

# 脱気高温水中における鋭敏化加工ステンレス鋼の SCC 特性

## -これまでの研究状況-

### SCC Behavior of Sensitized and Cold-Worked Austenitic Stainless Steels in Deaerated High-Temperature Water -A Review of Current Studies-

山田 卓陽 (Takuyo Yamada) \*<sup>1</sup> , 寺地 巧 (Takumi Terachi) \*<sup>1</sup>

**要約** 1970年代の沸騰水型軽水炉 (BWR) で、再循環配管の溶接部近傍でオーステナイト系ステンレス鋼の応力腐食割れ事象が報告された。この SCC の材料因子は、溶接時の熱影響により粒界炭化物が生成し、それに伴う粒界 Cr 濃度の低下であるとされている。BWR の環境条件は酸素を含む腐食電位の高い条件であり、この環境下の鋭敏化ステンレス鋼の SCC 挙動について多くの研究例がある。一方、加圧水型軽水炉 (PWR) の 1 次冷却水は、水素添加により腐食電位が低く抑えられているため、ステンレス鋼の SCC はこの種の環境下では生じないものと長らく考えられてきた。しかし、強い加工を加えた場合には、非鋭敏化ステンレス鋼でも SCC 進展を生じる場合があることが指摘されている。INSS では、低腐食電位環境での冷間加工ステンレス鋼の SCC 挙動に着目し研究を実施してきたが、類似の環境下で、鋭敏化と加工が複合した「鋭敏化加工ステンレス鋼」に関する検討も実施してきた。本報告では、まず軽水炉における SCC 事例及び研究例を、主として (1) 腐食電位 (と温度) の観点、(2) 鋭敏化と加工度の有無 (複合条件を含む) の観点で分類し概説する。その中で特に脱気高温水中 (低腐食電位) での鋭敏化加工ステンレス鋼の SCC 特性、腐食電位依存性、温度の影響に関するこれまでの研究状況を紹介する。

それら結果、鋭敏化加工ステンレス鋼の SCC 挙動は、腐食電位によって大きく異なり、脱気高温純水中および PWR1 次冷却材模擬水中のような低腐食電位環境下では、酸素を含む高腐食電位条件に比べて、SCC が顕著に抑制的であった。重要な材料因子である鋭敏化 (炭化物、粒界 Cr 濃度) と加工の複合影響については、炭化物、粒界 Cr 濃度、加工の影響をそれぞれ分離した場合と、複合した場合を考える必要がある。またそのそれぞれの影響について、腐食電位による差異、および温度の影響を考慮に入れる必要がある。

**キーワード** 鋭敏化加工オーステナイト系ステンレス鋼、高温水中応力腐食割れ、腐食電位依存性、加圧水型原子炉、沸騰水型原子炉

**Abstract** In the 1970s, stress corrosion cracking (SCC) occurrence was reported in austenitic stainless steels (ASSs) near the weld heat affecting zone (HAZ) of recirculation piping in boiling water reactors (BWRs). The material factor for this SCC is believed to be the intergranular carbides formed by welding heat; these carbides affect the intergranular Cr concentration and cause it to decrease. BWR water is under normal water chemistry (NWC), in other words, there is a condition of high corrosion potential due to including oxygen, and there are many examples of studies on ASSs SCC behavior in this environment. On the other hand, the primary coolant of pressurized water reactors (PWRs) is normally hydrogenated to keep a low corrosion potential, and it has long been believed that SCC of ASSs does not occur in this type of environment. However, it has been pointed out that SCC growth may occur even in non-sensitized ASSs when subjected to strong (cold) working. INSS has focused its research on SCC behavior of cold-worked ASSs in environments with low corrosion potentials and has also conducted studies on “sensitized and cold-worked ASSs (including combined condition)”. In this paper, ASSs of SCC experience in light water reactors (LWRs) and its research examples are categorized and reviewed mainly in terms of (1) corrosion potential (and temperature) and (2) sensitization and cold-work (including combined condition). Especially, corrosion and temperature dependencies on SCC of sensitized and cold-worked ASSs are introduced in de-aerated and hydrogenated high temperature water (low corrosion potential).

The SCC behaviors of sensitized and cold-worked ASSs greatly depend on the corrosion potential, and the SCC in low corrosion potential environments such as de-aerated high-temperature pure water and simulated PWR primary coolant water is significantly more suppressive than that at high corrosion potential. To clarify the effects of sensitization (carbide formation and intergranular Cr concentration) and cold-working on IGSCC, it is necessary to consider these effects separately and then combined. And then effects of corrosion potential and temperature should also be considered.

**Keywords** sensitized and cold-worked austenitic stainless steel, stress corrosion cracking (SCC) in high-temperature water, corrosion potential dependence, pressurized water reactor (PWR), boiling water reactor (BWR)

\* 1 (株) 原子力安全システム研究所 技術システム研究所

## 1. はじめに

オーステナイト系ステンレス鋼は、その良好な耐食性や溶接性、広範な使用実績などから、軽水炉 (light water reactor, LWR) の配管材料などとして、沸騰水型原子炉 (boiling water reactor, BWR) や加圧水型原子炉 (pressurized water reactor, PWR) で使用されている。また、化学プラントなどその他の産業においても広く使用されている。一方で、各々の使用環境下において、多かれ少なかれ応力腐食割れ (stress corrosion cracking, SCC) を経験している。軽水炉のSCC事例は、高温高圧水中のSCCとして大別され、常温近傍で経験することの多い他産業のSCC事例とは、ある程度分けて考えられている。しかし、軽水炉の高温高圧水中のSCCとして限定した場合であっても、材料条件や環境条件によってSCC挙動が大きく異なる場合がある。オーステナイト系ステンレス鋼の場合には、軽水炉の特定の条件下においてSCCを生じる場合があるが、過去のSCC経験から現在までのSCC事例の変遷を見ると、それだけでも環境条件と材料条件が多岐に亘り、またそのSCC挙動もその組み合わせによって異なる場合があり、その特性が十分に理解されているとは限らない。INSSでは、PWRの1次冷却材模擬水中のSCCの問題に2000年頃から継続的に取り組んでいる。本報告では、その中で現在でも検討の余地を残していると思われる内容を中心に取り上げて紹介する。

具体的な内容としては、まず紹介する内容の位置付けを説明するために、軽水炉におけるSCC事例を、主として(1)腐食電位 (と温度) の観点および(2) 鋭敏化と加工度の有無 (複合条件を含む) の観点で分類し、第2項「オーステナイト系ステンレス鋼の軽水炉におけるSCC事例と研究例の分類」にて概説する。次に、その中で特に脱気高温水中 (低腐食電位) における鋭敏化加工ステンレス鋼のSCC特性の観点に着目し、これまでの研究状況を、第3項「鋭敏化 (加工) ステンレス鋼のSCC特性」にて紹介する。

なお、「軽水炉のSCC事象」という観点では、PWRの蒸気発生器細管や異材継ぎ手部などに使用されるニッケル基合金およびその溶接金属の応力腐食割れの問題が良く知られており、INSSでも取り組んでいる。また軽水炉のその他の材料条件や環境条件 (外面のSCC, PWRの2次系の問題など) でもSCC事例や研究例<sup>(1-3)</sup>があるが、本報告では対象材料としては「オーステナイト系ステンレス鋼」に限定し、また環境条件も「高温水」に限定した。

なお、軽水炉の全般的なSCC経験や研究例に関する1996

年時点の情報は小若の良著<sup>(1)</sup>があり、2012年時点でのレビューは、JAEA-Review 2012-007<sup>(2)</sup>が参考になる。また、PWRのSCC経験としては、F. Cattantのハンドブック2020年改訂版に網羅されている<sup>(3)</sup>。これらは、本報告においても参考にした。

## 2. オーステナイト系ステンレス鋼の軽水炉におけるSCC事例と研究例の分類

2.1項にて、軽水炉の環境条件を、まず腐食電位の観点で高腐食電位と低腐食電位に大別する。さらに水質の観点も考慮に入れ、表1のように4つに分類し、2.2項で説明する材料分類との組み合わせで、2.3項にて実機事例や研究事例を紹介する。

表1 軽水炉の腐食電位分類

略称	腐食電位	水質 実機温度
BWR (NWC)	高	純水
BWR (HWC)	低	~288°C
PWR (DH)*	低	ほう酸リチウム水
PWR (DO)*	高	~325°C

\*: 本稿では、便宜上PWRの通常の水素脱気条件をDH、また酸素滞留部など高腐食電位が想定される条件をDOと付記する。

### 2.1 腐食電位による分類と事例紹介

以下に、本報告における腐食電位による分類の考え方を述べる。なお、軽水炉の水質条件に関する情報は、主として日本原子力学会 水化学部会編の軽水炉の水化学に関する書籍を参考にした<sup>(4, 5)</sup>。

BWRにおいては通常水質 (Normal water chemistry, NWC) と水素注入水質 (Hydrogen water chemistry, HWC) に大別される。NWCでは、炉心近傍で水の放射線分解により、酸素や過酸化水素 (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) の存在により高い腐食電位が想定される環境である。この環境を模擬するラボ試験では、溶存酸素 0.2 ppm (dissolved oxygen, DO) や 8 ppm DO (大気飽和) の環境条件が選択されることが多い。一方で、海外のBWRプラントや国内の一部のプラントでは、SCC緩和策として、この腐食電位を低く抑えるために水素注入や貴金属注入が実施される場合があり、その場合HWCと呼ばれ、低腐食電位が想定される。

PWRの1次冷却材においては、通常、水素の添加により腐食電位が低く抑えられているため、低腐食電位が想定される。しかし、PWRにおいても、キャノピーシールやデッドレグなど酸素の滞留の可能性のある部位では、1次冷却水中に酸素を含む場合があり、その場合には高い腐食電位の想定が必要である。

BWRとPWRの標準的な水質は、前者の場合は高純度純水が想定され、後者の場合はホウ素(B)とリチウム(Li)を含み、またシステムや運転状況によってその濃度が異なる<sup>(4)</sup>。さらに炉型やシステムによって温度も異なるので、実機をシステム部位毎に適切に評価する場合にはその点も考慮に入れる必要があるが、本報告では単純化して、これら分類した4つの環境条件を便宜上、表1のように整理した。

なお、水質の観点では水中の塩素イオンなど、SCCに影響することが知られているイオン種がいくつかあり、それらの影響を調べた研究例も多数ある<sup>(1)</sup>。さらに軽水炉ではそれらの不純物の管理基準を設け、適切に水質をコントロールしている<sup>(4, 5)</sup>。これらの影響に関する検討も、軽水炉のSCC挙動を考える上で極めて重要であるが、本報告では分類の単純化のために扱わない。

## 2.2 材料条件による分類

材料条件については、前述の通りオーステナイト系ステンレス鋼に限定し、その範囲内で分類する。プラント使用材料の変遷で見ると、溶接熱影響部での挙動を模擬した場合、鋭敏化の影響を受けるものと、鋭敏化対策のために炭素を低減した低炭素ステンレス鋼(非鋭敏化材)に大別される。前者を鋭敏化ステンレス鋼と分類した。後者の非鋭敏化ステンレス鋼がSCCを生じる場合には、加工の影響が大きいと考えられている<sup>(2)</sup>ため強加工ステンレス鋼と分類される場合があり、またラボ試験でも冷間加工を付与するケースが多い。そこで本報告では、後者を敢えて非鋭敏化(加工)ステンレス鋼と表現し、分類した。さらに、この大別から漏れる条件として、鋭敏化と加工が複合した条件として、鋭敏化(加工)ステンレス鋼を分類に加えた。各項で説明するが、加工後鋭敏化する場合と鋭敏化後加工する場合は、その挙動や考え方が異なる。さらに照射の影響を受けた場合には、(irradiate assisted stress corrosion cracking, IASCC)として分類され、本報告の分類に対し類似点と相違点があるが、説明が複雑になるので本報告では割愛する。その他材料条件の詳細については、各項で説明する。

以上の表1の環境条件と2.2項の材料条件の組み合わせで分類(一部省略、あるいは統合)し、2.3項にて、各々の組み合わせ条件での実機事例や研究例を紹介する。

## 2.3 実機事例と研究事例

以降、高腐食電位については(1)、低腐食電位については(2)として、その各々の環境条件と材料条件を組み合わせで分類し説明する。

### 分類(1)a：高腐食電位 BWR(NWC) + 鋭敏化ステンレス鋼

1970年代のBWRで、オーステナイト系ステンレス鋼製の再循環配管などで報告されたSCC事象の材料因子は、溶接時に550~800°Cに曝されることによって粒界にM<sub>23</sub>C<sub>6</sub>炭化物(Mは主としてCrやFe)が生成し、その生成に伴う粒界Cr濃度の低下により、粒界の耐食性が低下するためとされている<sup>(1, 2, 6, 7)</sup>。また、この場合のBWRの環境は通常水質(NWC)であり、言い換えれば酸素を含む高腐食電位環境が想定されている。このため、BWR(NWC)を想定した環境のSCC研究例では、酸素を含む高温純水中において、鋭敏化ステンレス鋼のSCC挙動評価が1970年代を中心に多数実施された。実機事例や研究例は、小若らや明石らの優れた解説がある<sup>(1, 6)</sup>。

溶接熱影響部には、鋭敏化の問題もあるが、同時に溶接時の熱収縮による塑性変形も生じるため、多かれ少なかれ塑性変形により加工の影響を受け硬化する。しかし、初期の鋭敏化ステンレス鋼のSCC研究では、必ずしも溶接熱影響部そのものを用いたものばかりでなく、鋭敏化を模擬した熱処理のみを実施した材料が多く用いられ、加工の影響を考慮していないものも多かった。一部、加工+鋭敏化の複合効果(加工後に鋭敏化処理)を検討した報告例もあるが、炭化物を粒内等に優先的に析出させることにより、粒界の炭化物を低減し、耐SCC性を向上せしめようとするものであり<sup>(1)</sup>、後述する鋭敏化+加工の複合効果(鋭敏化処理後に加工)とは、趣旨が異なる。鋭敏化後に加工を加える条件の趣旨については後述する。

なお、小若の解説書<sup>(1)</sup>と明石の報告<sup>(6)</sup>では、主として1970年代の問題を扱っており、現在から取り組むべきSCCの知見とは必ずしも整合しない部分もあり、注意深く読む必要があるが、当時の実機事例や、国内外の取組が詳細にまとめられている。

## 分類(1)b : 高腐食電位 BWR (NWC) + 非鋭敏化 (加工) ステンレス鋼

1970年代にBWRで鋭敏化ステンレス鋼のSCCを経験した後、鋭敏化対策材(鋭敏化を起こしにくいステンレス鋼)として開発された低炭素ステンレス鋼においても、1990年代の後半からBWRのシュラウドや再循環配管の溶接熱影響(heat affected zone, HAZ)部でのSCC事例が報告された<sup>(8, 9)</sup>。この「非鋭敏化」低炭素ステンレス鋼のSCC事例では、材料因子として表面の強い加工や溶接熱影響などによる硬化が影響したと考えられている<sup>(9)</sup>。この後、BWR(NWC)環境を想定し、酸素を含む高温純水中において、非鋭敏化(加工)ステンレス鋼のSCC挙動評価が2000年代を中心に実施され、SCC進展速度が加工により促進されるなど、そのSCC特性はある程度把握されている<sup>(9)</sup>。

## 分類(1)c : 高腐食電位 PWR (DO) + 鋭敏化 (加工) ステンレス鋼

PWRの1次冷却材環境下では、通常水素脱気により腐食電位が十分に下げられた環境となっているが、一部キャノピーシールやデッドレグなどの酸素滞留が想定される場合がある(近年の国内プラントでは、このような酸素滞留が生じないような構造変更(キャノピーシール部の廃止)<sup>(1)</sup>や水質管理<sup>(4)</sup>がなされているようである)。このような特殊な場合には、鋭敏化ステンレス鋼や強加工ステンレス鋼によるSCC事例が報告されている<sup>(3, 10, 11)</sup>。この場合、PWRであってもBWR(NWC)と同様に高腐食電位が想定されるが、PWRの場合には、さらにB, Liなどを含む環境となっているため、その点を考慮した環境条件での評価が必要となる。また、1次冷却材系統全体を考えた場合には、部位によって温度やB, Li濃度も異なる。そのような環境条件も考慮した研究も報告されている<sup>(10)</sup>。また、鋭敏化(加工)ステンレス鋼のSCC特性については、腐食電位依存性の観点で、調べられた結果も報告されているので、(2)c項で説明する。

なお、フランスÉlectricité de France, EDFのPWRプラントでは316L材など低炭素ステンレス鋼が採用<sup>(11)</sup>されており、また国内でもステンレス鋼中の炭素(C)含有量がある程度制御<sup>(9)</sup>されているようであり、オーステナイト系ステンレス鋼の鋭敏化抑制対策はある程度なされている。環境面でも酸素の残留を抑制するような水質管理<sup>(4)</sup>などがなされており、現在のPWRプラントでは高腐食電

位環境下の鋭敏化ステンレス鋼のSCCが発生する可能性は限定的と考えられる。

## 分類(2)a : 低腐食電位 BWR (HWC) + 非鋭敏化 (加工) ステンレス鋼

BWRでは、腐食電位の低減によるSCC予防保全策としてHWCあるいは貴金属注入が適用されている場合がある<sup>(4, 5)</sup>。BWR(HWC)環境下のSCC研究事例では、強い加工を加えたオーステナイト系ステンレス鋼のSCC進展が、この環境改善により緩和することなどが報告されている<sup>(12)</sup>。

## 分類(2)b : 低腐食電位 PWR (DH) + 非鋭敏化 (加工) ステンレス鋼

PWRの通常の1次冷却材環境のような低い腐食電位環境下においては、従来オーステナイト系ステンレス鋼でSCCは起こらないとされてきた。しかし近年では、フランスにおける強い冷間加工を受けたtype316L製のヒータシースのSCC事例<sup>(13)</sup>、冷間加工されたtype316L製ボルトのSCC事例<sup>(14)</sup>、日本におけるセーフエンド配管(SUS316製)溶接熱影響部近傍の粒界割れ事例<sup>(15, 16)</sup>、スプレイ配管(SUS316製)溶接熱影響部の粒界割れ事例<sup>(17)</sup>、フランスにおける安全注入系配管(type316LN製)の溶接熱影響部のSCC事例<sup>(18)</sup>が報告され、いずれの場合も明瞭な鋭敏化は確認されておらず、SCCの材料因子としては表面などの強い加工、製造工程上の加工硬化や溶接熱影響による特異な硬化などが影響したものと推定されている。

INSSでは、この強加工を付与したオーステナイト系ステンレス鋼のPWR1次冷却材環境下のSCC特性について、2000年頃から研究に取り組み、その成果はElectric Power Research Institute, EPRIのmaterial reliability program, MRP-458<sup>(19)</sup>にも取り込まれている。また、HAZ硬化部のSCC進展挙動についても取り組んでおり、その取り組み状況については、2023年度のINSSジャーナルにて取り纏めて報告<sup>(20)</sup>している。

なお、フランスEDFのSCC事例では、その後の検査プログラムで類似箇所のSCCが複数報告されているが、日本の場合には2020年のスプレイ配管の事例以降の国内の追加検査プログラムで新たな粒界割れは確認されていない。フランスの事例では、運転条件にもよるが、運転中わずかに存在する可能性のある酸素の影響の可能性や、熱成層に伴う変動荷重の影響の可能性なども議論されているが、現時点でそれらがどの程度影響するのかについて定量

的な見解は無いようである。今後の議論や研究の深化が望まれる。なお、フランス EDF の事例について厳密な意味での腐食電位の分類は難しさもあるが、ここでは低腐食電位として分類した。

## 分類(2)c：低腐食電位 BWR (HWC), PWR (DH) + 鋭敏化 (加工) ステンレス鋼

1970 年代の BWR で、オーステナイト系ステンレス鋼製の再循環配管などで報告された SCC 事象は、溶接熱影響部での事象である。したがって、対象部位では鋭敏化も生じるが同時に溶接時の熱収縮による塑性変形 (加工) も生じるため、多かれ少なかれ加工の影響を受け硬化する。この鋭敏化と加工の複合状態での SCC は、高腐食電位の場合には、1970 年代の BWR で既に経験していたとも考えられるが、低腐食電位での事例はないものと思われる。高腐食電位で行われた研究事例では、鋭敏化状態だけを促進条件として付与した材料条件での評価が多く、鋭敏化と加工の複合的な影響に着目して評価し、且つ議論した結果は限定的と思われる。低腐食電位での研究結果となると、さらに限定的であろう。

INSS の研究事例では、分類(2)b の PWR (DH) 環境下の非鋭敏化 (加工) ステンレス鋼の SCC 挙動だけでなく、分類(2)c の鋭敏化 (加工) ステンレス鋼の低腐食電位環境下の SCC 挙動について着目し、2003 年頃から数年間をかけて SCC 特性評価に関する研究を実施した。その研究で使用した材料条件は、鋭敏化と加工が複合した条件として、鋭敏化後に加工する条件であり、粒界炭化物が IGSCC を抑制することを意図した検討であった。したがって、その場合の加工の影響については加速条件の意味合いが強い。

この関連研究の一つは、2004～2006 年度にかけて、「粒界型応力腐食割れ(IGSCC)抑制のための炭化物析出条件に関する研究」原子力安全基盤調査研究として、実施した<sup>(21-23)</sup>。またこれらの成果については、INSS ジャーナルや国際会議論文への投稿を実施した<sup>(24-27)</sup>。これらの研究での環境条件は、BWR (HWC) に近い脱気、あるいは 0.3 ppm DH の高温純水を選択した。試験温度は、BWR (HWC) で良く使用される 288°C とは異なる温度 (320°C) を選択したが、低腐食電位条件である。さらに、同時期に

は INSS の自社研究として、PWR (DH) 環境下で、鋭敏化 (加工) ステンレス鋼の SCC 特性についても検討を実施し報告している<sup>(28-31)</sup>。それらの結果は、INSS モノグラフ<sup>(32)</sup>にも一部集約している。また、近年、米国の Naval Nuclear Laboratory, NNL の D. Morton らも、鋭敏化 (加工) ステンレス鋼の低腐食電位条件での SCC 進展挙動を調べ、INSS の報告例と類似する結果も報告している<sup>(33)</sup>。

この組み合わせでの SCC 挙動については、INSS あるいは NNL 以外からの報告例はほとんどないが、高経年化プラントの SCC 挙動予測、あるいは次世代プラントを含めた SCC 対策材や緩和策を考える上で、改めて参考になる部分もあるように思われる。そこで、それらの結果から、得られた主要な知見については、第 3 項「鋭敏化 (加工) ステンレス鋼の SCC 特性」にて紹介する。次に第 4 項にて、現在までの知見の整理と、さらに検討すべき項目などについても考察する。

## 3. 鋭敏化 (加工) ステンレス鋼の SCC 特性

本項では、2.3 項(2)c で紹介した脱気高温純水中<sup>(21-27)</sup>および PWR1 次冷却材中<sup>(29-31)</sup>の鋭敏化 (加工) ステンレス鋼の SCC 特性について、現在までの知見を紹介する。一連の研究では、腐食電位依存性比較のために、高腐食電位条件での SCC 挙動評価も実施している。この種の取り纏めは、有岡らのモノグラフ<sup>(32)</sup>においても、一部紹介されており重複する部分もあるが、改めて紹介する。

構成としては、3.1 項で供試材条件の抜粋を、3.2 項で SCC 進展試験条件を、3.3 項では主要な結果を紹介する。

### 3.1 供試材条件

脱気高温水中および PWR 1 次冷却材模擬水中の SCC 進展試験には、SUS316 と SUS304 ステンレス鋼を基本素材とし、鋭敏化+加工条件を設定した。なお、脱気高温水中の研究では、Cr 濃度を 20%まで増加させたモデル合金なども用いたが、表 2 には代表使用材料の化学組成のみを示した。また代表条件の熱処理+冷間加工条件、それぞれのエッチング後の粒界の scanning electron microscopy, SEM 像、粒界組成分析結果を図 1 に示す。SUS316 (溶体化)

表 2 供試材の化学組成 (wt.%) (溶鋼分析)

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Fe
SUS316	0.05	0.44	1.42	0.0024	0.0005	16.47	11.05	2.08	Bal.
SUS304	0.04	0.31	1.57	0.0029	0.001	18.33	9.21	-	Bal.

+20%CW の(a)では、粒界に炭化物はなく、粒界のCr濃度は若干増加しており、鋭敏化の兆候は見られない。鋭敏化+20%CW条件の(b)では、650°C×48hの鋭敏化熱処理を施した後、20%CWを付与した。この鋭敏化条件では粒界に高密度な粒界炭化物が析出し、また明瞭な粒界Cr濃度の低下が観察される。さらに鋭敏化後回復熱処理+20%CW材の(c) (粒界炭化物を残し、粒界Cr濃度のみの回復を意図した回復熱処理)では、粒界に炭化物が高密度に存在し、粒界Cr濃度はわずかに減少しているものの、650°C×48hの鋭敏化材(b)に比べると概ね回復していた。

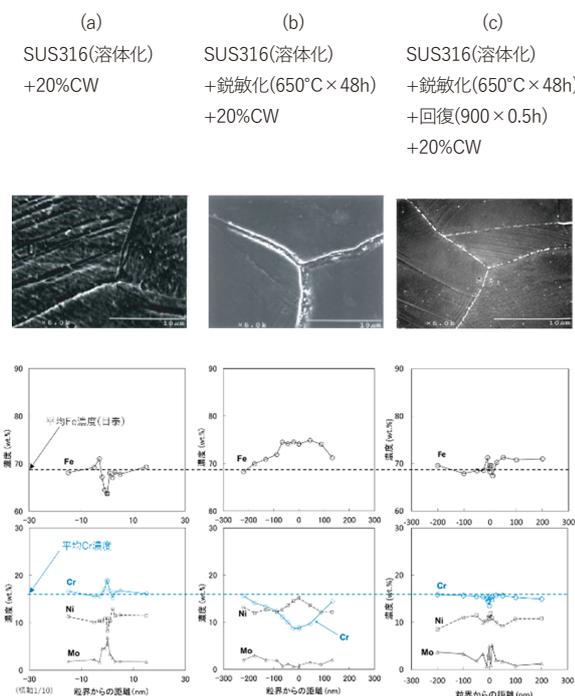


図1 供試材の熱処理加工条件(上段)、エッチング後の粒界外観(中段)、粒界組成分析結果(下段)<sup>(2.4, 2.5)</sup>

### 3.2 SCC進展試験条件

供試材は、図1のように各種熱処理後に20%の圧下率で冷間加工し、その後、ASME E399<sup>(3.4)</sup>により定められた厚さ(t)12.5mmのコンパクト・テンション(以下0.5tCTと称す)試験片をT-S方位で採取しSCC進展試験に供した。なお、INSSでの初期のIGSCC評価には、slow strain rate technique, SSRT試験も適用しているが、本報告ではSCC進展試験の結果を中心に紹介する。

低腐食電位条件のSCC進展試験は、脱気、あるいは0.3

ppm DHの高温純水320°Cの試験<sup>(2.1-2.7)</sup>と、PWR1次冷却材模擬水(500 ppm B+2 ppm Li+30cc DH)中、290~360°Cで実施した<sup>(2.8-3.1)</sup>。比較のための高腐食電位の試験では各々同様の水質に溶存水素を除く、8 ppm DOの溶存酸素を添加した条件で実施した。試験開始時の応力拡大係数は、 $K=30 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ となるように一定荷重を付与した。試験時間は700h程度を目安とし、単独条件での試験とした。試験中のその場き裂モニタリング法であるpotential drop measurement, PDMは、ほとんどの試験で適用しなかった。なお、非鋭敏化(加工)ステンレス鋼のSCC進展試験のPDMを適用した試験実績では、20%CW316材の320°CでのSCC進展試験の場合、負荷開始直後から概ね一定速度で進展する傾向があることを確認している。その他の試験条件詳細は、適宜、図あるいは文章で補足する。

### 3.3 SCC進展試験結果

鋭敏化(加工)ステンレス鋼のSCC特性は、低腐食電位での挙動と高腐食電位の挙動の比較のために、両方の条件で実施した結果も多い。主要なデータを引用しつつ、腐食電位を丁寧に分類しながらSCC特性について紹介する。

図2は、BWR(HWC)に近い(ただし、温度は320°C)低腐食電位条件でのSCC進展の結果で、鋭敏化条件毎に比較したものである。非鋭敏化(加工)ステンレス鋼は、この環境条件で $10^{-7} \text{ mm/sec}$ オーダーのSCC進展を示すが、650°Cの鋭敏化時間が長くなるにつれて、SCC進展速度が遅くなり、SUS316の場合650°C×48hの鋭敏化条件では、明確な抑制傾向を示した。

図3は、低腐食電位と高腐食電位で、各種鋭敏化及び鋭敏化+回復処理材でSCC進展を評価し、粒界炭化物占有率に対して整理したものである。黒で示した低腐食電位のSCC進展速度は、粒界炭化物占有率が60%で抑制が明瞭になった。炭化物の生成と同時に生じている粒界Cr濃度の低下は、SCC進展に影響していなかった。母材のCr濃度を変化させたモデル合金のSCC進展とCr濃度の関係では、低腐食電位環境下であってもCr濃度の低下はSCC進展速度を増加させる<sup>(2.9)</sup>。その傾向と考え合わせると、低腐食電位中の粒界炭化物の抑制効果は、Cr濃度の低下による悪影響があっても有効と考えられる。

一方、赤で示した高腐食電位のSCC進展は、鋭敏化によりSCC進展がわずかに増加した。非鋭敏化(加工)ステンレス鋼のSCC進展は、強い加工の影響により、既にSCC進展が増加しているため、非鋭敏化条件でも $10^{-7} \text{ mm/sec}$ オーダーのSCC進展速度を示した。その値に対しては、粒界炭

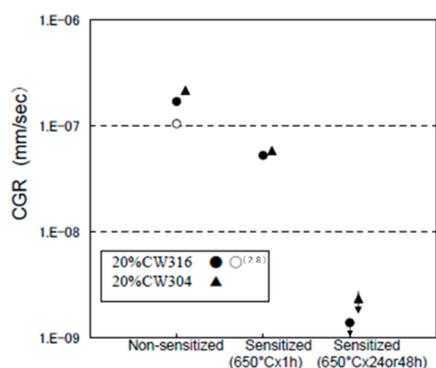


図2 鋭敏化処理条件毎の20%CW316と20%CW304のSCC進展速度の比較<sup>(27)</sup>  
 「低腐食電位：BWR (HWC)」  
 (脱気、0.3ppmDH, 320°C高温純水中)

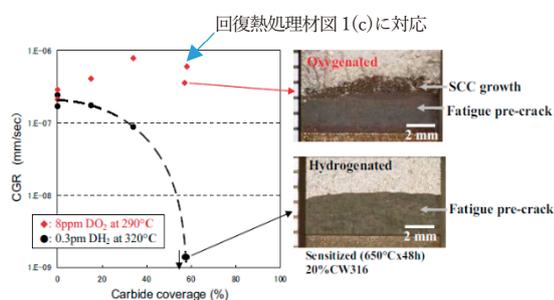


図3 各種熱処理条件毎の20%CW316材でのSCC進展速度と粒界Cr占有率の関係<sup>(27)</sup>  
 黒：低腐食電位：BWR (HWC) (320°C)  
 赤：高腐食電位：BWR (NWC) (290°C)  
 (水質は高純度水)

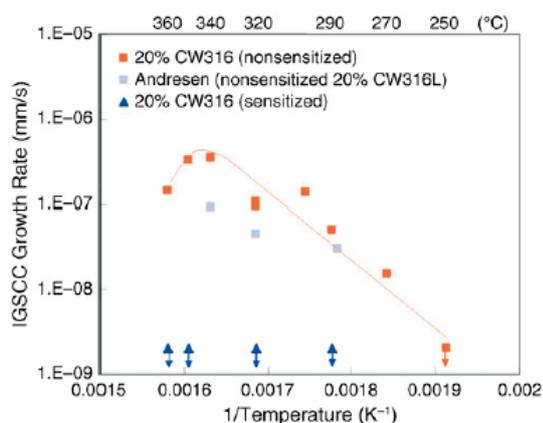


図4 鋭敏化/非鋭敏化20%CW316材でのSCC進展速度の温度依存性<sup>(31)</sup>  
 「低腐食電位：PWR (DH)」  
 (水質はハウ酸リチウム水)

化物占有率や粒界Cr濃度の影響はあまり大きくなかったものと考えられる。回復熱処理材(粒界炭化物を残し、粒界Cr濃度のみの回復を意図した)でも、SCC進展は、非鋭敏化材に比較してわずかに増加し、鋭敏化材ともあまり変わらない値となった。この回復熱処理材は、図1(c)に示したようにCr濃度が改善しているが、SCC進展は改善しなかった。これは粒界Cr濃度の回復が不十分だった可能性、粒界炭化物自体も高腐食電位中ではSCC促進因子になり得る可能性などを示唆するが、詳細は不明である。また、冷間加工との重畳により、その仮定した挙動は変わり得ることが予想されるので、今後慎重な評価が望ましい。

図4は、低腐食電位で、鋭敏化および非鋭敏化(加工)ステンレス鋼(20%CW316)のSCC進展速度の温度依存性を取りまとめたものであり、三角で示された鋭敏化(加工)ステンレス鋼は、PWR1次冷却水中で、明確なIGSCC抑制傾向を示しており、図2の脱気条件での低電腐食電位の結果と類似している。なお、この鋭敏化条件は650°C×48hで、粒界炭化物占有率は60%程度である。

図5は、低腐食電位(320°C)のSCC進展速度を、溶存水素濃度に対してプロットしたものである。非鋭敏化(加工)ステンレス鋼が、10<sup>-7</sup>mm/sec近傍にプロットされているのに対して、鋭敏化(加工)ステンレス鋼のSCC進展速度は10<sup>-9</sup>mm/sec近傍(下矢印は、SCC進展がなかったもの)にプロットされ、明確にIGSCC進展が抑制されている。またそのIGSCC進展抑制傾向は、溶存水素濃度や水質(純水、B+Li水)には、あまり影響されなかった。

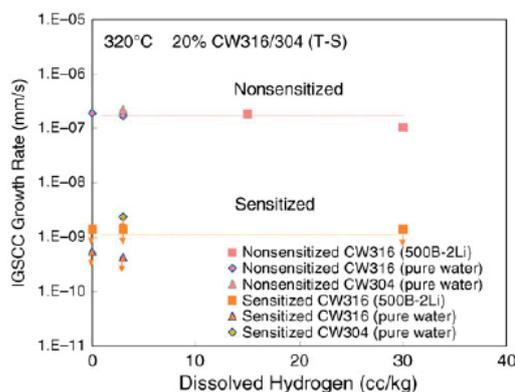


図5 鋭敏化および非鋭敏化20%CW316/304材のSCC進展速度のDH依存性<sup>(31)</sup>  
 「低腐食電位：PWR(DH), BWR(HWC)」

図6に、高腐食電位条件(PWR(DO))での、鋭敏化(加工)ステンレス鋼のSCC進展の温度依存性を示した。比較

のため非鋭敏化（加工）ステンレス鋼のデータも同時に示した。鋭敏化（加工）ステンレス鋼のSCC進展の温度依存性は、290°C近傍でピークを持つ。これは、従来BWR(NWC)環境下の鋭敏化ステンレス鋼で報告されている温度依存性<sup>(35)</sup>と類似している。一方で非鋭敏化（加工）ステンレス鋼のSCC進展は、340°C近傍にピークを持ち、鋭敏化（加工）ステンレス鋼とは、ピークを持つ挙動が類似しているものの、ピークの位置が異なる。

このようなピークを持つ温度依存性については、図4に示した低腐食電位下の非鋭敏化（加工）ステンレス鋼でも観察される挙動である。なお、低腐食電位環境下で鋭敏化（加工）ステンレス鋼のSCC進展については、290~360°Cの範囲でSCC進展が観察されない（図4）こともあり、ピークを持つ温度依存性は確認されていない。このようなSCC挙動は、応力条件、冷間加工条件や環境条件などによって変化しうると考えられるので、もう少し広範囲の条件での検証が望まれる。

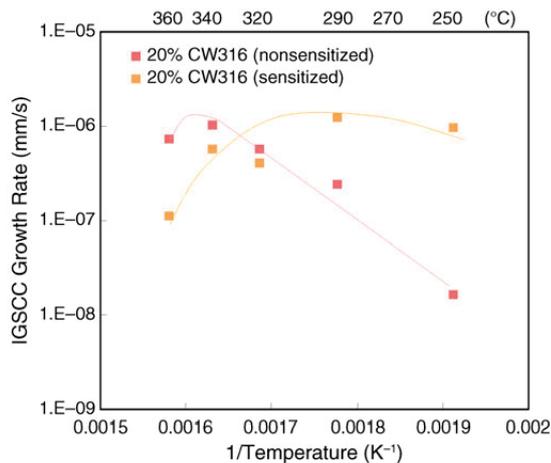


図6 鋭敏化および非鋭敏化 20%CW316 材の SCC 進展速度の温度依存性<sup>(31)</sup>  
「高腐食電位：PWR(DO)」

## 4 考察

### 4.1 鋭敏化（加工）ステンレス鋼のSCC特性に及ぼす温度の影響

3.3項でも説明したように、高腐食電位環境下では、鋭敏化（加工）ステンレス鋼のSCC進展の温度依存性は、ピークを持つ温度依存性を示す（図6）。非鋭敏化（加工）ステンレス鋼のSCC進展の温度依存性も、ピークの位置は異なる

が、類似の傾向を示す。高腐食電位では、過去の報告例でも類似のSCC進展の温度依存性を示す報告もあるので、以下の引用を行い、傾向を比較する。

高腐食電位環境下の他の研究例では、Andresen<sup>(35)</sup>は鋭敏化304鋼のBWR (NWC) でのSCC進展速度の温度依存性がピークを持ち、そのピークは環境中の不純物イオンの影響を受けることなどを指摘している。また、ピークを持つ挙動は、SCC進展試験だけでなくSSRT試験でも観察されており、研究事例により挙動（ピーク位置や最大値）に差があるようである。有岡ら<sup>(36)</sup>は、鋭敏化316/304鋼のPWR (DO) 環境下のIGSCCをSSRT試験で調べ、IGSCC進展速度の温度依存性がピークを持つ挙動を報告している。また、高濃度ほう酸水中では、IGSCCが抑制する挙動なども報告している。このように高腐食電位環境下では、SCC進展速度の温度依存性がピークを持つ挙動自体は、ある程度共通するものと思われるが、各種の環境影響因子等によってそのピーク位置が移動するなど、その機構や精緻な影響程度の検討には、課題が残されているものと思われる。

一方で、低腐食電位中では、非鋭敏化（加工）ステンレス鋼の場合に、SCC進展速度のピークを持ち（図4）、そのピーク位置は加工度によって変化する<sup>(31)</sup>。

このようなピークを持つ温度依存性を示す機構、またそのピーク位置が移動する影響因子とその影響程度の定量化などについては、対象条件の範囲によっては今後明らかにすべき事項のように思われる。また、ピークを持つ理由については、高腐食電位と低腐食電位で同じ理由なのかどうか、などの視点も重要であろう。

### 4.2 鋭敏化（加工）ステンレス鋼のSCC特性の整理とその他の考慮すべき影響因子

本報告では、鋭敏化（加工）ステンレス鋼のSCC特性に着目し、過去の研究成果を取りまとめて紹介した。その結果、鋭敏化（加工）ステンレス鋼のSCC挙動は、腐食電位によって大きく異なり、脱気高温純水中およびPWR1次冷却材模擬水中のような低腐食電位環境下では、酸素を含む高腐食電位条件に比べて、SCCが顕著に抑制的であった。重要な材料因子である鋭敏化（炭化物、粒界Cr濃度）と加工の複合影響については、炭化物、粒界Cr濃度、加工の影響をそれぞれ分離した場合と、複合した場合を考える必要がある。またそのそれぞれの影響について、腐食電位による差異、および温度の影響を考慮に入れる必要がある。

以下に、現状の報告結果から、個別の材料因子を分解して評価した場合には、以下のように考えられる。

高腐食電位の場合：

- (1) 鋭敏化はIGSCCに悪影響を及ぼす。
- (2) 粒界Cr濃度の低下は、IGSCCに悪影響を及ぼす。
- (3) 粒界炭化物のIGSCCへの影響は不明瞭である。
- (4) 強い加工は、IGSCCに悪影響を及ぼす。
- (5) 鋭敏化と加工（鋭敏化後加工）が複合した場合も、IGSCCに悪影響を及ぼす。
- (6) 鋭敏化ステンレス鋼のIGSCCの温度依存性はピークを持つ。そのピークは環境（不純物、ホウ酸濃度）などの影響を受ける。

低腐食電位の場合：

- (1) 鋭敏化はIGSCCを抑制する。
- (2) 粒界Cr濃度の低下は、IGSCCに悪影響を及ぼす。
- (3) 占有率60%以上の粒界炭化物は、IGSCCを明確に抑制する。
- (4) 強い加工は、IGSCCに悪影響を及ぼす。
- (5) 鋭敏化と加工（鋭敏化後加工）が複合した場合、炭化物占有率60%で20%CWの場合では、290～360°Cの範囲でIGSCC抑制が維持される。
- (6) 鋭敏化（加工）ステンレス鋼のIGSCCは、290～360°Cの範囲で温度依存性がない。この温度依存性については、試験温度範囲、鋭敏化条件、加工度条件、応力条件の組み合わせや、その他の影響因子の詳細評価が望まれる。

以上の本研究で対象とした材料条件は、鋭敏化模擬（加速）条件と加速要因としての20%冷間加工を付与した条件であり、実機の溶接熱影響部を模擬する条件として考えた場合には、鋭敏化の観点でも加工の観点でも、過剰な条件設定と考えられる。実験結果を実機条件での予測に使用する場合には、使用条件に応じた加速要因の補正（および加速要因の補正が可能な範囲での条件設定）などが必要と考えられることを付記しておく。

## 5 まとめ

本報告では、オーステナイト系ステンレス鋼の軽水炉における SCC 挙動について、腐食電位（および試験温度）と主要材料因子（鋭敏化と加工の有無）の観点で分類し、そのうえで、鋭敏化（加工）ステンレス鋼の SCC 特性について、INSS の研究成果を中心に紹介した。

本報告がオーステナイト系ステンレス鋼の軽水炉における SCC 事象に関する現在の状況について、原子力分野の SCC 研究者、あるいは他産業の SCC 研究者の知見の整

理の一助になれば幸いである。なお、原子力分野の SCC 研究者にとっては、本解説に異論や疑問のある部分もあろうかと思われる。本報告に対する批判も含めて、現状の問題や将来の問題を考える何らかのきっかけになれば幸いである。

## 謝辞

本報告は、主として 2003～2007 年頃に実施し公開済みの研究成果を、鋭敏化（加工）ステンレス鋼の SCC 特性の観点で改めて取り上げて紹介したものである。当時一連の研究を遂行するにあたり、腐食試験等の実施や各種の試験準備にあたっては、(株)原子力安全システム研究所の諸先輩やかつての同僚、助勢員などにかかわって頂いた。全員の名前を記載することは控えるが、本報告の執筆時現在の在籍者においては、高経年化研究グループ村上公治氏、黒崎登氏の、腐食試験の事前準備、運用、試験後の分析準備などへの多大な協力があった。この場を借りて謝意を表します。

引用した研究結果の一部は、独立行政法人原子力安全基盤機構の原子力安全基盤調査提案公募研究「粒界型応力腐食割れ(IGSCC)抑制のための炭化物析出条件に関する研究」（平成 16, 17, 18 年度）の一環として実施された。

## 引用文献

- (1) 小若正倫, アグネ承風社, “新版 金属の腐食損傷と防食技術”, 1995 年 9 月 25 日新版発行
- (2) 山本正弘, 加藤千明ら, “軽水炉の応力腐食割れ(SCC)事象とその評価手法 - 炉内構造物・配管の高経年化事象予測に向けた SCC 評価法 技術資料集”, JAEA-Review 2012-007, (2013)
- (3) F. Cattant, “Materials Aging in Light Water Reactors, Handbook of Destructive Assays 2020 Revision, EDF and MAI, (2020).
- (4) 日本原子力学会 水化学部会編, コロナ社, “原子炉水化学ハンドブック”, 2022 年 9 月改訂
- (5) 「水化学最適化」研究専門委員会編, “原子力プラントの水化学最適化の実績と将来展望”, 2003 年 8 月, 日本原子力学会発行
- (6) 明石正恒, “BWR 環境における鋭敏化ステンレス鋼の粒界応力腐食割れ”, 防食技術, 29, pp. 142-151(1980). BWR 環境における鋭敏化ステンレス鋼の粒界応力腐食割れ

- (7) 明石正恒, “ステンレス鋼の鋭敏化と BWR 模擬水中における粒界応力腐食割れの関係”, 防食技術, 30, pp.559-564 (1981).
- (8) 経済産業省 原子力安全・保安院, 「炉心シユラウドおよび原子炉再循環系配管の健全性評価について—検討結果の整理—」, 経済産業省白書・報告書, (2004) .
- (9) 鈴木俊一, “解説シリーズ 技術継承私塾, 2. 沸騰水型軽水炉用構造材料の高経年化と炉の安全性・信頼性評価 第1回 低炭素ステンレス鋼の応力腐食割れについて”, 日本原子力学会誌, Vol.64, No.4, p.216, (2022).
- (10) 有岡孝司, 山田卓陽, 寺地巧, 福村卓也, “PWR1 次系環境でのステンレス鋼の SCC 挙動, 第3章 PWR1 次系の酸素滞留域および高濃度ほう酸域での SCC 挙動”, INSS MONOGRAPHS No.5, (2012).
- (11) G. O. Ilevbare, F. Cattant and N. K. Peat, “SCC of Stainless Steels under PWR Service Conditions”, Fontevraud 7, A115 T03, (2010).
- (12) P.L. Andresen, M. M. Morra, “IGSCC of non-sensitized stainless steels in high temperature water”, Journal of Nuclear Materials 383, pp.97-111, (2008).
- (13) T. Couvant, P. Moulart, L. Legras et al., PWSCC of austenitic stainless steels of heaters of pressurizers, Proc. Int. of Fontevraud 6, (2006).
- (14) IRSN Report DG/2013-00005-EN, p.29, “IRSN's Position on Safety and Radiation Protection at Nuclear Power Plants in France, 2012”
- (15) T. Shoji, K. S. Lu, S. Hirano et al., Effects of Cold Work and Stress on Oxidation and SCC behavior of Stainless Steels in PWR Primary Water Environments, Proc. Int. Symp. Fontevraud 7, Sept. 26-30(2010).
- (16) N. Matsubara, T. Kobayashi, K. Fujimoto, Y. Nomura, N. Chigusa, S. Hirano, Fontevraud VII (2010).
- (17) ニューシア, “大飯発電所3号機 加圧器スプレイ配管溶接部における有意な指示”, 2020-関西-M0003 Rev.6, 更新日 2022/07/27
- (18) ASN, <https://www.french-nuclear-safety.fr/asn-informs/news-releases/stress-corrosion-phenomenon-detected-on-the-safety-injection-system-of-civaux-npp-reactor-1>, 公開日 2021/12/21
- (19) EPRI, 2022 technical report, Materials Reliability Program: Stress Corrosion Crack Growth Rates in Stainless Steels in PWR Environments (MRP-458).
- (20) 山田卓陽, 有岡孝司, “オーステナイト系ステンレス鋼溶接熱影響部の高温水中 SCC 進展挙動—これまでの研究状況と今後の課題—” INSS JOURNAL, Vol.30, p.222 (2023).
- (21) 原子力安全システム研究所 「粒界型応力腐食割れ (IGSCC)抑制のための炭化物析出条件に関する研究報告書」平成 16 年度度原子力安全基盤調査研究 (2005.3)
- (22) 原子力安全システム研究所 「粒界型応力腐食割れ (IGSCC)抑制のための炭化物析出条件に関する研究報告書」平成 17 年度度原子力安全基盤調査研究 (2006.3)
- (23) 原子力安全システム研究所 「粒界型応力腐食割れ (IGSCC)抑制のための炭化物析出条件に関する研究報告書」平成 18 年度度原子力安全基盤調査研究 (2007.3)
- (24) 山田卓陽, 寺地巧, 有岡孝司, “脱気高温水中におけるステンレス鋼の応力腐食割れ—粒界炭化物析出による SCC 抑制効果—” INSS JOURNAL, Vol.13, p.194 (2006).
- (25) 山田卓陽, 寺地巧, 宮本友樹, 有岡孝司, “脱気高温水中におけるステンレス鋼の応力腐食割れ—粒界炭化物析出による SCC 抑制効果, および Mo と Cr の影響評価—” INSS JOURNAL, Vol.14, p.197 (2007).
- (26) T. Yamada, T. Terachi and K. Arioka, “Effect of Grain Boundary Carbide on IGSCC Propagation in Stainless Steel under Deaerated and Hydrogenated High-Temperature Water Conditions” Proc. of the Int. Conf. on Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems, (Jeju Island, Korea, 2006).
- (27) T. Yamada, T. Terachi, K. Arioka, “Effect of Grain Boundary carbide on IGSCC growth of austenitic stainless steels in high-temperature pure water”, Corrosion/2008, Paper No. 08596 (2008).
- (28) K. Arioka, T. Yamada, T. Terachi, G. Chiba, “Influence of Carbide Precipitation and Rolling Direction on IGSCC Growth behaviors of Austenitic Stainless Steels in High Temperature Water”, 12th International Conference on Environment Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors-, TMS, (2005).
- (29) K. Arioka, T. Yamada, T. Terachi, R. W. Staehle, “Intergranular Stress Corrosion Cracking Behavior of Austenitic Stainless Steels in Hydrogenated High - Temperature Water”, Corrosion, 62, p.74, (2006).\_SSRT

- (30) K. Arioka, T. Yamada, T. Terachi, G. Chiba, “Influence of Carbide Precipitation and Rolling Direction on Intergranular Stress Corrosion Cracking of Austenitic Stainless Steels in Hydrogenated High-Temperature Water”, *Corrosion*, 62, p.568, (2006).\_CT
- (31) K. Arioka, T. Yamada, T. Terachi, T. Miyamoto, “Dependence of Stress Corrosion Cracking for Cold-Worked Stainless Steel on Temperature and Potential, and Role of Diffusion of Vacancies at Crack Tips”, *Corrosion*, 64, p.691, (2008).
- (32) 有岡孝司, 山田卓陽, 寺地巧, 福村卓也, “PWR1 次系環境でのステンレス鋼の SCC 挙動, 2.3.4 項 鋭敏化依存性とその電位の影響”, *INSS MONOGRAPHS No.5*, (2012).
- (33) D. Morton, E. West, T. Moss, G. Newsome, “The Temperature Functionality of Sensitized Stainless Steel SCC Growth in Deaerated Water”, 20<sup>th</sup> International Conference on Environment Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors-, (2022) Paper No. 17110.
- (34) ASTM E399-90 (Reapproved 1997) ,“Standard Test Method for Plane-Strain Fracture Toughness of Metallic Materials ”, p.15-17.
- (35) P. L. Andresen, “Effects of Temperature on Crack Growth Rate in Sensitized Type 304 Stainless Steel and Alloy 600”, *Corrosion* 49, No.9, p.714(1993).
- (36) K. Arioka, M. Hourai, S. Okamoto, K. Onimura, “The Effects of Boric Acid, Solution Temperature, and Sensitization on SCC Behavior under Elevated Temperature Water ”, *Corrosion/1983*, Paper No. 00135 (1983).