い値を示しIGSCC発生の臨界電位に比 ベー分に低いことが確認され報告されている<sup>(11)</sup>.そ の結果として、PWR環境でのオーステナイト系ステ ンレス鋼のIGSCC研究は酸素滞留域を模擬した研究 が主体となり<sup>(8) (9) (12)</sup>,脱気され水素が添加されてい るRCS条件での系統的な研究はほとんど報告されて いないのが実態である.しかし、PWRの1次系環境 模擬条件下で照射のない条件でも強い冷間加工と高 応力とが重畳すると低歪速度試験(Slow Strain Rate Technique:SSRT) で鋭敏化していないSUS316にお いてIGSCC感受性がみられたことを報告している<sup>(13)(14)</sup>. さらにその感受性は温度,水素濃度,ほう酸濃度お よびLi濃度などの環境の影響を受けること、また得 られた水素濃度依存性は照射材のそれと類似した傾 向を示すなどの実験結果を報告している<sup>(13)(14)</sup>.また BWRの水素注入を模擬した環境(288℃純水,水素濃 度:18cc/kg) でも, Andresenらは冷間加工した SUS316が材料が鋭敏化していない条件でIGSCC感受 性を示すことを報告<sup>(15)(16)</sup>している.これらの実験結 果は従来報告されていたIGSCCの臨界電位の存在を 根本的に否定するものであり,科学的にも工学的に も極めて重要な結果であるが、現状そのメカニズム についての明確な考察報告例はない.

そこで,臨界電位を下回る水素を添加した高温水 環境での非鋭敏化ステンレス鋼のIGSCC発生起点部 の詳細観察の結果, 粒界すべりの兆候が観察され, その発生に粒界すべりの関与が認められたことから. IGSCCのメカニズム研究の一環として粒界すべりの 影響を検討した.水素を添加した高温水中での IGSCC感受性が酸素を含む高温水中での温度依存性 と全く異なり、単調な温度依存性を示すことに着目 し、IGSCCの発生および進展におよぼす粒界すべり の影響を,大気中での粒界すべりの温度依存性およ び,材料因子(粒界炭化物析出)の影響を比較検討 することによりIGSCC発生・進展への粒界すべりの 役割を考察した. さらに得られた実験および観察結 果をもとにその発生・進展メカニズムに関する仮説 を取り纏め、PWR1次系模擬環境でのIGSCC感受性 および粒界すべりの加速因子と抑制因子として考え られる因子を具体的に考察した.

## 2. 実験方法

### 2.1 試験材料

試験材料はSUS316であり、化学組成の分析結果は 0.049C, 17.1Cr, 2.1Mo, 12.0Ni, 1.5Mn, 0.45Si, 0.027P. 0.005S (wt%) である. 材料の熱処理は 1150℃で 10 min溶体化処理後鋭敏化を避けるために 水冷した.一方IGSCC感受性および粒界すべりにお よぼす炭化物析出の影響を検討するため一部の試験 材料は、溶体化処理後真空中で650℃×48hの鋭敏化 熱処理を行い粒界に十分な炭化物を析出させた材料 を用いてPWR一次系模擬環境水中SSRT試験および大 気中でのクリープ試験を実施した. 試験材料は SUS316であり、化学組成の分析結果は0.049C, 17.1Cr, 2.1Mo, 12.0Ni, 1.5Mn, 0.45Si, 0.027P, 0.005S (wt%) である. 材料の熱処理は1150℃で 10 min溶体化処理後鋭敏化を避けるために水冷した. 一 方IGSCC感受性および粒界すべりにおよぼす炭化物 析出の影響を検討するため一部の試験材料は, 溶体 化処理後真空中で650℃×48hの鋭敏化熱処理を行い 粒界に十分な炭化物を析出させた材料を用いてPWR 一次系模擬水中SSRT試験および大気中でのクリープ 試験を実施した.

#### 2.2 高温水中でのIGSCC試験

試験は再循環ループを有するSSRT試験装置を用い て実施した.試験片は平板の引っ張り試験片であり, 試験片の平行部長さは20mm,幅4mm,および厚さ 2mmである.また試験片中央部で金具を用いて冷間 変形させ予歪を付与した試験片を用いて試験に供し た<sup>(17)(18)</sup>.

試験片の表面状態を均一に保つため,予歪を与え る前の段階で試験部は1200-grit SiC 紙で研磨した. 引っ張り速度は試験期間中一定に管理し,360℃での 試験( $0.6\mu$  m/min(~ $5 \times 10^{-7}$ /sec))を除いて0.12 (m/min(~ $1 \times 10^{-7}$ /sec)で実施した.SSRT試験後 走査型電子顕微鏡観察(SEM観察)により破壊形態 およびIGSCC深さを測定した.IGSCC感受性はSEM 観察結果を用いて次式で定義する平均IGSCC進展速 度を求め評価した.

平均IGSCC進展速度(mm/sec)

= IGSCC平均深さ (mm)/ 破断時間 (sec) (1)試験した環境条件はPWR1 次系模擬環境として

(H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> (2300ppm as B) +LiOH(2 ppm as Li) +DH<sub>2</sub> (30cc/kgH<sub>2</sub>O)), H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> (500ppm as B)+LiOH(2 ppm as Li) +DH<sub>2</sub> (30cc/kgH<sub>2</sub>O), (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> (3500ppm as B) +LiOH(2 ppm as Li) +DH<sub>2</sub> (30cc/kgH<sub>2</sub>O)) とした.室温における試験溶液の電気伝導度は約22  $\mu$ S/cmであった.試験液中の水素濃度は調整タンク の圧力および混合ガス濃度で調整し,試験装置入り 口濃度は(株)東亜電波製の水素計を用い連続的に監 視した.またIGSCC感受性の温度依存性は320,330, 340および360℃で検討した.

## 2.3 大気中および高温水中でのクリープ 試験

粒界すべりにおよぼす温度と粒界炭化物析出の影 響を検討するため、水中では金属の溶解などの電気 化学反応の影響があるため、その影響のない大気中 で定荷重式のクリープ試験を行った. 試験片には平 板の引っ張り試験片を用い、平行部長さは20mm、幅 4mmおよび厚さ2mmである. 試験温度は450, 500, 525、550および575℃であり、引っ張り応力は 343MPaである. 試験中の最小クリープ速度の測定は 試験片の肩と肩の間の長さ変化をダイヤルゲージで モニターし,破断した試験片については試験中のク リープ変形および破壊におよぼす粒界すべりの関与 を調べるため破断面のSEM観察を行った。また高Ni 合金でのクリープ速度がArガス中に比べ水素添加の 高温水中で加速されるという報告結果<sup>(19)</sup>があること から、SUS316のクリープ速度の環境依存性の有無を 確認するため360℃のPWR1次系模擬環境(H3BO3  $(500 \text{ ppm as B}) + \text{LiOH} (2 \text{ ppm as Li}) + \text{DH}_2 (30)$ cc/kg H2O)) で定荷重試験を実施し大気中でのクリ ープ速度との比較を行った.この試験の引っ張り応 力は230, 285および358MPaである.

#### 2.4 粒界組成分析

溶体化処理材と鋭敏化処理したSUS316の粒界での 炭化物析出状態と粒界近傍での元素濃度分布を測定 するために粒界組成分析を実施した.分析に用いた 薄膜の作成は-50℃の5%過塩素酸+メタノール溶 液中で25-55Vの電解条件でツインジェット電解研磨 法で作成した.観察および分析はEDS装置を有する FEG-TEM(日立HF3000)を用い加速電圧300kVで行 った.得られた結果を用いて,PWR1次系模擬環境 でのIGSCC感受性に対する粒界性状の影響を整理した.さらにその粒界組成依存性を酸素を含む高温ほう酸水中でのそれ<sup>(20)</sup>と比較した.

### 試験結果と考察

## 3.1 高温水中でのIGSCC感受性の温度依 存性

PWR1次系模擬環境(H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>(2300ppm as B) + LiOH(2ppm as Li) +DH<sub>2</sub>(30 cc/kg H<sub>2</sub>O)),(H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> (500ppm as B) +LiOH(2ppm as Li) +DH<sub>2</sub>(30 cc/kgH<sub>2</sub>O)) で320から360℃の温度範囲で溶体化 SUS316のIGSCC感受性に及ぼす温度の影響を検討し た.観察されたき裂は図1に示すように,予歪を付 与した冷間加工面底部より発生し,起点は主として IGSCCで始まり貫粒型SCC(TransGranular Stress Corrosion Cracking:TGSCC)へと変化し,最終的に 延性的に破壊している.

また,破面観察から得られるもう一つの特徴とし て,スピネルタイプの溶解析出物が破面表面に線上 に析出しているのが観察される.この観察結果はあ たかも破面上で金属の溶解が発生する事によりき裂 が進展し,その過飽和溶解分がき裂先端の破面表面 に試験環境で熱力学的に安定なスピネルタイプの化 合物を形成し,その時点のき裂先端部に線上に析出 したものとも解釈される.この観察結果は,溶存水 素を含む低電位でのIGSCC発生・進展メカニズムに もき裂先端での金属の溶解が何らかの形で関与して いることを示唆している.

そこで(1)式で定義したIGSCC感受性の温度依存性 を各々のほう酸濃度条件で整理した.結果を図2に 示す.



図1 溶体化SUS316のSSRT試験後の破面観察結果(320℃, 500ppmB-2 ppmLi-30cc/kgH2)



図2 溶体化SUS316のIGSCC感受性の温度,ほう酸 濃度依存性

得られた結果は、すべての温度条件で高濃度ほう 酸濃度条件の方がIGSCC感受性が低くなる傾向を示 しており明確なほう酸のIGSCC感受性抑制効果が認 められる.また何れのほう酸濃度条件でも類似の単 調なアレニウス型の温度依存性を示し、実験結果か ら計算した活性化エネルギーは90.4 KJ/molであった. この単調な温度依存性は図3に示す酸素を含むほう 酸水中でのIGSCC感受性の温度依存性とは明らかに 異なる傾向を示す.<sup>(4)(12)(21)~(25)</sup>この単調なアレニ ウス型の温度依存性は水素注入したBWR条件を模擬 した高温純水中でのAndresenら<sup>(15)(16)</sup>の報告結果と類 似したものであり、酸素を含む場合と水素添加の条 件で発生するIGSCCの温度依存性の差は両者の律速 反応が異なることを示している.





さらに水素が添加されている条件での温度依存性 から、ほう酸添加の有無に拘わらずIGSCCの発生・ 進展に大きく影響を与えている律速反応は類似の反 応であると推定される.この律速反応が何であるか は今後の詳細な検討を要するが、考えられる反応と しては材料側の要因としては粒界すべりが考えられ、 また環境側の影響因子としてはき裂先端での溶解、 および破壊面である結晶粒界への水素・酸素の拡散 または吸着などの反応が考えられる.現実的にはこ れらの因子が複合的に関与してIGSCCの感受性を決 定しているものと考えられる.

# 3.2 IGSCCの感受性に及ぼす粒界すべりの影響

高Ni合金では、1991年にWas ら<sup>(26)</sup>が高純度Ni-Cr-Fe合金を360℃のアルゴンと水素の混合ガス中で SSRT試験を実施した結果、粒界すべりの兆候が観察 されたことに端を発し、ミシガン大学のWasら<sup>(27)~(32)</sup> により種々実験が現在も継続して行われている.し かしPWR1次系模擬環境でのステンレス鋼のIGSCC に関連して粒界すべりを検討した報告例は現在のと ころない.そこでPWR1次系模擬環境でのステンレ ス鋼のIGSCC発生メカニズムを考察することを目的 に、前節で述べた材料側の影響因子の一つとして考 えられる粒界すべりの関与を検討するためまずPWR 1次系模擬環境中でのSSRT試験後のIGSCC起点部に ついて詳細なSEM観察を行った.観察結果の一例を 図4に示す.

図に示すようにIGSCCの起点部である材料表面で, 引っ張り方向に平行に直線的に存在していたスクラ ッチが粒界でずれている部分が観察され, IGSCCの 起点部の少なくとも一部で粒界すべりの発生が観察 される. さらに図4に示されるように, 粒界すべり が観察される結晶粒界上にキャビティタイプの一種 のボイドが観察される場合がある. さらにIGSCC発 生部を表面からレーザ顕微鏡でき裂が発生している 粒界間での高さ変化を測定した結果,図5に示すよ うに1-2μmの高低差が観察されこの測定からも IGSCC起点部での粒界すべりの発生が確認された.

一般的に粒界すべり(クリープ現象)は工学的に は500℃以上の高温で問題となる現象と認識されてお り、事実SUS316について報告されているクリープの 実験結果<sup>(33)</sup>も500℃以下の温度条件での実験報告例は 無いのが実情である.しかし上記の観察結果は、材 料に強い冷間加工および過大な応力が付与されるこ とにより、PWR1次系の高温側に相当する320℃程度 の温度でも粒界すべりが発生していることを示して いる、高温水中で粒界すべりが発生すると、すべり 部では耐食性皮膜の無い金属新生面が高温水環境に さらされる事になりその部分での腐食が急激に発生 する. その結果IGSCC発生の起点となる粒界での腐 食孔を形成する形で粒界すべりがIGSCCの発生原因 となる可能性は十分に考えられる.図4に示した IGSCC起点部での粒界すべりの兆候は上記のような メカニズムでIGSCCの発生に粒界すべりが大きな役 割を果たしている可能性を示唆しているものと考え られる.



図4 溶体化SUS316のIGSCC起点部で観察される粒界すべり(320℃, 500ppmB-2 ppmLi-30cc/kgH2)



図5 溶体化SUS316のIGSCC起点部のレーザ顕微鏡観察結果 (320℃, 500ppmB-2ppmLi-30cc/kgH2)

## 3.3 粒界すべりの温度依存性

前記のとおりPWR1次系模擬環境中でのSUS316 のIGSCCの感受性への粒界すべりの関与が示唆され る.そこでIGSCCの温度依存性として得られた活性 化エネルギー(90.4KJ/mol)の物理的意味の考察の 一環として粒界すべりの温度依存性を実験的に求め, その活性化エネルギーをPWR1次系模擬環境での IGSCC感受性のそれと比較し検討した.また耐 IGSCC材料開発のヒントに繋げることを目的に粒界 すべりを抑制する材料因子の一つとして粒界での炭 化物析出を取り上げ,溶体化材に加え熱処理材 (650℃×48h)について粒界すべり挙動の比較検討を 実施した.図6に各条件で得られた最小クリープ速 度の温度依存性を示す.

図より理解されるように温度依存性は約525℃で変 化しており、575℃から525℃の温度範囲での活性化 エネルギーは218.0KJ/molであり、525℃から450℃の 範囲では110.4KJ/molの値が得られている.この値は 依然としてPWR一次系模擬環境でのIGSCC感受性の 温度依存性(90.4KJ/mol)に比べ高く、今後より PWR1次系環境温度に近い条件での測定が必要であ るが両者の値は類似の反応によって律速されている 可能性もある.また認められた活性化エネルギーの 変化は525℃前後でクリープ速度を決定している律速 反応が変化していることを示している. 一般に高温 での最小クリープ速度を律速する反応は、材料の主 要構成元素の格子拡散であることが知られている. その意味では高温側で得られた値(218.5KI/mol)は試 験材料に近い組成であるFe-Cr-Ni-Mo-C合金中のCrの 格子拡散の活性化エネルギー<sup>(34)</sup> (243.0KI/mol).およ びSUS304に類似した組成であるFe-Cr-Ni-C合金中の Fe<sup>(35)</sup>およびCr<sup>(36)</sup>の格子拡散の活性化エネルギー (279.5KI/mol. 255.2KI/mol)とは、両者の測定温度 域(格子拡散速度は600℃以上での測定結果)の差を 考慮すると比較的近い値を示している.ことから. この温度域でのクリープ速度は材料中の主要構成元 素の格子拡散によって律速されているものと推定さ れる.一方低温側での活性化エネルギーが高温側の 約1/2に低下している測定結果は低温側での律速



反応が格子拡散から, 粒界拡散などの高速拡散など の反応が影響し始めていることを示唆している。純 金属での測定結果では粒界拡散は格子拡散にくらべ 早くかつ活性化エネルギーも格子拡散のそれに比べ 約1/2になることが知られているが、同時に粒界 での性状(粒界での不純物、炭化物析出など)によ り大きく影響を受けることも知られている. そのた め,実用合金での粒界拡散の測定は不純物の影響も 考慮した系統的なデータは十分ではない. その結果 として類似組成の材料中での報告値もかなり変動し ており、Fe-Cr-Ni-Mo-C合金中のCrの粒界拡散の活性 化エネルギーとしては191.0KJ/mol<sup>(34)</sup>が,またFe-Cr-Ni-C合金中のCrの粒界拡散の活性化エネルギーに至  $\neg \tau l \ddagger 114.0^{(35)}, 175.7^{(36)}, 188.3^{(36)}, 192.5 \text{KJ/mol}^{(36)}$ と本研究のクリープ試験の低温側で観察された活性 化エネルギー(110.4KI/mol)に近い値からむしろ高 温側で得られた値(218.5KJ/mol)に近い値まで研究 者および試験材により大きく変化している. このよ うな現状で低温側の最小クリープ速度を決定してい る律速反応を粒界拡散と断定することは出来ないが, 何らかの高速拡散が低温側でのクリープ変形に関与 していることは間違いない. さらに上記律速反応の 温度域での変化を異なる観点から考察することを目

的に,破断した材料の破面のSEM観察を行い破壊に およぼす粒界すべりの関与およびその温度変化を検 討した.破面観察結果を図7に示す.

破断面には一部粒界破面が確認され大気中での粒 界すべりの発生が確認された.またその粒界破面率 は低温側で大きくなる傾向を示しており、低温側の クリープ変形には粒界すべりの影響が顕著になるこ とを示している. またその粒界破面率は同一温度で の試験結果を比較すると粒界炭化物を析出させた鋭 敏化材の方が小さくなる傾向を示しており、 粒界炭 化物析出が粒界すべりを抑制する効果があることを 示している.この実験結果は炭化物を粒界に析出さ せることで, 粒界拡散の抑制, あるいは粒界結合力 の 強化な どの 効果により PWR1 次系環境での IGSCC 感受性が抑制される可能性を示している。さらに粒 界すべりにおよぼす環境の影響については、今後同 一温度での大気中クリープ試験による直接的な比較 が必要であるが,図5に示す現時点での結果からは 水素を含むPWR1次系環境での最小クリープ速度は 大気中での測定結果の高温からの外挿線より高い値 が予測されており、環境による加速があるものと推 定される.



図7 大気中クリープ試験後の破面観察結果









図8 SSRT試験後の破面形態と粒界組成分析結果

## 3.4 高温水中でのIGSCC感受性におよぼ す粒界炭化物析出の影響

前節に記したクリープ試験の結果, 粒界炭化物を 析出させることにより粒界すべりが抑制される効果 を示す結果が得られた. PWR1次系模擬環境での IGSCC感受性に粒界すべりが関与しているのであれ ば, 粒界炭化物析出が粒界すべりを抑制するという この大気中でのクリープ試験結果から、PWR1次系 模擬環境でのIGSCC感受性は粒界炭化物を析出させ た鋭敏化材の方が優れた挙動を示すことが想定され る.そこでこの炭化物析出のIGSCC感受性抑制効果 を実験的に確認することを目的にPWR1次系模擬環 境を模擬した条件(H3BO3 (500 ppm as B) + LiOH (2 ppm as Li) + DH2 (30 cc/kg H2O)) で粒界炭化 物析出の無い溶体化SUS316と粒界炭化物を析出させ た鋭敏化SUS316のIGSCC感受性を比較検討した.そ れぞれの材料の粒界性状に関してのFE-TEM観察お よびEDS分析結果およびSSRT試験後の破面形態に関 してのSEM観察結果を図8に示す.

また得られた結果を用いてIGSCC感受性を粒界組 成((Cr+Mo) 濃度)の関数として,別途実施した酸 素を含むほう酸水中でのIGSCC試験結果<sup>(24)</sup>と同じグ ラフに整理したものを図9に示す.



酸素を含むほう酸水中でのステンレス鋼のIGSCC 感受性は粒界での(Cr+Mo)濃度が低下すると加速 される結果となっており,酸素を含むBWR環境での 傾向と一致する.それに対して水素が含まれるPWR 1次系模擬環境での結果は全く異なる傾向を示し, 粒界での(Cr+Mo)濃度が低くても,粒界炭化物が 析出しているとIGSCC感受性は酸素雰囲気と逆に抑 制される傾向を示している.さらに,メカニズム的 にはこの結果は前節に記した粒界すべりが粒界炭化 物の析出によって抑制されるという実験結果と一致 しており,水素を含み水中での耐食性が抑制されて いると考えられるPWR一次系環境でのIGSCCの感受 性には粒界すべりが関与していることを示唆する裏 付けデータの一つと考えられる.

## 3.5 高温水中でのIGSCC感受性に対する 仮説

前節までに記載したようにSUS316は強い冷間加工 を加えた条件でSSRT試験を行うと、PWR1次系模擬 環境でIGSCC感受性が見られ、またその感受性は環 境(温度、ほう酸、水素)の影響をうけること、さ らに粒界炭化物析出など材料因子の影響も受けるこ とが示された.さらにSSRT試験後のIGSCC起点部の 一部に粒界すべりが観察された.またPWR1次系模 擬環境でのIGSCC感受性におよぼす影響因子の内、 温度依存性および粒界炭化物析出の効果に関しては 別途実施した大気中での粒界すべりの挙動とに共通 する相関性が認められたことから、IGSCC感受性に 粒界すべりが関与している可能性が示された.以上 の結果をもとに水素を含むPWR1次系模擬環境での IGSCC感受性がみられた理由について模式的に示し たものを図10に示す。

この内粒界すべりの発生に対しては、その発生を 加速する因子としては①粒界での歪みの集中を加速 しすべりを誘発する引っ張り応力②粒界へ欠陥(転 位,空孔など)を移動させ、粒界すべりを誘発させ る温度などの拡散加速因子③粒界へ移動する可能性 の高い粒内に蓄積された欠陥(冷間加工で導入され た転位,照射により導入された格子欠陥)などが考 えられる.この内②の因子に関連して深井ら<sup>(37)~(39)</sup> は金属内に水素が溶解する際に空孔が導入される可 能性を示しており、今後の詳細な実験的検討が必要 であるが、水素が吸収されることにより金属内の拡 散が加速され粒界すべり速度に影響を与える形で水



図10 PWR1次系模擬環境でのIGSCC発生・進展過程

素を含む環境が加速因子として働く可能性も考えら れる.一方粒界すべりを抑制する効果が期待される 因子として、①粒界拡散を抑制あるいは粒界結合力 を強化する働きが考えられる粒界炭化物析出②粒界 結合力を強化する可能性のある制御された粒界を有 する合金<sup>(40)(41)</sup>③粒界結合力を向上させる特殊熱処理 したTTAlloy690のような耐食性の高い高Cr合金など が考えられる. さらに粒界すべりの発生に伴い生じ る耐食皮膜のない新生面では、その環境の中で急速 に溶解が発生し、その後のき裂進展の一つの原因と なる.この新生面での溶解を加速する因子として① スピネル化合物の溶解度を上げる可能性のある高い 溶存水素②溶解速度を加速する可能性のある高い温 度③pHを上げスピネル化合物の溶解度を上げる可能 性のある高いLiOH濃度などが考えられる. 一方溶解 を抑制する働きが期待される因子として①効果の原 因は現状明確でないがバッファー効果などが期待さ れるほう酸濃度の適正化②特殊熱処理したAlloy690の ように耐食性に優れた高Cr濃度を有する合金などが 考えられる. 今後IGSCCの発生・進展を抑制する技 術に繋がるヒントを提供するべく、これら想定され る加速、抑制因子の効果をより明確にしていく必要 がある.

## 4. 結論

- 1. PWR 1 次系模擬環境中での強い冷間加工を加え たSSRT試験で見られたIGSCC破面の起点部につ いて詳細なSEM観察を行った結果,起点部の一 部で粒界すべりの発生が観察された.この観察結 果は,IGSCCの感受性に粒界すべりが大きな役割 を果たしている可能性を示している.
- 2. 粒界すべりの温度依存性を大気中で測定した.得 られた結果は、IGSCCのそれと同じくアレニウス 型の温度依存性が認められ、525℃から450℃の温 度範囲での活性化エネルギーは110.4KJ/molであ った.この値はPWR1次系環境でのIGSCC感受 性の温度依存性(90.4KJ/mol)に比べ依然として 高く、今後PWR1次系模擬環境温度に近い低温 条件での値の変化、あるいは金属溶解との複合反 応による活性化エネルギーの変化などのさらなる 検討が必要であるが、両者の値は類似の反応によ って律速されている可能性もある.
- 3. 大気中でのクリープ試験の結果,粒界炭化物析出 が粒界すべりを抑制する効果を示す結果が得られ た. さらにPWR1次系模擬環境でのIGSCC感受 性におよぼす粒界炭化物析出の影響を検討した結 果,大気中の粒界すべり挙動と同じく粒界での (Cr+Mo) 濃度が低くても,粒界炭化物が析出し ているとIGSCC感受性は抑制される結果が得られ た. この大気中での粒界すべり挙動とPWR1次 系模擬環境下でのIGSCC挙動に関する実験結果の 一致する傾向は,PWR1次系環境でのIGSCCの 発生・進展過程に粒界すべりの関与を示すもので ある.
- 4.得られた実験および観察結果をもとにPWR1次 系模擬環境で見られたIGSCC感受性に対する所見 を取り纏め,発生・進展過程における影響因子を 考察した。

### 謝辞

この研究は関西電力(株)の委託研究の一環として 実施したものである.ここに記して謝意を表します. 研究の遂行にあたって有意義な議論と情報の提供を 戴いたRoger W Staehle教授に感謝致します.また実 験の遂行に当たっては関電興業(株)の村上公治,辻 井克実 および平尾充司各氏の全面的な協力を得ま した.ここに記して感謝を表します.

## 文献

- (1) C.M. Pezze and I.L.W. Wilson, Proceedings of the Fourth International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems, Jekyll Island, GA, (1989) p. 4-164
- (2) G.V. Rao, D.E. Boyle and R. Phillips, Proceedings of International Symposium on Fontevraud IV, SFDN, (1998)
- (3) M.E. Indig and A.R. McIlree, Corrosion, 35 (1979) p. 288
- (4) F.P. Ford and M.J. Povich, Corrosion, 35 (1979) p. 569
- (5) M.E. Indig and J.L. Nelson, Corrosion, 47 (1991) p. 202
- (6) G. Cragnolino, L. Lin and Z. Szklarska-Smialowska, Corrosion, 37 (1981) p. 312
- (7) D.D. MacDonald and G. Cragnolino, Proceedings of the Second International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems, Monterey, CA (1985) p.211
- (8) K. Arioka, T. Nojima, T. Kanechiku, C.G. Schmidt, D.D. MacDonald, and T. Mager, The 3rd JSME/ASME Joint International Conference on Nuclear Engineering, Kyoto, Japan (1995) S112-1
- (9) A. Bertuch, D.D. MacDonald, J. Pang, L. Kriksunov and K. Arioka, Proceedings of International Conference of Chemistry in Water Reactors, Nice, France (1994)
- (10) D.S. Morton, S.A. Attanaio, J.S. Fish and M.K. Schurman, Corrosion '99, paper No. 447 (1999)
- (11) A. Molander and B. Rosborg, Fourth International Conference of Water Chemistry for Nuclear Reactor Systems, BNES, paper 17, London (1986)
- (12) K. Arioka, M. Hourai, S. Okamoto and K. Onimura, Corrosion '83, paper No. 135, Anaheim (1983)
- (13) K.Arioka, J. Institute of Nuclear Safety System,9 (2002) p.116-123
- (14) K.Arioka, Proceedings of International

Symposium on Fontevraud V, SFDN, (2002), p. 149

- (15) T.M. Angeliu, P.L. Andresen, E. Hall, J.A. Sutliff, S. Sitzman, R.M. Horn, Proceedings of the Ninth International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactor, Newport Beach, CA, (1999) p.311
- (16) P.L. Andresen, M.T. Angeliu and L.M. Young, Corrosion 2001, paper No. 01228 (2001)
- (17) N. Totsuka and Z. Szklarska-Smialowska, Corrosion, 44 (1988) p.124
- (18) Z. S-Smialowska, Z. Xia and S.W. Sharkawy, Corrosion, 48 (1992) p.455
- (19) T.M.Angelie, D.J.Paraventi, and G.S.Was, Corrosion, 51 (1995) p.837
- (20) K.Arioka and T.Yamada, 2001 Fall Meeting of the Atomic Energy Society of Japan (2001)
- (21) P.L.Andresen, Corrosion, 49 (1993) p.714
- (22) A.K.Agrawal, G.A.Welch, J.A.Begrey, and R.W.Staehle, Corrosion' 78, paper No.187 (1978)
- (23) W.E.Ruther, W.K.Soppet, and T.F.Kassner, Corrsion, 44 (1988) p.791
- (24) D.A.Hale, Trans. ASME108 (1986) p.44
- (25) R.Madgowski Pedmanaban, and M.O.Speidel, Corrsion' 90, paper No.291 (1990)
- (26) J.K.Sung , and G.S.Was , Corrosion, 47 (1991) p.824
- (27) G.S.Was, J.K.Sung, and T.M.Angeleu, Metallurgical Transaction A, 23A (1992) p.3343
- (28) T.M.Angeleu, and G.S.Was, Proceedings of the Fifth International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems, (1992) p. 475
- (29) T.M.Angeleu, and G.S.Was, Metallurgical and Material Transactions A, 25A (1994) p.1169
- (30) T.M.Angeleu, D.J.Paraventi, and G.S.Was, Corrosion, 51 (1995) p.837
- (31) Y.Yi, G.S.Was, J.Cookson, J.S.Fish, S.A.Atttanasio, H.T.Krasodomski, and W.W.Wilkening, Proceedings of the Ninth International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power

Systems, (1999) p. 269

- (32) B.Capell, L.Fournier, and G.S.Was, Proceedings of the Tenth International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems, (2002)
- (33) 椹木義淳, 寺西洋志, 住友金属, 40 (1988) p.41
- (34) A.F.Smoth, Met. Sci., ) (1975) p.375
- (35) R.A.Perkins, R.A.Padgett, jr., and N.K.Tunali, Met. Trans, 4 (1973) p.2535
- (36) W.Assassa, and P.Guiraldenq, Met.Corros.Ind.,621 (1977) p.170
- (37) Y.Fukai, and N.Okuma, Jpn. J. Appl. Phys., 32 (1993) p.1256
- (38) Y.Fukai, and N.Okuma, Phys. Rev. Lett., 73 (1994) p.1640
- (39) 深井有,黒川善文,平岡寛勝,日本金属学会誌,61 (1997) p.663
- (40) G.Palumbo, E.M.Lehockey and P.Lin, J. of Metals, 50 (1998) p.40
- (41) 渡辺忠雄, 鉄と鋼, 82 (1996) p.15