BWR 模擬環境における非鋭敏化材の SCC 感受性に及ぼす Cr, Ni の影響*

神崎 学**, 竹田貴代子**, 正木康浩**, 工藤越夫***

** 新日鐵住金株式会社

*** 元 住友金属工業株式会社

Effect of Cr and Ni on SCC Susceptibility in Non-sensitized Materials under Simulated BWR Condition *

Manabu Kanzaki**, Kiyoko Takeda**, Yasuhiro Masaki** and Takeo Kudo***

** *Nippon Steel & Sumitomo Metal Corporation*

*** *Former Sumitomo Metal Industries, Ltd.*

The effect of Cr and Ni on Stress Corrosion Cracking (SCC) susceptibility was studied in non-sensitized materials under simulated BWR condition. SCC tests were conducted by creviced 4 bent beam test as static strain method, and Slow Strain Rate Test (SSRT) as dynamic strain method. Cr affected markedly to prevent SCC in both SCC tests. Ni was effective to reduce SCC susceptibility under the dynamic strain test, however, not clear to affect SCC susceptibility under the static strain test. The effect of Cr was discussed for corrosion resistant film by examining strain electrode behavior and corrosion products. With increasing the Cr content in material, the repassivation behavior was improved and Cr concentration in inner side of corrosion product increased. These results suggest that Cr affects to suppress SCC due to improve corrosion resistance by Cr concentrated corrosion film.

Key words : BWR, stress corrosion cracking, non-sensitized material, Chromium, Nickel, film repassivation, corrosion product

1. 緒 言

沸騰水型原子炉(BWR)のシュラウドや再循環系配管には、鋭敏化が生じにくい低炭素ステンレス鋼が使用されているが、これら材料においても応力腐食割れ(SCC)が生じることが明らかとなっている。実機の SCC の特徴は、表層付近のき裂の発生箇所が表面加工による硬度の上昇がみられること、また表層部の割れは粒内割れ(TGCC)であり、母材内部で粒界割れ(IGSCC)に変化して進展している点である¹⁾。表層の加工層が SCC を加速していると考えられているものの、SCC のメカニズムはまだ十分明らかでない。

著者らはこれまで、表面加工層を有する 18-8 系オーステナイトステンレス鋼について、すき間付き 4 点曲げビーム試験による SCC 発生の限界応力の評価²⁾、及び低ひずみ速度試験(SSRT)を利用した加速評価法により、き裂進展挙動を評価してきた³⁾。それによると、SCC 発生には限界応力値が存在し、その値は公知の塩化物環境などに比べ極めて大きいこと、SSRT で評価した SUS316, SUS304, SUS347 のき裂進展速度は同程度であることを明らかにしてきた。

高温水中の SCC 感受性に対しては、鋭敏化が要因の一つと考えられ、Cr 量の影響が大きいことが推定され

る。またオーステナイトステンレス鋼には Ni が主要な元素として含まれている。寺地ら⁴⁾は、Cr の影響について皮膜構造の観点から調べている。それによると皮膜は外層 α -Fe₂O₃ 主体、内層 Cr, Ni を含むスピネル酸化物から成る。しかし SCC 感受性に及ぼす Cr や Ni 量の影響について調べた知見はほとんどない。

従って本研究では、上記の SCC 評価手法を利用して、BWR 模擬環境における非鋭敏化材の SCC 感受性に及ぼす Cr, Ni の影響を調べた。

2. 実 験

2.1 供試材

Table 1 に供試材の主要元素成分を示す。Fe をバランス元素とした。Cr 量の影響を系統的に調べる目的で、Ni 量を約 20% で一定にして Cr 量を 16.5 ~ 26.5% に変化させた A1 ~ A6 の 6 鋼種を作製した。Ni 量の影響を系統的に調べる目的で、Cr 量を約 20% で一定にして Ni 量を 12.6 ~ 59.8% に変化させた A2 及び B1 ~ B5 の 6 種の鋼または合金を作製した。C1 ~ C3 は Cr, Ni が 20% 前後の SCC 感受性を詳細に調べる目的に利用した。比較材として SUS316L, SUS304L, Alloy690 を用いた。

2.2 試験片

素材はラボ溶解により作製した。断面減少率 50% で冷間圧延した後に、最終の固溶化熱処理を 1333 K (1060 °C) に 1.8 ks (30 min) 保持後水冷で行った。実機の SCC では表面加工層が SCC 発生の加速要因と考えられているため、本研究では SCC 試験片に表面加工層を付与した。

* 第 59 回材料と環境討論会(旭川市 2012 年), 材料と環境 2014(一橋講堂 2014 年)で発表

**** 〒 660-0891 尼崎市扶桑町 1 番 8 号 (1-8 Fuso-Cho, Amagasaki, 660-0891 Japan)

Table 1 Chemical composition of materials (mass%).

	C	Cr	Ni	Mo
A1	0.010	16.5	19.4	-
A2	0.012	20.2	20.0	-
A3	0.015	22.9	20.0	-
A4	0.010	24.5	19.5	-
A5	0.016	25.2	19.9	-
A6	0.009	26.5	20.1	-
B1	0.015	20.4	12.6	-
B2	0.014	20.4	15.1	-
B3	0.016	20.5	17.5	-
B4	0.010	20.1	40.0	-
B5	0.010	20.2	59.8	-
C1	0.015	22.9	17.5	-
C2	0.019	25.4	15.0	-
C3	0.016	25.4	17.4	-
SUS316L	0.011	17.3	12.1	2.8
SUS304L	0.010	18.3	9.2	-
Alloy690	0.020	29.3	59.8	-

(- : not added)

加工層の付与条件を Table 2 に示す。

すき間付き 4 点曲げビーム試験では、厚さ 0.002 m、幅 0.01 m、長さ 0.075 m の板状試験片を作製し、表面より深さ 5×10^{-5} m の位置での試験片断面の硬度 $Hv = 300$ を目標に、固溶化材に砥石による機械加工を施した。機械加工は、試験片供試面を一樣に加工するため平面研削を用いた。研削は、平面研削盤 (OKAMOTO-PSG-63) にて、砥石粒度 #36 で研削油を用い、一方向に 3×10^{-5} m ずつ往復 1 回で総切込み量 6×10^{-5} m とした。

SSRT 試験片は厚さ 0.005 m の板材にフライス加工を行った。フライス加工後、加工面が試験片の片面となるように SSRT 試験片を切り出した。これにより表層から深さ 2×10^{-5} m の硬度は $Hv = 250 \sim 300$ となった。

2.3 SCC 試験

2.3.1 静的ひずみ試験

静的ひずみによる SCC 試験は、Fig. 1 に示すように、試験片を 2 枚重ねにしてすき間を形成したすき間付き 4 点曲げビーム試験を採用した。すき間付き 4 点曲げビーム法において、応力 σ の制御は ASTM G39-73 で規格化された下式により求めた値に準拠した。

$$\sigma = 12Ety / (3L^2 - 4A^2)$$

E : 縦弾性係数 (MPa), t : 試験片厚さ (2 mm),

y : たわみ量 (mm), L : 外側支点間距離 (60 mm),

A : 内外支点間距離 (25 mm)

Table 2 Surface conditions of SCC specimens.

	Crevice 4 bend beam test	SSRT
Method	Grinding	Milling
Tool	#36 whetstone with oil	Sandvik $\Phi 32$, chip 2030
Condition	Reciprocal motion	Rotate at 980rpm, Move to long direction of the specimen only one way, 0.002 m/s
Depth of working	6×10^{-5} m	10^{-3} m

Fig. 1 Crevice 4 bent beam test specimen (unit: mm).

$\sigma_{0.2}$: 0.2%耐力 および E は、各々のサンプルについて、常温引張試験で得られた応力-ひずみ曲線より求めた値を用い、付加応力 σ は $\sigma/\sigma_{0.2} = 1$ となるように制御した。試験片の繰り返し数は 2 とした。試験は容量 3 L で接液部 SUS316 製の静置式オートクレーブを用い、温度は 561 K、圧力は 8 MPa、溶存酸素濃度は酸素ガスで飽和させて 32 ppm、試験時間を 1000 h とした。試験条件を Table 3 に示す。

試験後のサンプルは、板幅中央を切出し、断面方向から割れの有無を調査した。

2.3.2 動的ひずみ試験

動的ひずみによる SCC 試験として SSRT を行った。SSRT では、SCC を加速させるために、すき間を付与した。板状 SSRT 試験片の両面にグラファイトファイバークレーブ (GFW) を置き、ステンレス板で挟み、ボルト・ナットで締め付けた (Fig. 2)。GFW は塩化物イオンを除去する目的で、高温純水で洗浄を行った。静置式オートクレーブで $573 \text{ K} \times (8.6 \times 10^4) \text{ s}$ を 6 回以上繰り返し、塩化物イオン濃度 $< 0.1 \text{ ppm}$ であることを確認した。ステンレス板 (0.002 m 厚さ $\times$ 0.02 m 角) 及びボルト・ナットには試験環境と同じ条件で予備酸化して酸化皮膜を形成した SUS316L を用いた。すき間は、締め付け後の両側板のすき間を 0.0025 m (GFW 元厚さは両面各々 0.002 m) にすることで制御した。

試験には容量 8.6 L で接液部 Alloy690 製の循環式オートクレーブを用いた。温度は 561 K に制御し、溶存酸素については腐食を加速させる目的で酸素ガスをバブリングにより吹き込んだ。SCC を加速させる目的で硫酸イオンを添加した。硫酸イオン濃度は、試験開始時の電気伝導度が $1 \mu\text{S}/\text{cm}$ となるように設定した。すなわち、循環

Table 3 SCC test conditions.

	Crevice 4 bent beam test	SSRT
Temperature (K)	561	
Pressure (MPa)	8	
Dissolved oxygen (ppm)	32	
Conductivity ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	< 0.1	1
Duration	1000 h	Strain rate 3×10^{-7} /s Strain 6, 10 %

Cr 量が 20.5 % 以下では, SCC が発生したが, Cr 量が 22.5 % 以上になると SCC は発生しなかった. 従って SCC の発生に対して Cr 量の影響が大きく, 本試験における SCC 抑制限界 Cr 量は 22.5 % とみなされた. 一方 Ni 量については, その違いにより SCC 有無に差は見られず, Ni の影響は明確ではなかった.

3.2 SSRT 試験による SCC 挙動

SSRT 試験後サンプルのフライス加工面を表面にして断面方向から割れの深さを光学顕微鏡で観察した. 代表的なサンプルの試験後断面観察例を Fig. 5 に示す. 割れは一つのサンプルに複数存在し, 粒内, 粒界いずれでも観察された.

最大割れ深さのひずみ量依存性を Fig. 6 に示す. ここで Fig. 6 (a) は, 最大割れ深さのひずみ量依存性に及ぼす Cr 量の影響を調べた結果, Fig. 6(b) は, 最大割れ深さのひずみ量依存性に及ぼす Ni 量の影響を調べた結果である. いずれの条件でもひずみ量の増加と共に最大割れ深さは増加し, き裂が進展していることが確認された.

Fig. 6 を用いて, 停止ひずみ量 6, 10 % のデータと原点を結ぶ近似直線を算出した. この傾きにひずみ速度を乗じて, き裂進展速度を導出した. き裂進展速度に及ぼす Cr, Ni の影響を Fig. 7 に示す. Fig. 7(a) は, き裂進展速度に及ぼす Cr 量の影響を, Fig. 7(b) はき裂進展速度に及ぼす Ni 量の影響を示す. Cr, Ni 量の増加と共に, き裂進展速度は減少した. 特に Cr 量の影響が顕著となり, Cr 量が 24.5 % 以上では表面加工層を有する場合においても, 優れた耐 SCC 性を示した.

すき間付き 4 点曲げビーム試験では Cr 量が 22.9 % では SCC 発生しなかったが, SSRT 試験では SCC の進展が見られた. これは試験法の違いに依るものと考えられる. すき間付き 4 点曲げビーム試験では静的ひずみ条件で一旦形成された耐食性皮膜は比較的安定と考えられる

Fig. 5 Cross sectional view of specimens after SSRT (10% strained).

Fig. 6 Crack growth behavior of materials in this study by SSRT.

Fig. 7 Effect of Cr and Ni on SCC crack growth rate obtained with SSRT.

が, SSRT 試験では動的ひずみにより耐食性皮膜が破壊されて SCC 感受性が高くなったと推察した.

SCC 試験の結果より, SCC 感受性の低下には, Cr 量の増加が有効と考えられた. 従って, 以下に Cr の効果について, 耐食性への影響の観点から考察した.

3.3 皮膜修復挙動に及ぼすCrの影響

非鋭敏化材のSCCの機構について定説はないものの、BWR 環境におけるIGSCCは鋭敏化が要因の一つで、活性溶解機構⁶⁾を用いて説明できる。それによると、金属が引張応力を受けた時に、転位が移動しすべりステップを生じ、このすべりステップの形成により不動態膜が破壊し新生面が露出すると、その新生面が活性溶解してSCCが進行すると考えられている。

アノード分極挙動を測定した結果をFig. 8に示す。分極挙動に及ぼす母材成分の影響は比較的小さく、ひずみ電極測定を行う $-0.3 \text{ V}_{\text{SHE}}$ は、活性域から不動態域の遷移領域となる。前述の様にSCCが不動態膜の破壊により進行すると考えると、本試験条件で不動態膜が破壊された条件での皮膜修復挙動が有効に評価できると考える。

ひずみ電極測定結果をFig. 9(a)に示す。いずれのサンプルもひずみ付与直後は、環境中で生成した皮膜が破壊されて高い電流密度を示し、その後皮膜の修復と共に電流密度が減少した。Cr量の増加と共に、皮膜破壊直後

Fig. 8 Anodic polarization curves.

Fig. 9 Effect of Cr on repassivation behavior.

の電流密度は減少し、さらにその後の減少も早くなることから、皮膜は早期に修復すると考えられた。電流密度を積分して求めた電気量のCr量依存性をFig. 9(b)に示す。Cr量の増加と共に電気量は減少している。電気量が小さい程、皮膜が破壊された際に新生面が露出して、その後不動態膜が形成するまでの溶解量が少なくなると考えられる。Crは皮膜破壊時の新生面からの溶解を抑制し、その後の不動態膜形成を促進すると考えられた。

3.4 腐食生成物に及ぼすCrの影響

Fig. 10にCr量25.2% (A5)の腐食生成物分析結果を一例として示す。ここでCr, Ni, Feは酸化物として検出されたものの分布である。腐食生成物はFeが主体で、Ni, Crを含む酸化物からなる。また、Cr酸化物は腐食生成物の内層側で濃化している。Cr量が16.5% (A1), 20.2% (A2)のサンプルでも同様の傾向が観察された。Cr濃度の最大値における $\text{Cr}/(\text{Cr} + \text{Fe} + \text{Ni})$ の値を腐食生成物中最大Cr濃度として、母材Cr量との関係をFig. 11に示す。母材Cr量の増加と共に腐食生成物中最大Cr濃度は増加した。

TEM観察の結果をFig. 12に示す。粒状とそれ以外の皮膜部に分けて分析した結果、皮膜中のCr濃度は、母材のCr量が20%以上のサンプルで24%まで増加していた。溶存酸素環境中で生成する皮膜に対するCrの影響は寺地ら⁴⁾の結果がある。それによると溶存酸素環境中の皮膜はFe主体からなり、Cr量を10から20%に変化

Fig. 10 Depth profile of the elements in corrosion product by XPS analysis.

Fig. 11 Effect of Cr on chemical composition in corrosion product by XPS analysis.

EDX analysis (mass %)			
	16.5Cr-19.4Ni-Fe bal. (A1)	20.2Cr-20.0Ni-Fe bal. (A2)	25.2Cr-19.9Ni-Fe bal. (A5)
Precipitate	Fe:62, Cr:10, Ni:28	Fe:62, Cr:10, Ni:28	Fe:56, Cr:17, Ni:27
Film	Fe:57, Cr:15, Ni:28	Fe:52, Cr:24, Ni:24	Fe:54, Cr:24, Ni:22

Fig. 12 TEM analysis results of corrosion products.

させると、皮膜厚さはほとんど変化せず、母材との界面近傍でCr濃度が増加しており、本結果と一致するものであった。従って、本結果の母材Cr量が増加することで腐食生成物中のCr濃度が増加することは、妥当な結

果と判断した。

ひずみ電極測定と腐食生成皮膜に及ぼすCrの影響評価より、母材のCr量が増加すると、Cr濃度の高い皮膜が形成され、SCC感受性の低下につながると考えられた。

4. 結 論

BWR模擬環境における非鋭敏化材のSCC感受性に及ぼす合金元素の影響を評価し、以下の結論を得た。

- (1)Cr, Niは、いずれもSCC感受性の低下に有効な元素である。特にCrの効果は顕著である。
- (2)24.5%以上Crを含む材料は、表面加工層を有する場合においても優れた耐SCC性を示す。
- (3)Crの作用は、Cr濃度が高い皮膜を形成して、SCC感受性を低下させると考えられた。

参 考 文 献

- 1) S. Suzuki, K. Takamori, K. Kumagai, S. Ooki, T. Fukuda, H. Yamashita and T. Futami, *J. High Press. Inst. Jpn.*, **42** [4] 188 (2004).
- 2) K. Takeda, A. Taniyama, T. Kudo, H. Uchida and J. Mizuki, *Zairyo-to-Kankyo*, **58**, 228 (2009).
- 3) M. Kanzaki, K. Takeda and T. Kudo, *Zairyo-to-Kankyo*, **56**, 259 (2007).
- 4) T. Terachi and K. Arioka, *Proc. of JSCE materials and Environments* 2005, p.95, JSCE (2005).
- 5) S. Szklarska-Smialowska and G. Cragnolino, *Corrosion*, **36** [12] 653 (1980).
- 6) M. Kowaka, *Metal Corrosion Damage and Protection Technology* (1983).

(Manuscript received March 28, 2014;
in final form July 24, 2014)

要 旨

BWR模擬環境中における非鋭敏化材の応力腐食割れ(SCC)感受性に及ぼすCr, Niの影響を調べた。SCC感受性の評価には静的ひずみ試験としてすき間付き4点曲げビーム試験と、動的ひずみ試験として低ひずみ速度試験(SSRT)を行った。その結果、Crはいずれの試験においてもSCC抑制に対して有効であり、その効果は顕著であった。一方Niは動的ひずみ試験においてSCC抑制に有効であったが、静的ひずみ試験における影響は明確ではなかった。Crの作用について、耐SCC性保護皮膜形成の観点から、ひずみ電極測定及び腐食生成物解析により調べたところ、Cr量の増加とともに、皮膜修復能が向上した。腐食生成物中の内層側に生成するCr濃化酸化物中Cr濃度が増加することから、Crが濃化した皮膜を形成して、耐SCC性を向上させると考えられた。

キーワード BWR, 応力腐食割れ, 非鋭敏化材, クロム, ニッケル, 皮膜修復, 腐食生成物