

JAERI-M
83-063

BWR近似運転条件におけるType 304
鋼管の粒界型低温応力腐食割れ

1983年4月

木内 清・近藤 達男

JAERI-M レポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。
入手の間合わせは、日本原子力研究所技術情報部情報資料課（〒319-11 茨城県那珂郡東海村）
あて、お申しこしてください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-11 茨城
県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費頒布をおこなっております。

JAERI-M reports are issued irregularly.

Inquiries about availability of the reports should be addressed to Information Section, Division
of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun,
Ibaraki-ken 319-11, Japan.

© Japan Atomic Energy Research Institute, 1983

編集兼発行 日本原子力研究所
印刷 山田軽印刷所

BWR 近似運転条件における Type 304 鋼管の
粒界型低温応力腐食割れ

日本原子力研究所東海研究所燃料工学部

木内 清・近藤 達男

(1983年3月16日受理)

BWR 近似条件で間歇運転している装置の主循環ポンプクーラーの低温部で SUS 304 オーステナイトステンレス鋼配管に割れが発生した。検査の結果リークは、一次側冷却水の純水側管壁に生じた IGSCC が進展し貫通したためと分った。同じ管の二次側には、インヒビターによる水質調整がなされているために若干の孔食のみで割れは生じていない。通常純水中の IGSCC は、高温で経験されることが多いが、この事例は 60°C 程度の低温でも発生することがあり得ることを示している。IGSCC の発生要因について、材料の冶金学的な因子、とくに鋭敏化の程度及び溶存酸素濃度、水質、応力状態などから推論を行った。IGSCC の原因となるこれらの複合因子の解析から得た結果は、一般の BWR の運転条件下でも考えられる問題とも共通する知見である。プラズ停止中の水質管理が IGSCC 防止の観点で重要なことを指摘した。

Evaluation of Low Temperature IGSCC of Type 304 Stainless Steel
in oxygenated pure water

Kiyoshi KIUCHI and Tatsuo KONDO

Division of Nuclear Fuel Research, Tokai Research Establishment, JAERI

(Received March 16, 1983)

Extensive intergranular cracking was experienced in the Type 304 stainless steel double walled pipe of a water pump cooler for a simulated BWR water circulating system, which had been operated for three years with intermittent outages. The incident was interpreted after examinations that IGSCC could develop readily in the oxygenated pure water at 60°C. The surface of the pipe faced to the secondary cooling water with proper inhibitor addition did not suffer from any cracking for the same material and equal stress state. Such an incident of IGSCC in the pure water at temperatures below 100°C has scarcely been experienced in laboratory tests. The sequence of IGSCC initiation and propagation was analysed by fractographic and metallographic techniques.

Possible accelerating factors for the IGSCC were discussed along with the degree of sensitization, contents of dissolved oxygen, water chemistry and stress state. Suggestions were made for more complete elimination of IGSCC in ordinary BWR plants. Especially, appropriate control of primary coolant water during off-power conditions was pointed out to be one of the important precautions for preventing IGSCC.

Keywords : Intergranular Stress Corrosion Cracking, Type 304 Stainless Steel, Sensitized Stainless Steel, Low Temperature Cracking.

目 次

1. 緒 言	1
2. 配管の使用環境および破損部の解析方法	1
2.1 破損した配管の使用環境	1
2.2 評価方法	1
3. 検査結果	2
3.1 割れの発生状況	2
3.2 破断した配管のフラクトグラフィー	2
3.3 割れの進展形態と金属組織との比較	3
3.4 割れの発生状況のまとめ	3
4. 考 察	3
4.1 応 力	3
4.2 一次冷却水の水質	5
4.3 一次冷却水中微量不純物	6
4.4 温 度	7
5. 総 括	7

Contents

1. Introduction	1
2. Description of the service conditions and the examination procedure	1
2.1 Service environment	1
2.2 Inspection and evaluation methods for the failure analysis	1
3. Results of the examination	2
3.1 General feature of the occurrence of cracks	2
3.2 Fractography of failed pipings	2
3.3 Relation between the crack morphology and the metallographic structure	3
3.4 summary of the observation	3
4. Discussion	3
4.1 The roles of mechanical condition and the metallurgical history	3
4.2 Dissolved oxygen in the primary water coolant	5
4.3 Impurities contained in the primary coolant	6
5. Summary and conclusions	

1. 緒 言

BWR型軽水炉の圧力バウンダリー材料では、オーステナイトステンレス鋼配管の粒界型応力腐食割れ（IGSCC）による破損が、最も重要な問題の一つである。IGSCCの発生機構や防止法に関する検討は、既に数多くなされてきている。^{1)~4)}一方実機の破損についてみると、IGSCC自体が環境脆化型現象であるために、数多くの因子の影響を受けている場合が多い。特に実機における破損を詳細に調べることは、逆に実験室で明らかに出来ない作用因子を把握できることが多い。

本報では、上記の問題を念頭にBWR近似試験装置の主循環ポンプクーラーの破損について、IGSCCの観点から破損原因の解析を行った。このクーラーは、二重管のtype 304オーステナイトステンレス鋼製であり、内管側に一次冷却水、内外管間隙に2次冷却水が流れている。破損は、内壁側で発生したIGSCCの可能性が大きい事が、組および使用状況から推測された。破損解析として、まず破損発生部の確認を行い、さらに破損原因として各種因子を検討した。さらに実用上の面からIGSCCに及ぼす各種要因と問題点について最近の研究結果と比較検討した。

2. 配管の使用環境および破損部の解析方法

2.1 破損した配管の使用環境

Fig. 1に破損を生じた配管の形状を示す。配管の組成は、通常の規格内Type 304オーステナイトステンレス鋼である。内管側は一次冷却水、二重管間隙部は二次冷却水のUCL水環境となっている。各々の水質条件は、Table 1, Fig. 2に示す通りである。溶存酸素濃度に関しては、UCL水では制御されていないが、一次冷却水では通常のBWR一次冷却水条件で制御されている。しかし通常のBWRでは、運転停止時に一次冷却系内が空気飽和される。このBWRでも同様な状態にあり、一次冷却系側配管内部は、周期的な空気飽和と共に、溶存酸素（水中飽和と仮定）もFig. 3のように運転サイクルに依存して周期的に変動する。

2.2 評価方法

① 除染処理

配管より試験片を切り出した後、EDTA 0.2 M溶液を用いて超音波洗浄を行い放射化した元素を含むCrudを除去し、さらに蒸留水およびメチルアルコールで洗浄した。

② 観察および検査

実体顕微鏡により割れ発生部の外観検査を行った。また割れの伝播形態および進展状態を

1. 緒 言

BWR型軽水炉の圧力バウンダリー材料では、オーステナイトステンレス鋼配管の粒界型応力腐食割れ（IGSCC）による破損が、最も重要な問題の一つである。IGSCCの発生機構や防止法に関する検討は、既に数多くなされてきている。^{1)~4)}一方実機の破損についてみると、IGSCC自体が環境脆化型現象であるために、数多くの因子の影響を受けている場合が多い。特に実機における破損を詳細に調べることは、逆に実験室で明らかに出来ない作用因子を把握できることが多い。

本報では、上記の問題を念頭にBWR近似試験装置の主循環ポンプクーラーの破損について、IGSCCの観点から破損原因の解析を行った。このクーラーは、二重管のtype 304オーステナイトステンレス鋼製であり、内管側に一次冷却水、内外管間隙に2次冷却水が流れている。破損は、内壁側で発生したIGSCCの可能性が大きい事が、組および使用状況から推測された。破損解析として、まず破損発生部の確認を行い、さらに破損原因として各種因子を検討した。さらに実用上の面からIGSCCに及ぼす各種要因と問題点について最近の研究結果と比較検討した。

2. 配管の使用環境および破損部の解析方法

2.1 破損した配管の使用環境

Fig. 1に破損を生じた配管の形状を示す。配管の組成は、通常の規格内Type 304オーステナイトステンレス鋼である。内管側は一次冷却水、二重管間隙部は二次冷却水のUCL水環境となっている。各々の水質条件は、Table 1, Fig. 2に示す通りである。溶存酸素濃度に関しては、UCL水では制御されていないが、一次冷却水では通常のBWR一次冷却水条件で制御されている。しかし通常のBWRでは、運転停止時に一次冷却系内が空気飽和される。このBWRでも同様な状態にあり、一次冷却系側配管内部は、周期的な空気飽和と共に、溶存酸素（水中飽和と仮定）もFig. 3のように運転サイクルに依存して周期的に変動する。

2.2 評価方法

① 除染処理

配管より試験片を切り出した後、EDTA 0.2 M溶液を用いて超音波洗浄を行い放射化した元素を含むCrudを除去し、さらに蒸留水およびメチルアルコールで洗浄した。

② 観察および検査

実体顕微鏡により割れ発生部の外観検査を行った。また割れの伝播形態および進展状態を

見る為に、割れ開口部を強制破断して、走査型電子顕微鏡（SEM）により破面のフラクトグラフィを行った。一部の試料は樹脂に埋込み、鏡面研磨および電解エッチング（10%稀酸中）を行い、割れの発生状況と金属組織との比較を行った。

3. 検査結果

3.1 割れの発生状況

Photo. 1に管の外観写真の一例を示す。図中、T. DはFig. 1の配管形状におけるコイルの外径方向を示し、もし熱処理などによる応力の再分布がなければ、引張り応力を受けている部分に当たる。C. Dは逆に圧縮応力が想定される位置を示し、Nは中間の位置を示す。これから割れの発生は、ほぼコイルの形状から想定される引張り応力を受けている部分に生じていることが分かる。次に内壁と外壁での割れの形状の違いをみてみた。Photo. 2はa)が内壁、b)が外壁の外観写真であり、同一のクラック進展部分を比較してある。割れは両面に貫通しており、特にT. Dの位置からNの位置まで存在する。これは丁度クラックがコイルから予期されるマクロ的な引張り拘束応力の領域に分布していることを示す。一方割れの開口部の状態をみると、内壁では鋭利な割れを生じているが、外壁では内壁面の割れの一部のみ貫通している。さらに内壁の割れの位置に対応した部分には、応力集中を起こして生じた塑性変形が見られる。以上から割れは一次冷却水の内壁で、コイル形状からみると、引張り応力を受けている部分で発生し、二次冷却水の外壁面側へ進展して行ったことが明らかである。

3.2 破断した配管のフラクトグラフィ

さらに割れの進展形態を詳しく調べるために、SEMを用いて表面および破面の観察を行った。Photo. 3に表面の割れ形態を示す。内壁面a)と外壁面b)を対応してある。粒の脱落で生じたPoreが随所にみられ、割れの発生が粒界に沿っていることが分かる。これに対して外壁面ではPhoto. 2のマクロ写真と同様に、割れは応力集中を受けつつ進展したものであることを示す塑性流動の痕跡がみられ、割れの進展も貫粒型である。Photo. 4-a)に、前記のTD位置の貫通割れの破面を示す。割れは全域に渡り粒界に沿って進展していることがわかる。これに対してb)は前記のNの位置で割れが停っている部分を、機械的に強制破断して得た破面である。内壁側から粒界に沿って割れが外壁側へ進展しており、強制破断した延性破壊破面近くの割れ先端では貫粒型の割れが見られる。従って破面のフラクトグラフィから、この割れが、いわゆる典型的な粒界型応力腐食割れ（IGSCC）と言われるものであり、内壁面で発生し、割れ先端で応力集中を起こしながら外壁面へ進展して行ったことが分かる。外壁面の応力集中が高い部分では、粒界型から貫粒型応力腐食割れ（TGSCC）に割れ形態が転移している。

見る為に、割れ開口部を強制破断して、走査型電子顕微鏡（SEM）により破面のフラクトグラフィを行った。一部の試料は樹脂に埋込み、鏡面研磨および電解エッチング（10%稀酸中）を行い、割れの発生状況と金属組織との比較を行った。

3. 検査結果

3.1 割れの発生状況

Photo. 1に管の外観写真の一例を示す。図中、T. DはFig. 1の配管形状におけるコイルの外径方向を示し、もし熱処理などによる応力の再分布がなければ、引張り応力を受けている部分に当たる。C. Dは逆に圧縮応力が想定される位置を示し、Nは中間の位置を示す。これから割れの発生は、ほぼコイルの形状から想定される引張り応力を受けている部分に生じていることが分かる。次に内壁と外壁での割れの形状の違いをみてみた。Photo. 2はa)が内壁、b)が外壁の外観写真であり、同一のクラック進展部分を比較してある。割れは両面に貫通しており、特にT. Dの位置からNの位置まで存在する。これは丁度クラックがコイルから予期されるマクロ的な引張り拘束応力の領域に分布していることを示す。一方割れの開口部の状態をみると、内壁では鋭利な割れを生じているが、外壁では内壁面の割れの一部のみ貫通している。さらに内壁の割れの位置に対応した部分には、応力集中を起こして生じた塑性変形が見られる。以上から割れは一次冷却水の内壁で、コイル形状からみると、引張り応力を受けている部分で発生し、二次冷却水の外壁面側へ進展して行ったことが明らかである。

3.2 破断した配管のフラクトグラフィ

さらに割れの進展形態を詳しく調べるために、SEMを用いて表面および破面の観察を行った。Photo. 3に表面の割れ形態を示す。内壁面a)と外壁面b)を対応してある。粒の脱落が生じたPoreが随所にみられ、割れの発生が粒界に沿っていることが分かる。これに対して外壁面ではPhoto. 2のマクロ写真と同様に、割れは応力集中を受けつつ進展したものであることを示す塑性流動の痕跡がみられ、割れの進展も貫粒型である。Photo. 4-a)に、前記のT. D位置の貫通割れの破面を示す。割れは全域に渡り粒界に沿って進展していることがわかる。これに対してb)は前記のNの位置で割れが停っている部分を、機械的に強制破断して得た破面である。内壁側から粒界に沿って割れが外壁側へ進展しており、強制破断した延性破壊破面近くの割れ先端では貫粒型の割れが見られる。従って破面のフラクトグラフィから、この割れが、いわゆる典型的な粒界型応力腐食割れ（IGSCC）と言われるものであり、内壁面で発生し、割れ先端で応力集中を起こしながら外壁面へ進展して行ったことが分かる。外壁面の応力集中が高い部分では、粒界型から貫粒型応力腐食割れ（TGSCC）に割れ形態が転移している。

3.3 割れの進展形態と金属組織との比較

Photo. 5に、内、外壁表面近傍の断面について鏡面研磨面を示す。内壁では全面に渡り割れが発生していることがわかる。しかし進展状態をみるとT. O位置が一番多く、C. Dが最も少ない。すなわち、コイル形状に基づく引張り抱束応力が割れの進展に重要なかわりをもっていたことが推測される。一方外壁ではむしろ孔食状の腐食は生じているものの、割れの発生は見られない。Photo. 6 a), b) に断面の金属組織写真を示す。配管の熱処理履歴は不明であったが、この金属組織からみると、炭化物が粒界や双晶面と共に、粒内にも析出しているのが見られる。従ってこの材料は冷間引抜き鋼管の通常仕様材であるがおそらく鋭敏化を生じやすい500°C～850°Cの温度領域で加工歪を除去するための加熱を炭化物析出に十分な時間行っていた可能性が大きい。また、割れの進展状態は、コイル形状から想定される抱束応力とよく対応していたことと、鋭敏化の状態がほぼ全面にわたり同じ傾向をもっているので、上記の熱処理は、コイル状に加工する前に加工し易くするために行った軟化処理と推定される。

3.4 割れの発生状況のまとめ

今迄観察した結果をまとめてFig. 4に示す。割れは一次冷却水の純水側で発生し、コイル形状の引張応力側で進展し外壁面に貫通した粒界型応力腐食割れ(IGSCC)と考えられる。IGSCCの発生要因は、大きく分けて、水質(温度、溶存酸素濃度およびCl⁻などのハロゲン濃度)、材質(熱処理履歴と金属組織、鋭敏化の程度)および応力である。実際には、この3つの因子が相互に関係して割れ発生のしきい条件が決まる。

4. 考 察

鋭敏化加熱を受けたType 304 ステンレス鋼が、過大応力のない条件下で、100°C以下の純水中でも容易にIGSCCにより貫通割れを生じた報告は、余りなされていない。^{1)～4)} また本報で観察されたIGSCCは、長時間の実機使用中に生じたものであり、IGSCCの発生および進展に及ぼす諸因子を解析することは、他のBWR使用環境と共通するものがある。

4.1 応 力

応力は、IGSCCの発生および進展にとって非常に重要な因子である。SCCの割れの進展については、破壊力学的な取扱いによって応力との依存関係が調べられてきている。しかしIGSCCの発生をしきい応力との関係は、必ずしも明瞭ではなく、水環境条件のわずかの変化によっても大きく変わる。貫粒界応力腐食割れ(TGSCC)の場合、原理的にはAPC(Active path corrosion)が起点となるために、ある程度の変形によるすべり帯の発生を必要とする。⁵⁾ 従ってTGSCCの発生、進展のしきい応力は、共に降伏点近傍の応力と考えら

3.3 割れの進展形態と金属組織との比較

Photo. 5に、内、外壁表面近傍の断面について鏡面研磨面を示す。内壁では全面に渡り割れが発生していることがわかる。しかし進展状態をみるとT. O位置が一番多く、C. Dが最も少ない。すなわち、コイル形状に基づく引張り抱束応力が割れの進展に重要なかわりをもっていたことが推測される。一方外壁ではむしろ孔食状の腐食は生じているものの、割れの発生は見られない。Photo. 6 a), b) に断面の金属組織写真を示す。配管の熱処理履歴は不明であったが、この金属組織からみると、炭化物が粒界や双晶面と共に、粒内にも析出しているのが見られる。従ってこの材料は冷間引抜き鋼管の通常仕様材であるがおそらく鋭敏化を生じやすい500°C～850°Cの温度領域で加工歪を除去するための加熱を炭化物析出に十分な時間行っていた可能性が大きい。また、割れの進展状態は、コイル形状から想定される抱束応力とよく対応していたことと、鋭敏化の状態がほぼ全面にわたり同じ傾向をもっているので、上記の熱処理は、コイル状に加工する前に加工し易くするために行った軟化処理と推定される。

3.4 割れの発生状況のまとめ

今迄観察した結果をまとめてFig. 4に示す。割れは一次冷却水の純水側で発生し、コイル形状の引張応力側で進展し外壁面に貫通した粒界型応力腐食割れ（IGSCC）と考えられる。IGSCCの発生要因は、大きく分けて、水質（温度、溶存酸素濃度およびCl⁻などのハロゲン濃度）、材質（熱処理履歴と金属組織、鋭敏化の程度）および応力である。実際には、この3つの因子が相互に関係して割れ発生のしきい条件が決まる。

4. 考 察

鋭敏化加熱を受けたType 304 ステンレス鋼が、過大応力のない条件下で、100°C以下の純水中でも容易にIGSCCにより貫通割れを生じた報告は、余りなされていない。^{1)～4)} また本報で観察されたIGSCCは、長時間の実機使用中に生じたものであり、IGSCCの発生および進展に及ぼす諸因子を解析することは、他のBWR使用環境と共通するものがある。

4.1 応 力

応力は、IGSCCの発生および進展にとって非常に重要な因子である。SCCの割れの進展については、破壊力学的な取扱いによって応力との依存関係が調べられてきている。しかしIGSCCの発生をしきい応力との関係は、必ずしも明瞭ではなく、水環境条件のわずかの変化によっても大きく変わる。貫粒界応力腐食割れ（TGSCC）の場合、原理的にはAPC（Active path corrosion）が起点となるために、ある程度の変形によるすべり帯の発生を必要とする。⁵⁾ 従ってTGSCCの発生、進展のしきい応力は、共に降伏点近傍の応力と考えら

れている。SSRTの試験では、解伏点近傍の応力でTGSCCを生じることが電気化学的に示されている。しかしIGSCCの場合には、必ずしも降伏点近くの応力を必要とせず、非常に小さな応力でも割れを発生しうるとする報告も多い。⁴⁾ Fig. 5は、沸騰20% $MgCl_2$ 中で定荷重IGSCC試験を行った結果を示す。図中には、2つの異った試験片について、割れ発生までの潜伏時間 t_{ic} と破断寿命 t_r とを示してある。MAは、通常のミニアニール材、SARは、別報^{6), 7)}に示すように耐IGSCC抵抗性を改良した材料である。素材は、共に同じ組成を持つSUS 304鋼で、最終熱処理として溶接部近似の再加熱を施してある。SAR材は、IGSCCを生じず、長時間側では、 t_{ic} , t_r 共に降伏点近くの同じような応力に収斂する傾向を示す。一方IGSCCを生じるMA材では、長時間側で t_r が降伏点近くの応力に収斂する傾向を示すのに対して、割れの発生は、降伏点近くの応力でも比較的短時間のうちに生じている。本報告においてもphoto. 1, 2およびFig. 4に示したように割れの進展は、管の成型した形状の上で引張り応力が想定される部分にのみ生じているが、割れの発生は、内壁面全体に起っている。製造過程での変形および加熱などの詳細な履歴が明瞭でなく、真の応力分布はより複雑と考えられるが、少なくともIGSCCの発生が、非常に小さな内部応力でも生じていることは、明らかである。

一方このような割れのモードの変化は、単に応力と粒内一粒界間での皮膜の補修速度の違いによってのみ起こるとは限らない。特に水環境によっては、腐食と共に材料内に浸透してくる水素の影響も無視出来ない。今迄オーステナイトステンレス鋼は、溶存酸素濃度を下げる程IGSCCを生じにくくなるとされていたが、逆に非常に低い溶存酸素濃度では、TGSCCを生じることが知られてきている。⁸⁾ また高温で、溶存酸素濃度が非常に少ない場合の造膜反応は、高温酸化のそれに近く、皮膜層を通しての電荷移動過程を伴ない、水素（プロトンとしての）の拡散が重要であるとする説もある。⁹⁾ 特に水素については、オーステナイトステンレス鋼でも吸蔵により、腐食速度が増大し、SCC抵抗性が低下するという報告も出されている。¹⁰⁾ 一般に環境側のSCC加速因子を実験的に分離することは、非常に困難であるが、応力条件によって割れの傾向が変わること、例えば、定荷重、定歪、変動応力（低サイクル疲労）あるいは、SSRT（低速定歪速度試験）によって必ずしも同じ破断傾向や割れモードを示さないことに注目すべきであろう。¹¹⁾ 一般に水素脆性の場合には、変形と水素の溶解との重畳効果が大きく、 da/dN （割れ進展速度）— $4K$ （応力拡大係数）線図は、時間効果の大きいSCCのそれと大きく異なる。^{12), 13)} 従って実用環境においては、単に応力の大きさのみでなく、その性格も重要な因子であり、実験室試験で得た短時間の加速試験結果と、実際の問題との照合にあたっては、十分な配慮が必要となる。

またオーステナイトステンレス鋼のIGSCCの場合には、割れ発生までの潜伏時間が実用上重要と考えられる。これは、先程述べたように必ずしも破断傾向と同じような応力依存性を示さないので、SSRT型の加速試験結果だけで評価することができない。これについては、電気化学的な手段を用いて、粒界および粒内の再不働態化速度の違いを定量的に調べるなどの検討を要する。

原子炉の運転条件で実際の配管にかかる応力は、内圧の他に熱応力、拘束応力などが考えられる。内圧で生じる応力は、圧力容器構造の規格式から次のようになる。

$$t = P \cdot D_o / (200 \sigma_a + 0.8 P)$$

t ; 管の厚さ (2.2 mm), D_o ; 管の外径 (13.8 mm)

運転時の圧力を 80 kg/cm^2 とすると管径にかかる応力 σ_a は, 2.2 kg/mm^2 であり余り大きな値ではない。従って IGSCC の進展に関係していた応力は, 前述のようにコイル状の成型で生じた曲げの拘束応力と考えられる。これは, IGSCC の進展が Fig. 4 に図式化したようにコイル形状上, 引張り応力と考えられる部分でのみ生じている事からも明らかである。しかしコイルの形状から想定される最大残留応力は, 降伏点の応力程度と思われる。いずれにしても非常に低い応力でも 100°C 以下の純水中で割れが進展した事は, 今迄に例が少ない。

Photo. 6 に示したように破損した配管の金属組織は, 双晶帯に沿って析出が見られることから, $M_{23}C_6$ の析出する温度領域で加熱を受けて鋭敏化していた事が明らかである。しかしこの傾向は, 管の全面に渡っている事や施工時に加熱処理を行った形跡が無い事などから, 製管工程での引き抜き後の軟化焼鈍の際に鋭敏化された可能性が大きい。これは, Photo. 5 に示したように内壁面の割れの発生状況からも推察される。割れの発生は, コイルの形状から見て圧縮応力が想定される部分でも生じており, 割れの深さは, 数結晶粒層である。これは丁度引き抜き加工の際に生じる表面の強加工層の深さに対応する (\sim 数百 μm)。通常引き抜き加工後軟化焼鈍を行っているが, この目的で工場が行うミルアニールは, 一般にこれらの強加工層を完全に回復させる程十分ではなく, 焼鈍処理後もかなりの内部歪を残しているものと思われる。このことは, photo. 6 のように内管壁表面近くの結晶粒が非常に細かく, 粒内のそれと異った形状をしていることから明らかである。特に高い歪を持つ材料では, 非常に短時間の加熱で IGSCC 感受性が高まることも知られている。冷間加工自体は, 必ずしも IGSCC 感受性を増加させず逆に低める効果がある。例えば実用的にこの手段の一つとして, ショットピーニングにより表面加工層を作り IGSCC の発生を防止することも検討されている。⁴⁾ しかし実用条件では溶接を含め炭化物析出の中高温域で加熱を受けることが多く, この場合には, 前述のように鋭敏化が加速的に起こることになる。

4.2 溶存酸素濃度

原子炉一冷却系の純水中でのステンレス鋼の腐食では, 溶存酸素が小さく, Cl^- などの活性イオンが少ないためアノード溶解速度が小さいが, 一方保護皮膜の補修速度も低いことになる。従って応力が非常に高い場合あるいは, 変動応力の条件で無い限り (Cl などのハロゲンイオン濃度が高く, アノード溶解速度が大きい場合に見られる貫粒型応力腐食割れが生じにくい) はほとんど粒界型応力腐食割れである。^{1)~4)} これは特に溶接の熱影響部などの炭化物析出の温度域でいわゆる鋭敏化加熱を受けた部分に生じ易く, Cr 主体の $M_{23}C_6$ 型炭化物が粒界に優先析出することにより粒界の近傍に生じた Cr 欠乏層では, 粒内に比較して再不動態化しにくい事となり, これが粒界に沿って割れを進展し易い条件を作るといわれている。⁴⁾ 従って純水中に適当な溶存酸素が存在すると金属のアノード溶解速度が促進されると共に, この造膜一溶解の動的平衡の上で丁度 IGSCC が進展し易い条件をつくるので, 純水中の溶存酸素濃度は, 出来る限

り割れの起りにくい0.02 ppm以下に抑えることが必要である。⁴⁾ 溶存酸素濃度と割れ発生のし易さとの相関関係は、いくつか出されているが、約0.2 ppm以上でIGSCCが加速される。¹⁵⁾ 一方実際の原子炉運転条件を見ても、起動一定格運転-停止のサイクルで運転されているので、必ずしも溶存酸素濃度は、上記の理想的な状態に制御されている訳ではない。Fig.3に示すように原子炉停止期間中には、一次冷却ループ内が大気となり、起動時の溶存酸素濃度は8 ppmに近い。これは定格運転に到るまで徐々に下ってゆくことになるが、運転期間中のかなりの間高酸素濃度で運転されることになる。

また最近の報告に依ると、原子炉の運転開始-昇温から定格運転に到る間には、溶存酸素濃度の低下に対して丁度放射線による H_2O_2 の発生領域の交叉する温度域が知られており、⁴⁾ 実炉での割れの発生要因として重要な因子とされている。さらにこの溶存酸素濃度の変化は、運転条件と共にサイクリックな履歴効果として造膜反応の溶出-再不動態化の動的平衡に大きな影響を与えるものと思われる。 H_2O_2 などの酸化剤の存在や溶存酸素濃度の変化は、IGSCCを加速する効果が大きい。

このため最近では、原子炉の停止中も大気の代りに不活性ガスを置換してこの影響を防止したり、PWRと同様にBWRでも水素あるいはアミン等を注入する手段により還元性雰囲気¹⁶⁾にしたり、pHを腐食の起りにくい弱アルカリ側に水質管理する事が検討されてきている。一方この効果は、単にIGSCCの防止のみでなく、放射化した Co^{60} を含むCrudの質量輸送を防止する、維持管理上の問題からも注目されてきている。¹⁷⁾ 最近商用炉では、供与期間中に除染を行うことが検討されているが、除染が材料の健全性に与える影響も無視することはできない。

4.3 一次冷却水中微量不純物

次に一次冷却水の水質について運転サイクルと比較してみるとpH値は5~9の領域に分布しているが、運転サイクルの経過と共に弱酸性側から弱アルカリ側に変化している傾向がみられる。これはとくに水質調整をしていないとすれば、原子炉の運転を開始した初期では、おそらく保護皮膜が無いので活性溶解が促進され、その後不動態皮膜を徐々に形成してアノード溶解が抑制される為にアルカリ側へのpHの移行が徐々に起こることと対応すると考えられる。この現象は、小型ループを用いた実験室的な試験にも観察されている。特にループの入口で水質を規制してもループ各部位の溶存酸素濃度や溶存イオン量が使用期間および条件と関連して大きく変わることが指摘されてきている。⁴⁾ 配管やオートクレーブ内壁材料に依ってもこの現象は大巾に変わってくる。例えばSUS316鋼を用いている場合には、酸化性イオンでありながら、 Mo イオンの溶出がSCCを起しにくい方向に働いたり、インコネル600など高Ni材料で作った装置では、 Ni^{2+} がCrなどの皮膜構成イオンと置換したり、アノード溶解を促進するなどの効果もある。Fig.6は、この一例を示したものであり、インコネル600配管を用いたループの使用1年後に入れたSUS304鋼の腐食試験片表面のAuger分析結果である。長時間使用したオートクレーブでの同種試験結果と比較してみた。入口の水質が同一であるにもかかわらず皮膜組成は全く違ったものになっている。新しいオートクレーブでは、まだ皮膜が十分に出来ないために溶出した Ni^{2+} が試験片の皮膜上に多量析出している。このようにループ内水質は、入口

の水質を厳密に規制しても、これら構造材料からの溶出アニオンが異なってくる。これは、実験室的に制御したSCC試験装置でさえも、実験結果を定量的に比較することがきわめて難しいことを示しているといえる。

4.4 温 度

高温純水中のSCCでは、温度も重要な因子である。低合金鋼の腐食疲労の場合には、最も割れの進展が加速される温度域（200°C近傍）があることが知られているが、オーステナイトステンレス鋼では、温度の上昇と共に純水中のIGSCC感受性が増大する。十分に鋭敏化を行った材料でもIGSCCが加速される傾向は、一般に200°C以上の温度で大きくなる。本報での配管割れの場合には、通常の実験室試験以外のIGSCC加速因子があったと考えられる。これには、前に述べたように製管工程で表面に生じた高密度の欠陥および鋭敏化を受けた層の存在と腐食環境のサイクリックな変動を挙げることができる。特に後者は、乾湿の繰り返しを伴っており、皮膜の補修能力の小さい粒界割れ部と表面に大きな電気化学的ポテンシャル（酸素濃淡電池に伴ない）を作ることになり、IGCの大きな加速要因と考えられる。

5. 総 括

Type 304 鋼製高温水用主循環ウォーターポンプクーラーの二重配管壁に生じた割れの原因を検討した結果、次の知見を得た。

割れは、一次冷却水の純水側で発生し二次冷却水側へ進展した典型的なIGSCCである。割れの発生は、管内の応力分布に依らず一次冷却水側内壁全面に見られるが、水質調整を行っている二次冷却水側では見られない。割れの進展は、管の形状上、曲げ引張応力が想定される領域にのみ見られた。

100°C以下の純水中でも鋭敏化したtype 304 オーステナイトステンレス鋼が、容易にIGSCCを発生し貫通割れに到った例は、興味深い。特に割れの発生が、圧縮応力が想定される部分でも可能であったことは、材質ならびに水質の面でのIGSCC促進効果が非常に大きい事を意味する。これらの加速因子として主に次の3点が考えられる。

- ① 冷間加工材の不適接な軟化焼鈍による鋭敏化および内部歪の再分布
- ② 実機BWRにおける水質の変動

特に起動—運転—停止の運転サイクルに伴う溶存酸素濃度の変化と放射線の影響との重畳効果、ループ内壁表面の化学的な状態の変化—溶出陽イオンの影響等が実用環境では、重要と思われる。

- ③ 間歇的な乾湿のくり返しが、アノード溶解および造膜反応に及ぼす効果

このうち②、③は、多くの実機BWRにあてはまるものであり、停止時にも十分な水質管理を行うことが必要であることを示唆している。

の水質を厳密に規制しても、これら構造材料からの溶出アニオンが異なってくる。これは、実験室的に制御したSCC試験装置でさえも、実験結果を定量的に比較することがきわめて難しいことを示しているといえる。

4.4 温 度

高温純水中のSCCでは、温度も重要な因子である。低合金鋼の腐食疲労の場合には、最も割れの進展が加速される温度域（200°C近傍）があることが知られているが、オーステナイトステンレス鋼では、温度の上昇と共に純水中のIGSCC感受性が増大する。十分に鋭敏化を行った材料でもIGSCCが加速される傾向は、一般に200°C以上の温度で大きくなる。本報での配管割れの場合には、通常の実験室試験以外のIGSCC加速因子があったと考えられる。これには、前に述べたように製管工程で表面に生じた高密度の欠陥および鋭敏化を受けた層の存在と腐食環境のサイクリックな変動を挙げることができる。特に後者は、乾湿の繰り返しを伴っており、皮膜の補修能力の小さい粒界割れ部と表面に大きな電気化学的ポテンシャル（酸素濃淡電池に伴ない）を作ることになり、IGCの大きな加速要因と考えられる。

5. 総 括

Type 304 鋼製高温水用主循環ウォーターポンプクーラーの二重配管壁に生じた割れの原因を検討した結果、次の知見を得た。

割れは、一次冷却水の純水側で発生し二次冷却水側へ進展した典型的なIGSCCである。割れの発生は、管内の応力分布に依らず一次冷却水側内壁全面に見られるが、水質調整を行っている二次冷却水側では見られない。割れの進展は、管の形状上、曲げ引張応力が想定される領域にのみ見られた。

100°C以下の純水中でも鋭敏化したtype 304 オーステナイトステンレス鋼が、容易にIGSCCを発生し貫通割れに到った例は、興味深い。特に割れの発生が、圧縮応力が想定される部分でも可能であったことは、材質ならびに水質の面でのIGSCC促進効果が非常に大きい事を意味する。これらの加速因子として主に次の3点が考えられる。

- ① 冷間加工材の不適接な軟化焼鈍による鋭敏化および内部歪の再分布
- ② 実機BWRにおける水質の変動

特に起動—運転—停止の運転サイクルに伴なう溶存酸素濃度の変化と放射線の影響との重畳効果、ループ内壁表面の化学的な状態の変化—溶出陽イオンの影響等が実用環境では、重要と思われる。

- ③ 間歇的な乾湿のくり返しが、アノード溶解および造膜反応に及ぼす効果

このうち②、③は、多くの実機BWRにあてはまるものであり、停止時にも十分な水質管理を行うことが必要であることを示唆している。

References

- 1) A.J.Giannvzzi ; EPRI, NP-944, Project 449-2 (1978)
- 2) J.A.Donovan ; DP-MS-75-36 (1975)
- 3) L.C.Ianniello ; ERDA-76-98 (1976)
- 4) EPRI Seminar on Countermeasures for BWR Pipe Cracking, USA (1980)
- 5) J.C.Scully ; Corrosion Science 15,207 (1975)
- 6) K.Kiuchi and T.Kondo ; Rep.Japan Soc. Promotion os Science(No.123 Committee)
22, 11 (1981)(in Japanese)
- 7) K.Kiuchi et.al. ; JAERI-M 8786 (1980)
- 8) H.Hirano et.al. ; Boshoku Gijutsu 31,517 (1982)(in Japanese)
- 9) L.Tomlinson ; Corrosion 37, 591(1981)
- 10) M.L.Mehta and J.Burke ; Corrosion 31, 108(1975)
- 11) M.Kowaka and K.Yamanaka ; Boshoku Gijutsu 29,449(1980)(in Japanese)
- 12) C.S.Carter ; Corrosion 27,471(1971)
- 13) W.G.Clark ; Hydrogen in Metals, ASM, 149(1974)
- 14) V.Cihal and T.Kasova ; Corrosion Science 10, 875(1970)
- 15) W.L.Clarke and G.M.Gorden ; Corrosion 29, 1(1973)
- 16) D.J.Ferrett et.al. ; Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems,BNESL(1978)
- 17) Water Chemistry and Corrosion in Nuclear System, IAEA (1982)

Table 1 Water chemistry of coolants.

	Primary coolant	Secondary coolant
	Pure water	UCL water
Conductivity	2.2~0.65 $\mu\Omega/cm$	< 180 $\mu\Omega/cm$
Temperature	60°C	40°C
Condition of water chemistry control	Deionized and deoxygenated* water (* ,operating condition only)	Filtrated river water + **Inhibitor,HP-70A 40ppm (** ,chemical composition: Zn 4.1 w/o, Ni 0.3 w/o, Fe 20.3ppm, Mn 0.26ppm, T-PO ₄ 18 w/o)
Charateristics of chemical composition	<p>Cl⁻ ; 2.0~0.01(BG) ppm</p> <p>Mg²⁺ ; 0.52~0.01(BG) ppm</p> <p>Fe³⁺ ; 0.16~0.02(BG) ppm</p> <p>S²⁻ ; 0.02(BG) ppm</p> <p>H₂ ; 0.042~0.002 ppm</p> <p>H₂O₂ ; < 0.4 ppm</p> <p>NO₃⁻ ; < 0.5 ppm</p> <p>NO₂⁻ ; < 0.02 ppm</p>	<p>Cl⁻ ; 17~18 ppm (< 30 ppm)</p> <p>pH ; 6.5 7.5 (control by adding H₂SO₄ solution)</p>

BG ; Background level

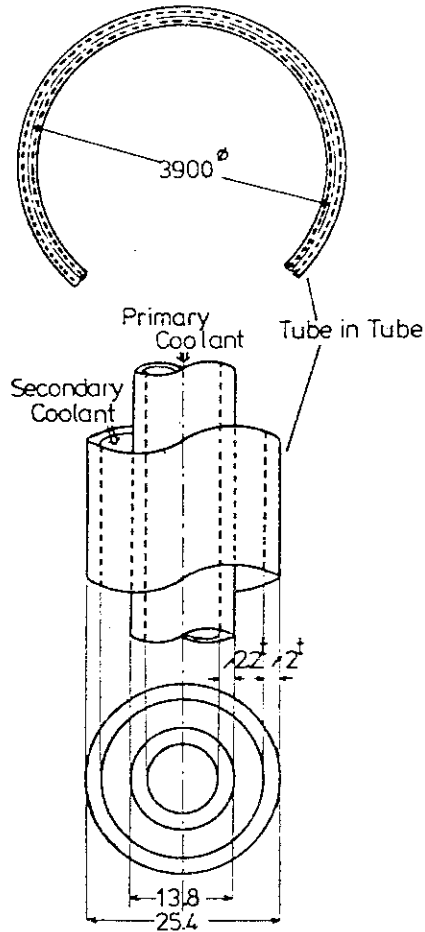


Fig. 1 Schematic features of an In-Pile water pump cooler.

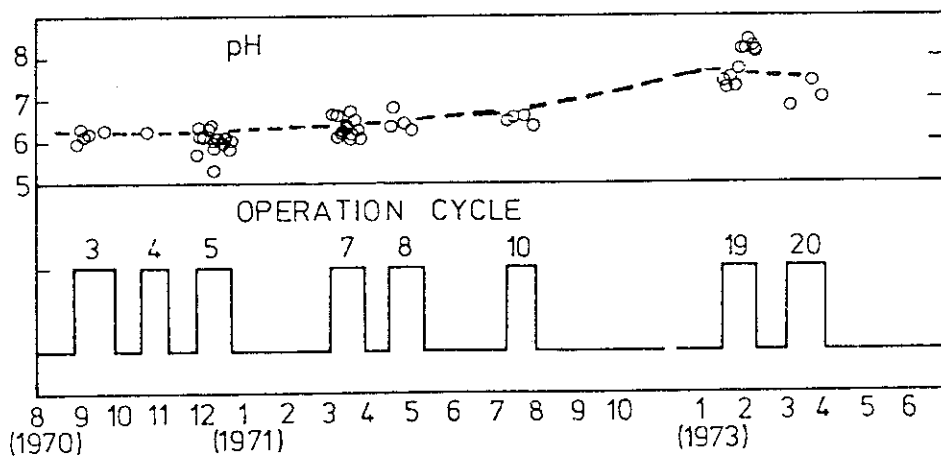


Fig. 2 Sequence of intermittent operation cycles of the degraded pump cooler and change of pH of the drain side water in primary water loop at individual operation cycle.

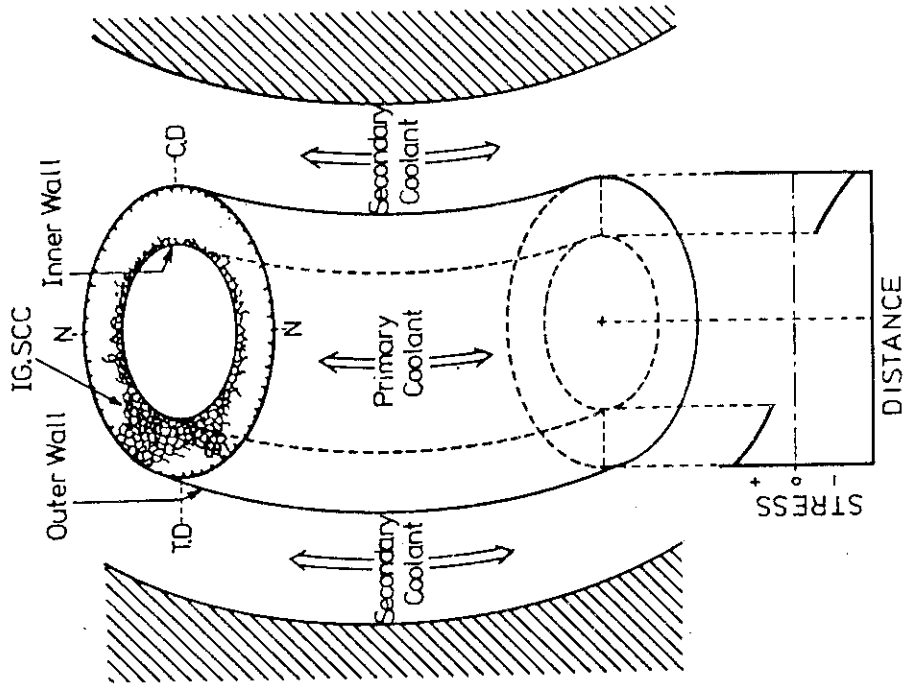


Fig. 4 Schematic model of the crack propagation suspected by investigation results.

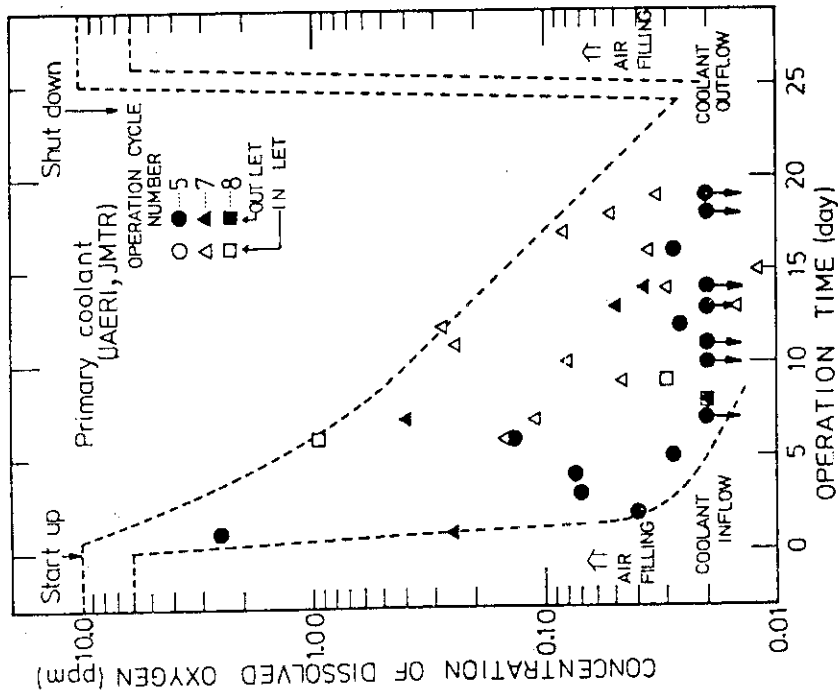


Fig. 3 Change of dissolved oxygen contents during single operation cycle from start up to shut down on BWR plant.

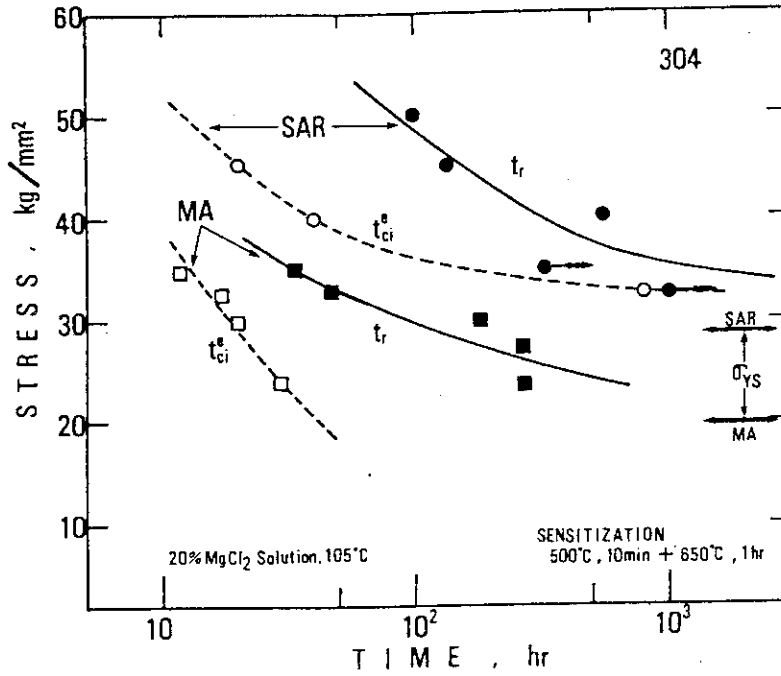


Fig. 5 Susceptibilities to stress corrosion cracking of type 304 steels in boiling 20% MgCl₂ solution.

SAR; Strained, aged and recrystallized.

MA ; Mill Annealed.

t_r ; Time to rupture, t_{ci}^e ; Time to crack initiation

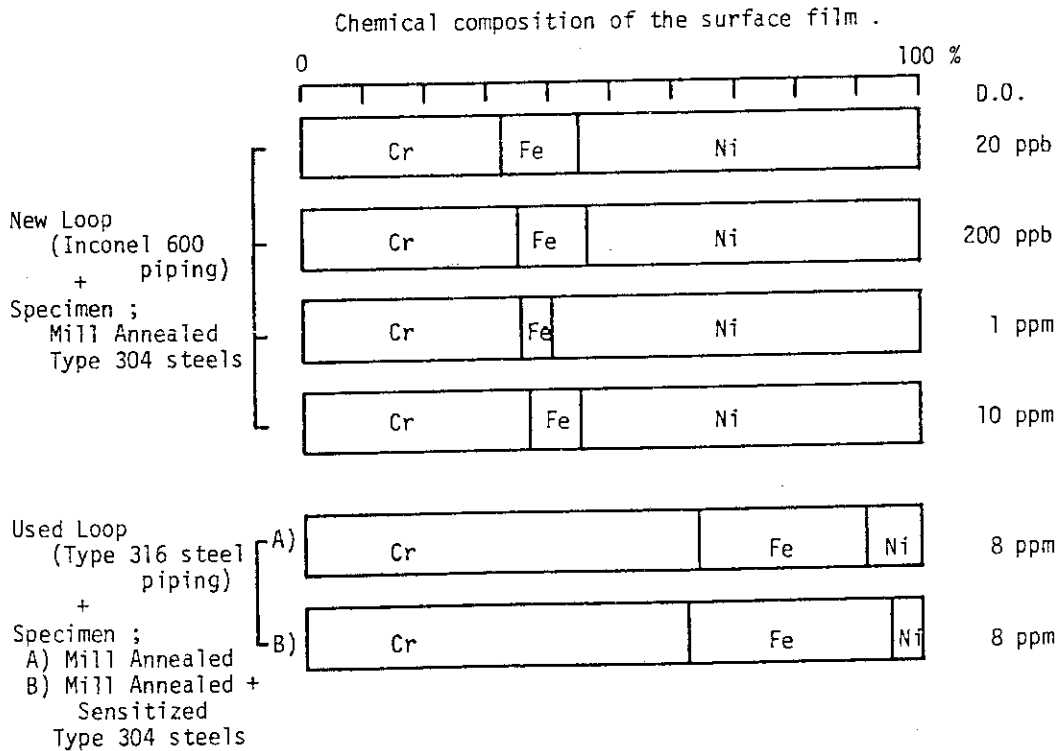


Fig. 6 Chemical composition of the surface film formed during the immersion tests in pressurized high temperature pure water.

(Auger analysis)

D.O. ; Dissolved oxygen.

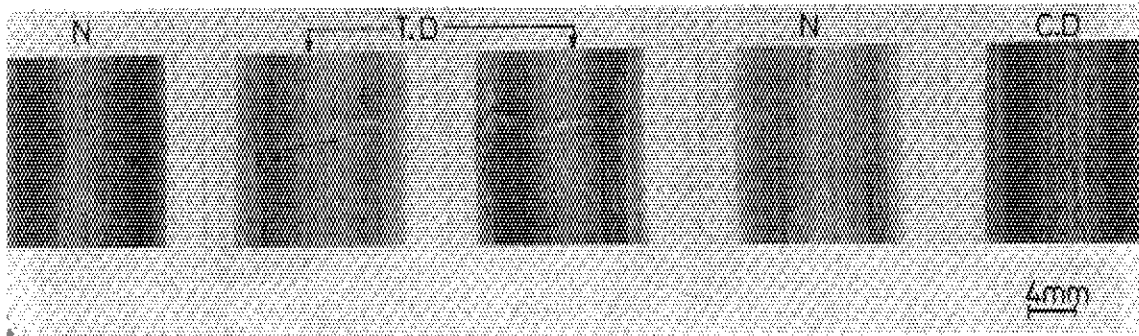
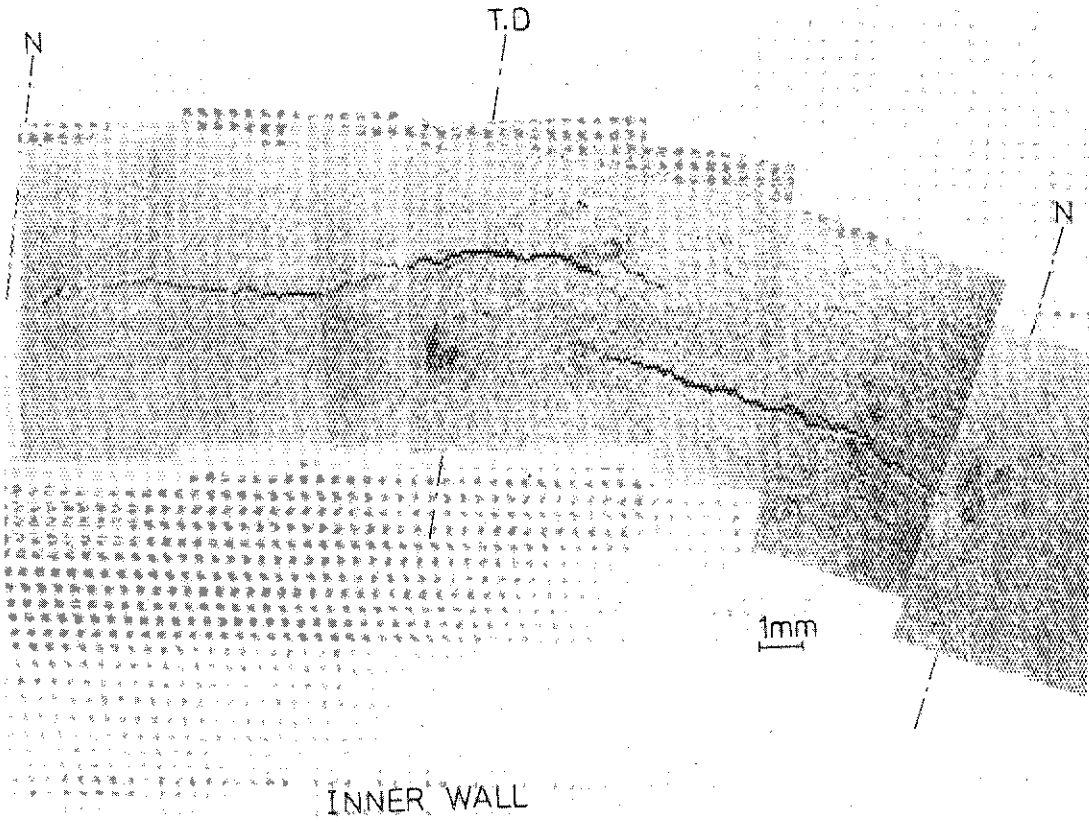
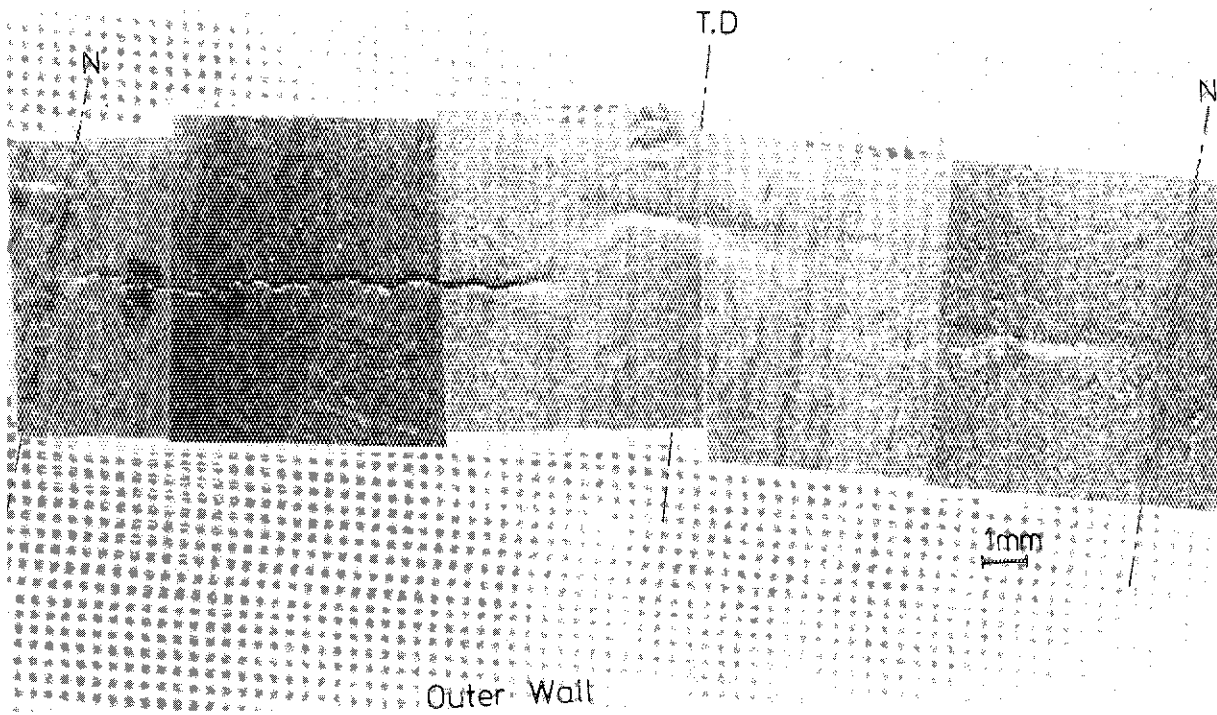


Photo.1 Outward appearances of the inner pipe which was observed IGSCC cracking on.
TD; position with the tensile stress
CD; position with the compress stress
N ; unstressed position



a)



b)

Photo.2 Optical macroscopic photographs of the surface at near spots observed crack.
a) inner wall b) outer wall

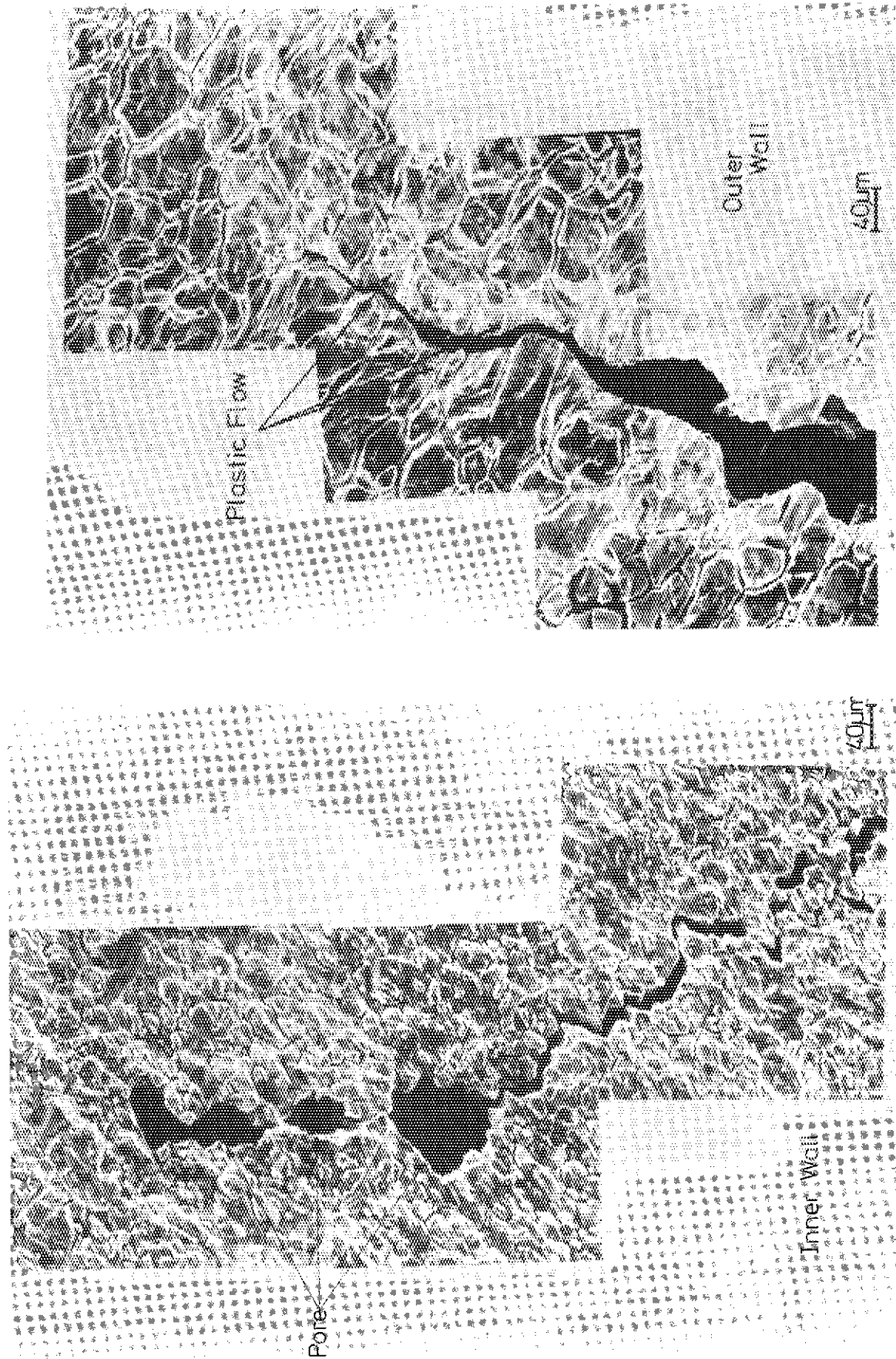
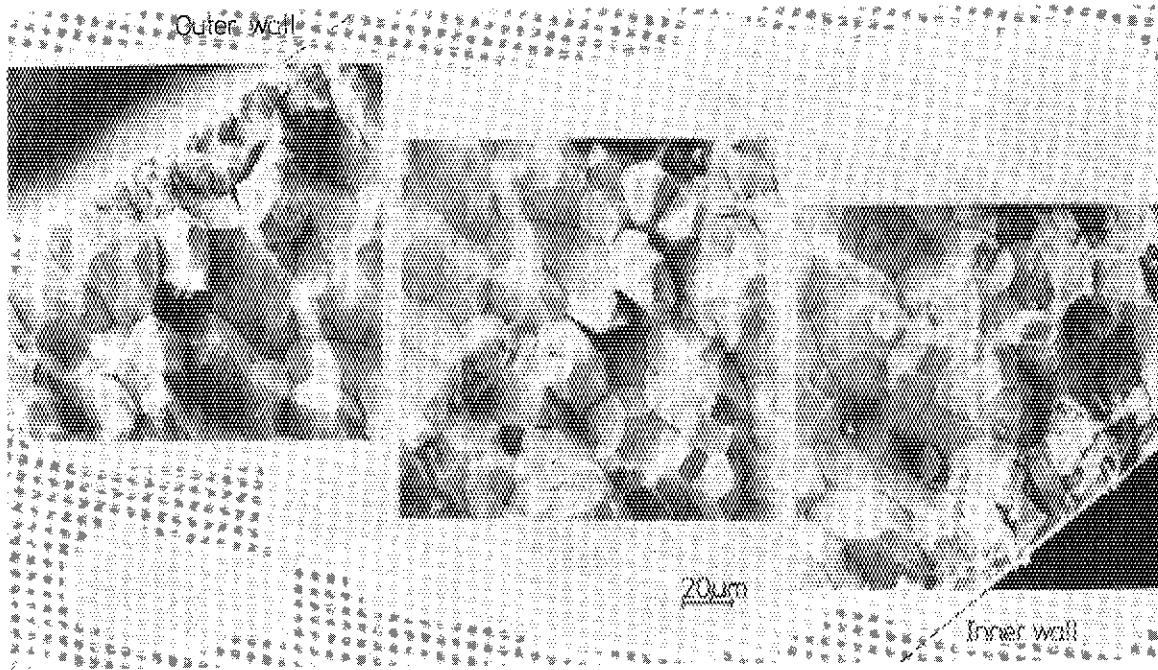
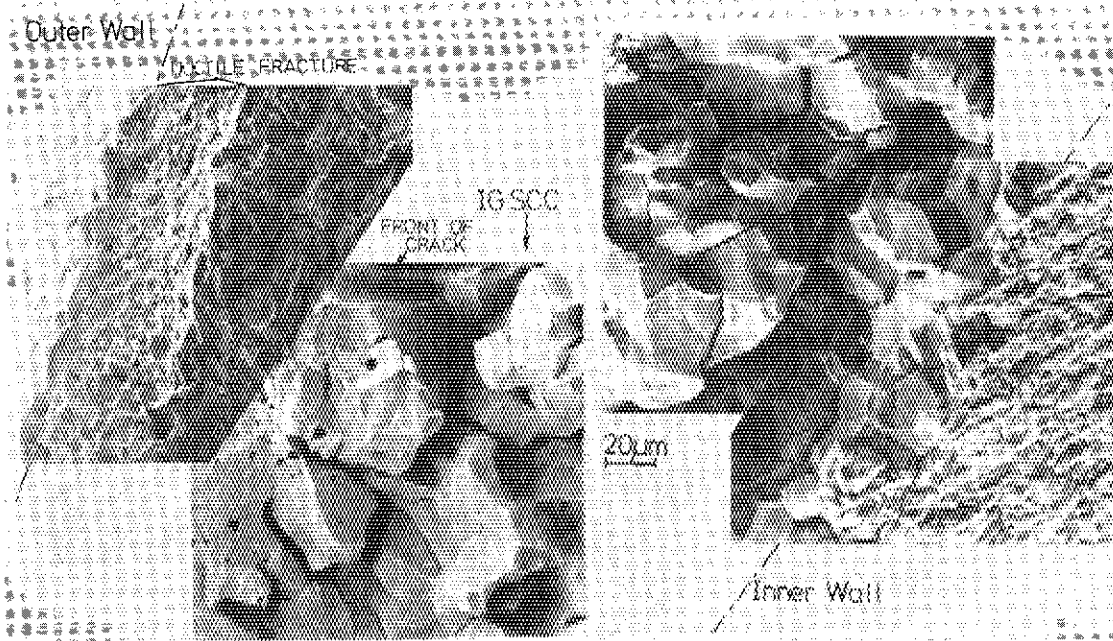


Photo.3 Microphotographs of the surface at near the crack front by SEM.



a)



b)

Photo.4 Fractographs of specimens which was observed IGSCC cracks.

a) through crack

b) propagating crack and mechanically fractured for the observation.

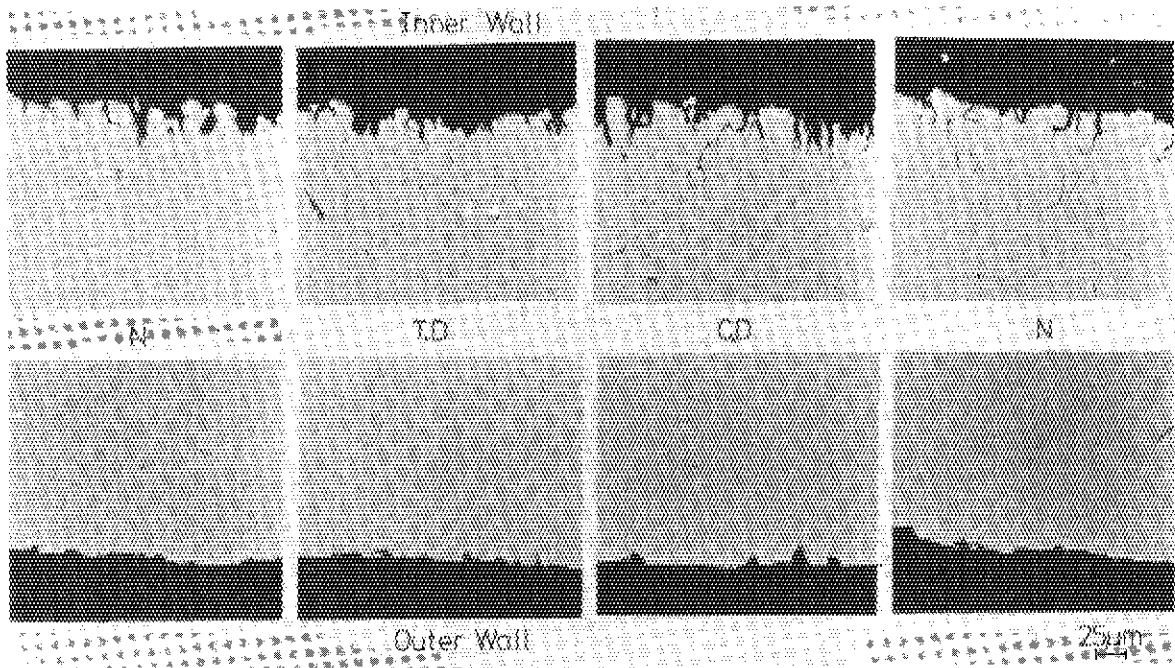


Photo.5 Microscopies of the mechanically polished surface on the section at near outer and inner wall.

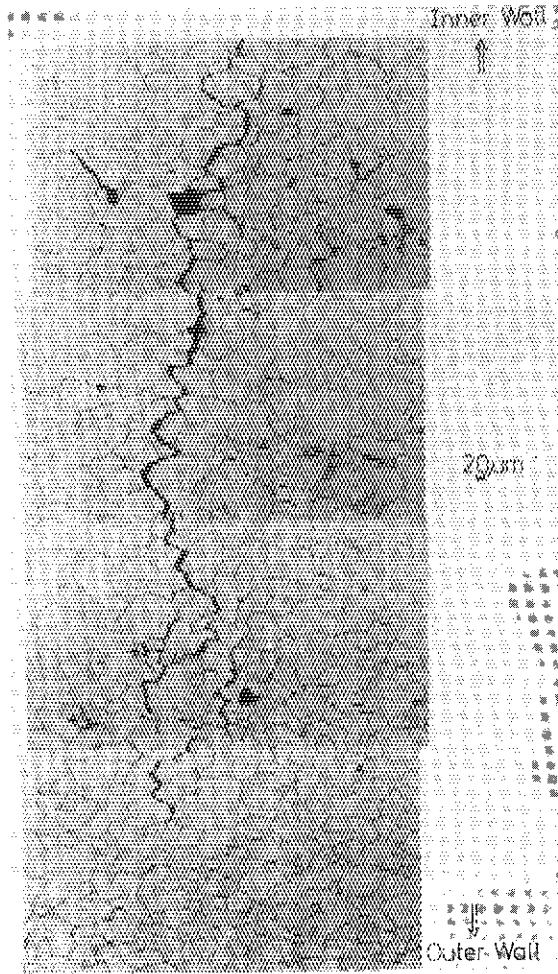


Photo.6 Metallographic microphotographs of the section at near the crack front.

