軽水炉水環境下における原子炉圧力容器鋼の応力腐食割れ*

庄子哲雄^{*2}, 相沢周二^{*1}, 高橋秀明^{*2}

Stress Corrosion Cracking of Nuclear Pressure Vessel Steels in Pressurized High Temperature Waters

Tetsuo SHOJI, Syuji AIZAWA, and Hideaki TAKAHASHI

The quantitative evaluation of the subcritical crack growth behavior of nuclear pressure vessels and piping steels in pressurized high temperature water has been receiving extensive attention to ensure the structural integrity of nuclear pressure vessels and piping. Recent research progress in this field suggests the significance of the sulfur content of steels in assessing susceptibility to environmentally assisted cracking of these steels in high temperature water from the view point of solution chemistry at a crack tip, where dissolution of MnS, non-metallic inclusion, results in an enrichment of S anion, such as SO_4^{2-} . Hence, it is necessary to simulate the solution chemistry at a crack tip for the slow strain rate test (SSRT) by use of a smooth specimen which has been commonly used as a useful tool to see stress corrosion cracking characteristics in a short time. In this study, SSRT tests are performed in simulated BWR or PWR environments, and specimen electrochemical potentials are controlled chemically or potentiostatically. The cracking potential of this material/environments systems are examined quantitatively as a function of temperature, sulfur content in steels and also SO_4^{2-} contents in solution, simulating crack tip solution chemistry. Cracking potential showed a lower value of about 250°C, rather than 288°C. Sulfur content of steel and SO_4^{2-} concentration in solution can drastically influence the cracking potential and some amount of sulfur in steels or SO_4^{2-} anion at a crack tip make it possible to crack at a BWR or PWR condition.

Key Words: Fracture, Subcritical Crack Growth, Nuclear Pressure Vessel Steels, Slow Strain Rate Test, Stress Corrosion Cracking, Cracking Potential

1. 緒 言

高温高压水中において原子炉圧力容器鋼に応力腐食割れ(SCC)および腐食疲労(CF)が生じることは、軽水炉の構造健全性を確保する上で重大な問題であり、それら環境助長割れの定量的な評価が必要不可欠である。軽水炉水環境下における影響因子は、冶金学的、力学的そして環境因子と多岐にわたっているが、環境割れが材料と環境の電気化学反応に直接関与していることから、鋼の電気化学的電位が非常に大きな影響をもつことが容易に予想される。また、鋼の自然腐食電位が環境中の溶存酸素濃度と温度により大きく変化することから、温度効果も含めた環境割れの電位依存性解明が現在急務となっている。さらに、溶存酸素濃度が大きく異なる沸騰水形(BWR)原子炉と加圧水形(PWR)原子炉環境とでは割れ機構が異なる可能性も示唆されている⁽¹⁾。

一方、近年、鋼中の硫黄含有量が腐食疲労き裂伝ばに対し、極めて重大な影響を及ぼすことが明らかとなり⁽²⁾、このような観点も含めて ASME Boiler and

Pressure Vessel Code XI⁽³⁾のき裂成長評価線図の見直しを目的とした国際協力研究が国際腐食疲労評価委員会(ICCGR)により実施されてきている。しかしながらき裂先端における電位とpHは沖合におけるものに比して大きく変化する⁽⁴⁾、また反応生成物としての不動態被膜あるいは環境中における硫黄の存在形態は電位とpHに依存する。それゆえ、き裂の初生と伝ばではその機構が異なることも予想され、鋼の電気化学的電位に着目した、より詳細な環境助長割れ機構を検討する必要がある。

以上のような観点に立脚し、本研究においては硫黄含有量の異なる複数の原子炉圧力容器用鋼を対象とし、平滑丸棒試験片を用いて低ひずみ速度試験(Slow Strain Rate Test, SSRT)を試験片の電位を制御しつつ模擬軽水炉水環境下で実施し、割れ感受性に及ぼす温度効果ならびに硫黄含有量の影響を定量的に評価した結果について報告する。

2. 実験方法

2・1 試験片形状 実験に供した材料は、原子炉圧力容器鋼 A 508 C 1, IIIならびに A 533 B であり、A 508 鋼については低硫黄材を、また A 533 B 鋼については低および中硫黄材の2種類の鋼材を準備した。

* 昭和61年7月2日 第23回シンポジウムにおいて講演、原稿受付 昭和62年4月8日。

^{*1} 学生員、東北大学大学院 (〒980 仙台市荒巻字青葉)。

^{*2} 正員、東北大学工学部。

本材料の化学成分、機械的性質をそれぞれ表1、2に示す。この3種類の鋼材より、図1に示す試験部直径 $\phi 3$ mm、ゲージ長40 mmの平滑丸棒引張試験片を製作した。試験片採取方向はすべてT方向であり、負荷方向は圧延方向と垂直である。

2.2 実験装置 試験片の電気化学的電位測定にはAndresen⁽⁵⁾により用いられたものと同タイプの高圧高圧水用圧力平衡形Ag/AgCl外部照合電極を用いた。電極液は0.1 N KCl溶液を使用した。これより得られる実測値 E_{obs} は本来熱力学的な値ではないが、これまでの研究により補正値が求められており⁽⁶⁾本研究においても式(1)により標準水素電極電位 E_{SHE} を求めた。

$$E_{\text{SHE}} = E_{\text{obs}} + 0.2866 - 0.001(T - 25^{\circ}\text{C}) \\ + 1.745 \times 10^{-7}(T - 25^{\circ}\text{C}) \\ - 3.03 \times 10^{-9}(T - 25^{\circ}\text{C}) \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 T : 試験温度($^{\circ}\text{C}$)

本論文では電位はすべて標準水素電極基準で表す。

本実験に使用したオートクレーブの詳細を図2に示す。試験片のゲージ部以外を熱収縮性テフロンチューブで被覆することにより、試験片とオートクレーブを

電気的に絶縁している。また試験溶液は図3に示すように、貯水槽で所定の溶存酸素濃度まで脱気された後高圧プランジャーポンプにより加圧され予熱器を通りオートクレーブ内で所定の高温高圧水となる。オートクレーブを出た熱水は冷却器、保圧弁を介して最終的に貯水槽に戻る。貯水槽の水は常にイオン交換樹脂筒により精製されている。

2.3 実験手順 実験は表3に示すBWRおよびPWR模擬環境下で実施した。BWR模擬環境下では低硫黄A508鋼を対象とし、試験温度を変化させるとともに、貯水槽に注入する窒素ガス量を調節することにより溶存酸素濃度を変化させ、自然腐食電位を化学的に制御した。一方、PWR模擬環境下ではA533 B鋼を対象とし、対極として白金板を試験片ゲージ部のまわりに円環状に取付け、ポテンショスタットを用いて電気化学的に試験片の電位制御を行った。環境を所定の圧力、温度に調節した後、上述の方法で試験片の

表1 化学成分

Chemical composition (wt %)											
Material	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu	N	
A508 CLM Low S	0.19	0.20	1.45	0.003	0.003	0.70	0.15	0.48	0.05	0.0088	
SA533 B Low S	0.17	0.24	1.37	0.003	0.004	0.60	0.07	0.46	0.02		
SA533 B Medium S	0.21	0.29	1.45	0.007	0.014	0.65	0.03	0.51	0.03		

表2 機械的性質

Mechanical properties (at 300 $^{\circ}\text{C}$)				
Material	Yield stress (MPa)	Tensile strength (MPa)	Elongation (%)	Reduction of area (%)
A508 CLM Low S	404	553	19.7	70.8
A533 B Low S	416	586	20.8	70.0
A533 B Medium S	422	608	18.3	57.2

表3 実験条件

Test condition		
	BWR	PWR
Pressure (MPa)	8.3	12.3
Test temp. ($^{\circ}\text{C}$)	150 ~ 288	288
Conductivity ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	< 0.2	< 20
PH (at R.T.)	5.9 $\pm$ 0.1	6.9 $\pm$ 0.1
Flow rate (l/hr)	6.0	4.2
D. O. (ppb)		< 10
L i ⁺ (ppm)	—	2
B (ppm)	—	500

図1 試験片形状

図2 オートクレーブ

図3 高温高圧水循環ループ

電位を制御し、INSTRON 形万能試験機を用いて、ひずみ速度 $\dot{\epsilon}=2.1 \times 10^{-6}, 4.2 \times 10^{-6} (\text{s}^{-1})$ で、試験片が破断するまで実験を行った。実験後、試験片の断面収縮率、破断伸びを測定した。

3. 割れ臨界電位とその温度依存性

3.1 溶存酸素濃度と自然腐食電位の関係 図4にBWR模擬環境下で得られた溶存酸素濃度と自然腐食電位 E_{corr} の関係を示す。比較のため、Indig⁽⁶⁾により得られているデータも併せ示している。

本結果の288°CおよびIndigの274°Cの結果、および低溶存酸素濃度域をのぞいた250°Cの結果は両者比較的よく一致しているが、200°Cでは明らかな相違が認められる。Indigの用いた材料は圧力容器鋼であり、化学成分、機械的性質ともに本材料とほとんど差がないため、この結果は単に材料依存性によるものだけでなく実験装置の違い等により生じたものと考えられ、今後の環境割れ試験に際して溶存酸素濃度の制御ばかりでなく試験片の電位測定の必要性を示しているといえよう。

3.2 BWR模擬環境におけるSSRT試験 実験終了後、試験片を観察するとすべての温度下で、電位に依存してSCC感受性を示し、擬へき開破壊を呈する複数のき裂が試験片平滑表面から初生、伝ばしてい

ることが認められた。最大応力、断面収縮率ならびに破断伸びはともに多少変化を示したが、SCCに対してあまり敏感でなかった。そこで破断した試験片の一方を用いて走査形電子顕微鏡(SEM)観察を行い、破断面上に成長している全き裂の長さを破面周縁より半径方向に測定し、その内の最大長さ Δa_{max} を測定した。

図5に溶存酸素濃度と Δa_{max} の関係を示す。250°Cにおいて Δa_{max} は溶存酸素濃度とともに大きく増加するのに対し、他の温度ではその関係が緩やかになっており、図4と比較するとこの結果は E_{corr} の影響を反映していると考えられ、これまで述べられてきたように⁽⁷⁾、環境割れに対する溶存酸素濃度の効果が化学的なポテンシオスタットとして E_{corr} を変化させることであることがわかる。図6に E_{corr} と Δa_{max} の関係を示す。すべての温度で割れに対する臨界電位 E_c が存在し、 $E_c < E_{\text{corr}}$ のとき割れが初生し、 $E_c \geq E_{\text{corr}}$ では完全に延性破壊を呈することが認められ、これから

図4 溶存酸素濃度と E_{corr} の関係

図5 溶存酸素濃度と Δa_{max} の関係

図6 E_{corr} と Δa_{max} の関係

図7 割れ臨界電位の温度依存性

鋼の電位により割れ感受性を定量的に評価できることがわかる。また、図7に示すように腐食電位-温度グラフ上に、 $200\mu\text{m}$ 以上の Δa_{max} を示したものを●印、それ以下の Δa_{max} を示した割れ領域の境界上と思われる割れを○印、そして完全に延性破壊を呈したものを○印で示すと、SSRT試験によるSCC割れ発生領域を明りようにとらえることができる。Congletonら⁽⁷⁾は、臨界電位 E_c は温度によらず $E_c \approx -200\text{ mV}$ が一定であり、さらに鋼の電位が等しいとき温度の上昇とともにき裂伝ば速度は加速すると報告しているが、本結果では E_c に明らかな温度依存性が観察され、 $200\sim 250^\circ\text{C}$ で最も卑となり $E_c \approx -200\text{ mV}$ 、 288°C では $E_c \approx -140\text{ mV}$ 、 150°C では非常に貴となり $E_c \approx 100\text{ mV}$ となった。また、図8に示す E_{corr} と $\dot{a}$ (ここで、 $\dot{a} = \Delta a_{\text{max}}/t_f$, t_f : 破断時間)の関係からわかるように、 200°C においてき裂伝ば速度の著しい加速が認められた。

また、破断したもう一方の試験片の平滑表面に初生している最大のき裂の中心に沿って試験片を半割りにし、その断面上に観察されるき裂の個数を測定した。

図8 $\dot{a}$ と E_{corr} の関係

図9 き裂の個数と電位の関係

得られたき裂の個数は、図9に示されるように $E_{\text{corr}} \approx -100\text{ mV}$ でピーク値を示し、電位とともに単調な減少を示した Δa_{max} , $\dot{a}$ とは異なる電位依存性を呈しており、き裂の初生と伝ばではその機構が異なることがうかがわれる。

4. 割れ感受性に及ぼす硫黄の影響

4.1 PWR 模擬環境における SSRT 試験 本実験で得られた種々の電位下における中硫黄 A 533 B 鋼に対する荷重-変位曲線を図10に示す。電位が貴になるに従い、最大荷重、破断伸びともに著しく減少しており、SCC割れに対して鋼の電位が大きな影響を及ぼすことがわかる。また、図11に示す電位と断面収縮率の関係からわかるように、電位が貴になると中ならびに低硫黄材ともにその断面収縮率が急激に低下し、激しくSCCを生じていることが認められる。さらに、電位が -1000 mV と非常に卑な場合においても断面収縮率の低下が観察された。この実験条件は、Feの安定領域にあるため⁽⁸⁾、この結果は低電位下において本材料に水素脆化割れが生じ得ることを示している。図12に電位と Δa_{max} の関係を示す。これから中ならびに低硫黄材ともにBWR模擬環境同様明らかな割れ臨界電位 E_c が存在し、さらに、それが鋼の硫黄含有量

図10 荷重-変位曲線(中硫黄材)

図11 断面収縮率に及ぼす電位の影響

に依存していることがわかる。低硫黄材では、 $E_c \approx -100$ mVであったものが、中硫黄材においては、 $E_c \approx -200$ mV と 100 mV 程度卑となり、鋼中の硫黄含有量により割れ感受性が高くなっていることがわかる。さらに、破断面を SEM 観察した結果、中ならびに低硫黄材ともに図 13 に示すように、擬へき開破壊を呈するき裂上に MnS の溶解したあとが観察され、割れは常に MnS に沿って初生、伝ばしていることが確認された。これは、鋼中の硫黄がき裂伝ばだけでなく、初生に対しても大きな影響を及ぼしていることを表している。また、図 12 で Δa_{max} は中硫黄材では電位

図 12 試験片電位と Δa_{max} の関係

図 13 擬へき開破面(中硫黄材 $E=0$ mV)

図 14 き裂の個数と電位の関係

とともに単調に増加しているのに対し、低硫黄材ではその飽和する傾向が認められる。一方、平滑表面に初生したき裂の個数は図 14 に示されるように低硫黄材において増大し、中硫黄材では飽和しておりき裂の初生と伝ばにおいて鋼中の硫黄がもたらす効果は異なっていることがわかる。

4.2 臨界電位と硫黄含有量の関係 図 15 に BWR 模擬環境下における A 508 鋼および PWR 模擬環境における A 533 B 鋼の SSRT 法による SCC 割れ臨界電位と鋼中の硫黄含有量の関係を示す。図中、* 印を添えた実験点は ICCGR ラウンドロビン試験における結果⁽⁹⁾を用いた。これから、臨界電位は材料および環境にはほとんど依存せず、鋼中の硫黄含有量にのみ支配されていることがわかる。また、実プラントにおける腐食電位は BWR 環境では約 -200 mV, PWR 環境下では $-500 \sim -800$ mV と考えられており、同図から BWR 環境において中硫黄材に SCC の初生(ただし高応力条件)が生じ得ることを読み取ることができる。

4.3 割れ初生機構と硫黄効果 割れ感受性を示した試験片の平滑表面を観察すると、割れは図 16 に

図 15 割れ臨界電位の硫黄含有量依存性

図 16 ピットから成長した割れ(中硫黄材 $E=0$ mV)

示すようにピットから初生している場合が卓越しており、また、中硫黄材に比して低硫黄材におけるピットが極めて小さいことが認められた。割れが常に鋼中の MnS に沿って初生、伝ばしていたことを考慮すると、式(2)に示す MnS の溶解に起因してピットが生成するものと考えられる。

しかしながら、本実験条件下では硫黄の存在形態として SO_4^{2-} イオンが安定であることが化学熱力学の計算により示されており⁽⁸⁾、式(3)の反応が進行する。

式(3)からピット内の pH は、沖合に比して非常に小さくなっていることが予想される。

Congleton ら⁽⁷⁾は、酸化被膜を X 線回折することにより、 Fe_3O_4 と Fe_2O_3 の境界領域、すなわち図 17 に示す斜線域が軽水炉水環境下における割れ発生領域であることを明らかにしている。同図には、本実験条件を併せ示しているが、これから、環境の pH 低下が割れ初生に対する必要条件であり、それゆえ、ピットからのみ割れが初生し得ることがわかる。また、低硫黄材においては鋼中の MnS が非常に少ないことから、ピット内の pH を十分に低下させるには MnS の溶解あるいは Fe の溶解を大きくさせる必要があり、その結果中硫黄材に比して臨界電位が貴になるものと考えられる。

5. 結 言

硫黄含有量の異なる複数の原子炉圧力容器鋼を対象とし、模擬軽水炉水環境において試験片の電位を化学的あるいは電気化学的に制御しつつ SSRT 試験を実施し、以下のような知見を得た。

(1) 150~288°C で種々の溶存酸素下の BWR 模擬実験条件下で割れ臨界電位 E_c が存在し、 $E > E_c$ のとき割れが発生し、また、 $E \leq E_c$ のとき割れが生じないことを明示した。

(2) 割れ臨界電位 E_c は、温度によって変化し、低硫黄材については 200~250°C において最も卑となり、約 -200 mV を示し、288°C では約 -140 mV となる。一方、150°C においてはかなり貴となり約 100 mV となった。

図 17 割れ発生領域

(3) PWR 模擬環境においても BWR 環境同様に明確な割れ臨界電位 E_c が存在し、その値が材料中の硫黄含有量に依存することを明らかとした。288°C においては低硫黄材に対して $E_c \approx -100$ mV、中硫黄材に対しては $E_c \approx -200$ mV と得られた。

(4) 破壊モードは BWR 環境および PWR 環境ともに擬へき開を呈する。また、電位が -1 000 mV と非常に卑な場合には水素脆化割れが生じ得る。

本研究の一部は昭和 60, 61 年度文部省科研費一般研究(C)課題番号 60550045 ならびに(財)国産技術振興会第 18 回倉田奨励金によって行われたものであることを付記する。

文 献

- (1) Atkinson, J. D., ほか 2 名, *Proc. IAEA Specialists' Meeting on Subcritical Crack Growth*, Sendai, (1985-5), 166.
- (2) Takahashi, H., ほか 2 名, 文献(1)の 593 ページ.
- (3) *ASME Boiler and Pressure Vessel Code/An American National Standards Section (ANTI/ASME BPV)*, Division 1 1980, Appendix A, (1980), ASME.
- (4) Ford, F. P., ほか 2 名, *General Electric Report*, RP 2006-6 (1895).
- (5) Andresen, P. L., *General Electric Report*, CRD 088 (1981).
- (6) Indig, M. E., ほか 2 名 (Parkins, R. N. 編), *Review on Coatings and Corrosion*, 5. Freund Ltd, Israel, (1982), 173.
- (7) Congleton, J., ほか 2 名, *Corrosion Sci.*, 25-8/9(1985), 633.
- (8) Ford, F. P., 文献(1)の 317 ページ.
- (9) Cowen, H. C., 文献(1)の 120 ページ.

討 論

〔質問〕 小寺沢 啓司〔姫路工業大学〕
硫黄含有量の異なる原子炉圧力容器鋼を用いて模擬

軽水炉水環境下の SSRT 試験を行われ、興味ある結果を得られたことに敬意を表する。次の点についてご

教示願いたい。

(1) 割れは MnS に沿って初生, 伝ばし, 中硫黄材では低硫黄材に比べ大きなピットが生成し, $\Delta a_{\max}$ は大きい, 数は少ないことを確認されているが, それらは MnS の分布状態(大きさおよび密度)と対応しているのか。

(2) 図 11 の -1000 mV において断面収縮率の低下が観察されており, 水素脆化の可能性を推察されているが, 破面上には水素脆化割れの痕跡は認められたか。

〔回答〕 (1) 割れ発生, 伝ばに対する MnS の影響の主たるものは, 局所的な水化学の変化と考えられ, S を含んだアニオン濃度の上昇が重要な役割を果

たしている。したがって原則的には, 局部的濃度決定に支配的な MnS の大きさと分布に割れは対応するものであるが, ほかに, 一つのき裂が著しく大きくなり, 荷重降下が著しい場合には, き裂の数が減少する事に対する考慮も, き裂の大きさ, 数と MnS の分布の対応を見る上で必要である。

(2) -1000 mV において得られた破面は, 通常の延性破面とは全く異なるものの, 水素脆性の典型的な破面と考えられる擬へき開破面あるいは粒界破面とも異なる。破面の様相は明らかに非延性破面であるが, その形成過程については十分解明が進んでおらず, 今後の検討課題と考えている。