

ステンレス鋼の高温水中応力腐食割れに関する基礎研究 —腐食の温度依存性—

Basic Study on SCC of Stainless Steels in High-Temperature Water —Temperature Dependence of Corrosion—

寺地 巧 (Takumi Terachi)* 宮本 友樹 (Tomoki Miyamoto)*
山田 卓陽 (Takuyo Yamada)* 有岡 孝司 (Koji Arioka)*

要約 応力腐食割れ機構解明の基礎研究として、PWR1 次系模擬環境下における SUS316 の腐食の温度依存性について検討した。250～360℃で形成された皮膜の厚さをオージェ電子分光分析装置により評価した結果、300℃程度の温度域で最も厚い皮膜が成長することが明らかとなった。300℃以下での皮膜厚さに対する温度依存性は、耐食皮膜中における Fe イオンの拡散が熱活性化過程に従うためと考えられる。一方、300℃を超える高温側での腐食抑制効果については、表面での腐食状況が結晶粒ごとに変化していることから、材料表面における電気化学反応の抑制が影響したと考えられる。

同種環境下における応力腐食割れ進展速度にも類似の温度依存性ピークが確認されており、330～340℃程度で最大値を示すことが報告されている。この高温側で応力腐食割れ進展速度が低下する事象には、腐食量の変化が影響していると考えられる。

キーワード 腐食, PWR1 次系, 温度依存性, 応力腐食割れ, ステンレス鋼

Abstract The temperature dependence of the corrosion of 316 stainless steels was studied to examine the influence of corrosion on stress corrosion cracking (SCC) growth. The maximum thickness of the oxide films, which was estimated by Auger electron spectroscopy, was formed at approximately 300°C. The thermal activation process of the diffusion of Fe-ions in an oxide film may explain its 1/T dependence in the lower temperature range. Because the corrosion behavior changed in each grain boundary above 300°C, the decrease in electro-chemical reaction on the surface with increasing temperature might affect the suppression of corrosion at high temperature.

A similar temperature dependence of the SCC growth of cold worked stainless steels has been reported, and their peaks were approximately 330–340°C. The temperature dependence of SCC suggests that it is influenced by the corrosion process, although the peak temperature is slightly different.

Keywords Corrosion, PWR primary water, temperature dependence, stress corrosion cracking, stainless steels

1. 諸言

加圧水型軽水炉 (pressurized water reactor, PWR) の高経年化事象の一つとして、ニッケル基合金の応力腐食割れ (stress corrosion cracking, SCC) が知られている^{(1)~(4)}。SCC は蒸気発生器や原子炉容器などの重要な設備で発生が報告されており、対策として耐 SCC 性に優れた 690 系合金への変更が進

められた。一方、同様に構造材として使用されているステンレス鋼については、高照射条件下⁽⁵⁾や酸素滞留部⁽⁶⁾など、報告例が特異な状態での割れに限定されていたため、SCC 感受性は低いと考えられてきた。しかしながら、近年になり美浜発電所 2 号機の蒸気発生器と一次冷却材管を連結させているステンレス鋼製のセーフエンド部において、粒界割れが確認された⁽⁴⁾。割れには表面の機械加工や溶接残留応

* (株)原子力安全システム研究所 技術システム研究所

力が強く作用したと考えられているが、適切な保全計画策定のためにステンレス鋼の SCC についてもその機構解明を進めることが求められている。

著者らは、ステンレス鋼の PWR1 次系模擬環境下における SCC 進展に関する研究を実機での割れ発生に先行して行い、冷間加工材がき裂進展の感受性を持ち、耐力と応力が加速因子として働くことを既に報告している^{(7)~(12)}。類似の取り組みは Andresen や Shoji らによっても進められ、冷間加工を加えたステンレス鋼が酸素を含まない脱気高温水中で SCC 進展の感受性を有することが複数の機関により確認されている^{(13)~(16)}。耐力の増加がき裂進展速度を促進する要因は、き裂先端部の歪み勾配を増加させることや、加工により導入される材料欠陥の影響と考えられている。一方、温度依存性については、当初 250℃ から 320℃ までの温度域で高温ほどき裂進展速度が増加することが確認されたため、アレニウス型の温度依存性を示すと考えられていた。しかしながら、近年実施されたコンパクトテンション (compact tension, CT) 試験片を用いたき裂進展試験では、330~340℃ に極大値を示し、より高温側では SCC 進展速度が低下することが明らかとなった⁽¹²⁾。この高温側で進展速度が低下する傾向は冷間加工度によっても変化し、20%冷間加工材では 340℃ 程度、15%、10%冷間加工材では 330℃ 近傍に極大値を取ることが確認されている。しかし、このような特異な温度依存性は、類似の環境で割れ感受性を示すニッケル基合金では認められていない⁽¹⁷⁾。

アレニウス型の温度依存性が生じる理由の一つは、割れに関与する物質移動が高温側で加速されるためと考えられる。有岡らは、冷間加工を加えたステンレス鋼のクリープ試験を 380℃ 程度の比較的軽水炉温度域に近い条件で行い、き裂が粒界で進展することを確認するとともに、高応力部にき裂の核となるキャビティが生じることを示した⁽¹²⁾。クリープき裂は、空孔などの材料欠陥が応力勾配により粒界部へ集積し、粒界結合力が低下することにより進展すると考えられ、この概念は高温水環境下での SCC にも共通するものと考察されている。しかしながら、アレニウス型の温度依存性を示すクリープの概念のみ

では、高温側でき裂進展速度が低下する機構を説明することはできない。高温ガス中でのクリープと高温水環境下での SCC の違いは、SCC が腐食の影響を受けていることである。腐食により生じる水素はき裂先端部における物質移動を促進する可能性があり、その効果によって環境中における割れが促進されるとの概念が提案されている⁽¹²⁾。つまり、クリープ型の SCC 機構が妥当であるとすれば、腐食の影響により高温側でき裂進展速度が低下している可能性がある。

腐食を主体とした SCC 機構としては、き裂先端で形成される酸化皮膜の破壊と新生面形成の繰り返しによるすべり酸化型の機構^{(18)~(19)}や、粒界部を直接酸化することにより粒界結合力を弱体化させる内部酸化説^{(20)~(22)}などが知られている。また、還元性条件で SCC 感受性が増加することから、水素脆化型の SCC 機構も提案されている^{(23)~(26)}。この水素脆化型の場合であっても、腐食は水素の生成に寄与するため、加速因子として考えることができる。以上のように現在提唱されている種々の SCC 機構は、いずれも腐食が関与することを認めている。

本研究は SCC 機構解明への基礎研究として、ステンレス鋼の腐食挙動について検討したものである。特に、高温側でき裂進展速度が低下する要因を明らかにするために、き裂と腐食の温度依存性の類似性を調べた。腐食挙動の評価には、液循環型の高温高圧ループにて皮膜処理を施した短冊状のステンレス鋼を用い、その皮膜厚さを測定することにより腐食量を評価した。皮膜厚さの測定はオージェ電子分光分析装置 (Auger electron spectroscopy, AES) による深さ方向分析により行った。

2. 実験

2.1 供試材および皮膜処理

供試材に用いた SUS316 の化学組成を表 1 に示す。SUS316 は熱間鍛造の後、溶体化処理 (1080℃, 水冷) を施し、放電加工機により約 15 × 12 × 2mm の短冊状試験片に加工した。試験片は片面を SiC 紙

表 1 供試材の化学組成

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo
SUS316	0.047	0.45	1.42	0.024	0.001	11.0	16.45	2.07

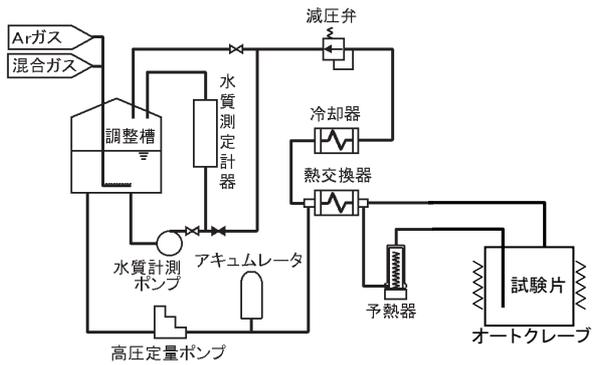


図1 循環ループ付き腐食装置模式図

(# 1000) による研磨とすることで表面に加工層を残した状態とし、もう一方を $0.04\mu\text{m}$ のコロイダルシリカで鏡面まで琢磨し、加工層をナノオーダーまで除去した。なお、以降本論文では加工層を意図的に残したエメリー紙研磨側を研磨面といい、コロイダルシリカで加工層を除去した面を琢磨面と称す。

皮膜処理に用いた液循環型腐食試験装置の模式図を図1に示す。試験水はPWR1次系を模擬したほう酸・水酸化リチウム水溶液 (500ppm B + 2ppm Li) とし、30cc-STP/kg- H_2O の溶存水素を添加して溶存酸素濃度を5ppb以下となるよう管理した。この試験水中に短冊状試験片を150時間浸漬させることで、SUS316表面に皮膜を形成させた。皮膜処理は250~360°Cまでの6条件で実施した。

2.2 皮膜分析

皮膜の観察には電界放射型走査電子顕微鏡 (field-emission scanning electron microscope, FE-SEM, 以下 SEM と略す。) (Carl Zeiss 製 ULTRA55) を用いた。断面方向からの層構造観察用の試験片は、集束イオンビーム (focused ion beam, FIB) 加工装置 (日立 FIB2000A) により作成した。

皮膜厚さの評価は AES による深さ方向分析により行った。AES による深さ方向分析には 2kV の Ar イオンスパッタリングを用い、酸素濃度が表層の半分となるスパッタ時間から皮膜厚さを評価した。測定は加工層を含む研磨面と、加工層を除去した琢磨面それぞれについて実施した。なお、琢磨面側では5つの異なる結晶粒について分析を行い、結晶粒ごとの差異についても評価した。

3. 結果

3.1 SEM による皮膜表面観察

SUS316 の表面に皮膜を形成させ SEM により研磨面を観察した結果を図2に示す。試験片表面は粒状の腐食生成物に覆われているが、その腐食生成物は試験温度により異なることがわかる。250~300°C ま

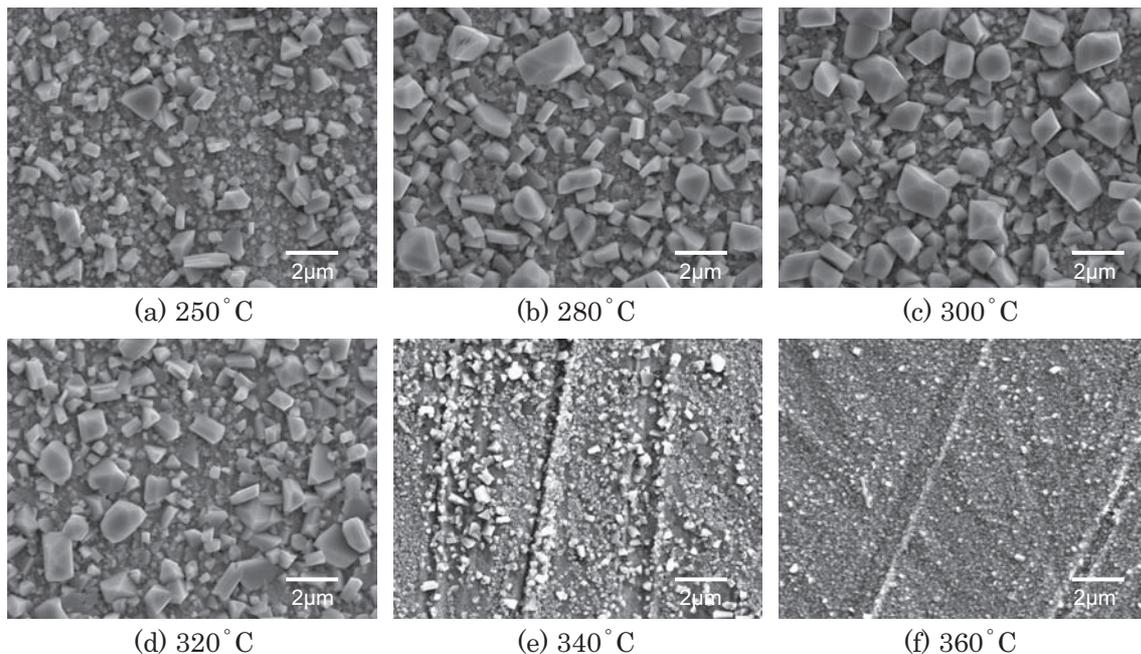


図2 SUS316 短冊試験片表面の SEM 像と温度の関係 (研磨面, 500ppmB, 2ppmLi, DH30cc-STP/kg- H_2O , 150h)

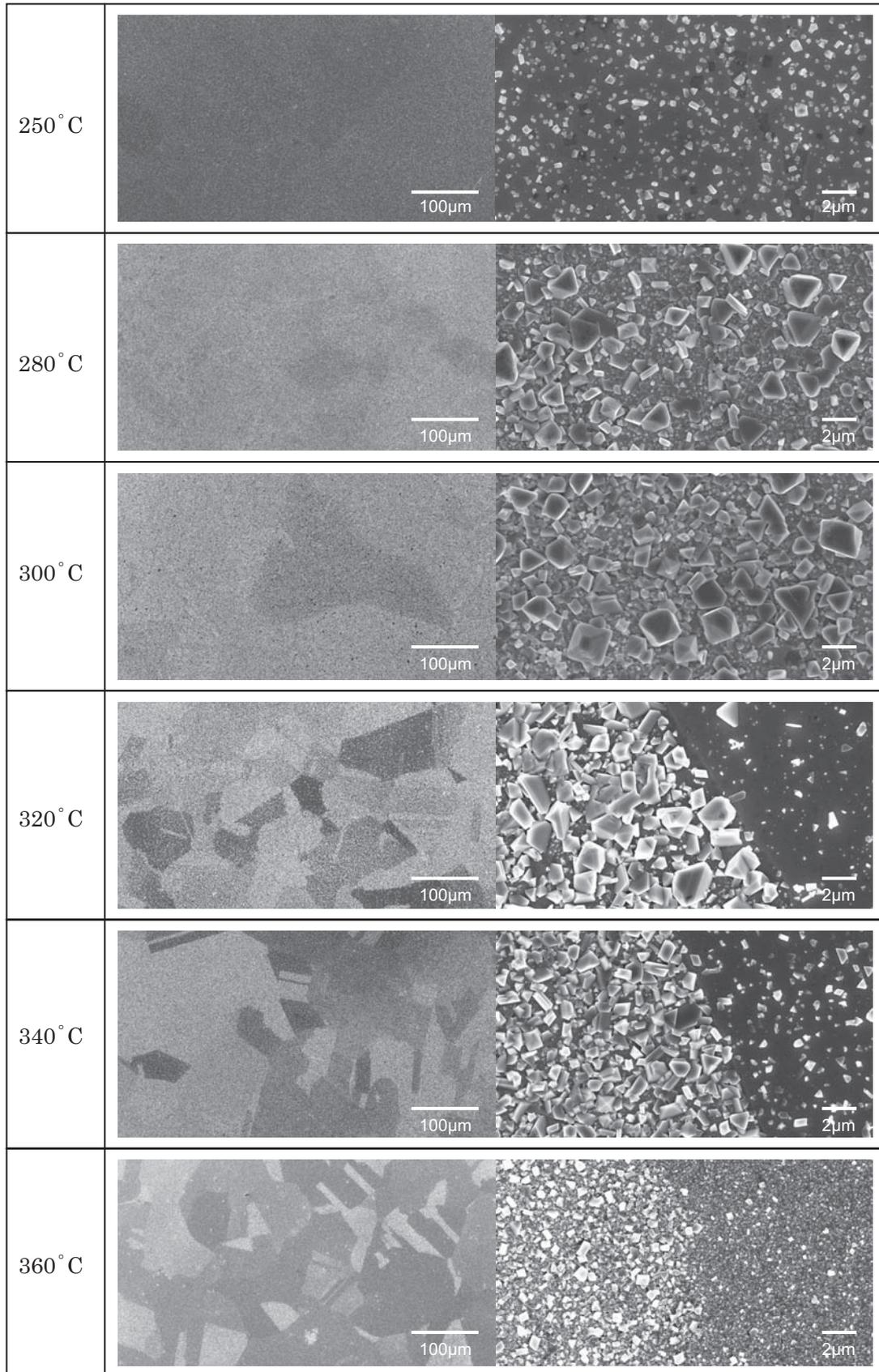


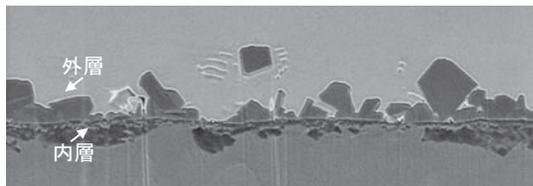
図3 SUS316 短冊試験片表面のSEM像と温度の関係
(琢磨面, 500ppmB, 2ppmLi, DH30cc-STP/kg-H₂O, 150h)

での皮膜では低温側ほど粒状の腐食生成物は小さく、300℃で最も大きく成長し、340℃以上の温度域では逆に小さくなることが確認された。特に、340℃と360℃では研磨痕が明瞭に観察されていることから、腐食生成物の量が少ないことがわかる。

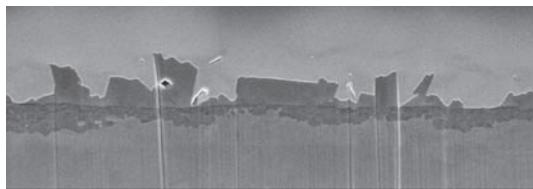
図3は加工層を除去した後に皮膜処理を施した琢磨面の表面状態である。320℃以上で皮膜処理を施した琢磨面の表面観察結果から、腐食生成物の状態が結晶粒ごとに異なることがわかる。この傾向は高温側で顕著に認められ、300℃以下の皮膜では明確な結晶粒形状を確認できなかった。320℃以上のSEM像から、明るく見える領域は腐食生成物が密に成長している領域であり、暗い領域には粒状の腐食生成物が少ないことが確認された。

3.2 皮膜の断面状態

FIBにより断面処理加工を施した後にSEM観察を実施した研磨面断面像の代表例を図4に示す。各SEM像の上部は皮膜処理後に施したタンゲステンによる皮膜保護層で、写真中間部にある暗く見える領域が酸化による皮膜断面である。皮膜断面構造についてはこれまでも研究が行われており、内層と外層の2層構造により構成されることが知られてい



(a) 280°C



(b) 320°C



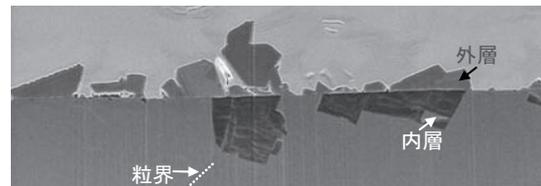
(c) 360°C

図4 研磨面の断面皮膜 SEM 像
(500ppmB, 2ppmLi, DH30cc-STP/kg-H₂O, 150h)

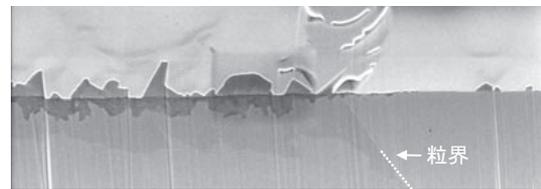
る(27)~(28)。観察された皮膜は内層と外層により形成されており、外層の酸化物が表面方向から確認された粒状の腐食生成物に相当すると考えられる。表面方向からの観察では粒状の腐食生成物のサイズが高温側で小さくなる傾向が認められていたが、断面観察でも同じ傾向が見られ、360℃の環境では内層・外層ともに薄い皮膜を形成することが明らかとなった。いずれの温度域における皮膜も外層と内層の比率はほぼ1対1程度と評価され、内層または外層のどちらかに偏った皮膜成長は確認されなかった。

図5に琢磨面の皮膜断面SEM像を示す。琢磨面の断面観察は粒界を含む領域で行い、結晶粒ごとの腐食の差異を比較した。SEM像から、外層の腐食生成物が成長している結晶粒では内層皮膜も形成しているが、外層がほとんど存在しない結晶粒では内層も成長していないことがわかる。全体的な皮膜厚さは研磨面と同種の傾向を示し、高温側で大きく低下していることが明らかとなった。

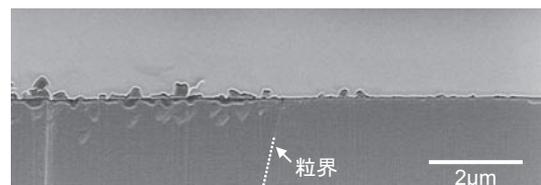
図5(a)に示した280℃の皮膜は、内層・外層ともに厚く形成しているが、その皮膜は一様なフィルム状とはならず、下地金属の面方位に依存した腐食が生じていることがわかる。写真中央部では最大1.5μm程度まで内層が成長しているが、その周辺にはほとんど内層が存在しない箇所も認められた。ま



(a) 280°C



(b) 320°C



(c) 360°C

図5 琢磨面の断面皮膜 SEM 像
(500ppmB, 2ppmLi, DH30cc-STP/kg-H₂O, 150h)

た、内層側に酸化物が認められない領域にも外層が形成していることがわかる。

腐食形態は温度の違いによって個性が認められるが、いずれの条件における皮膜でも観察視野内における内層と外層の比率に大きな差は認められなかった。

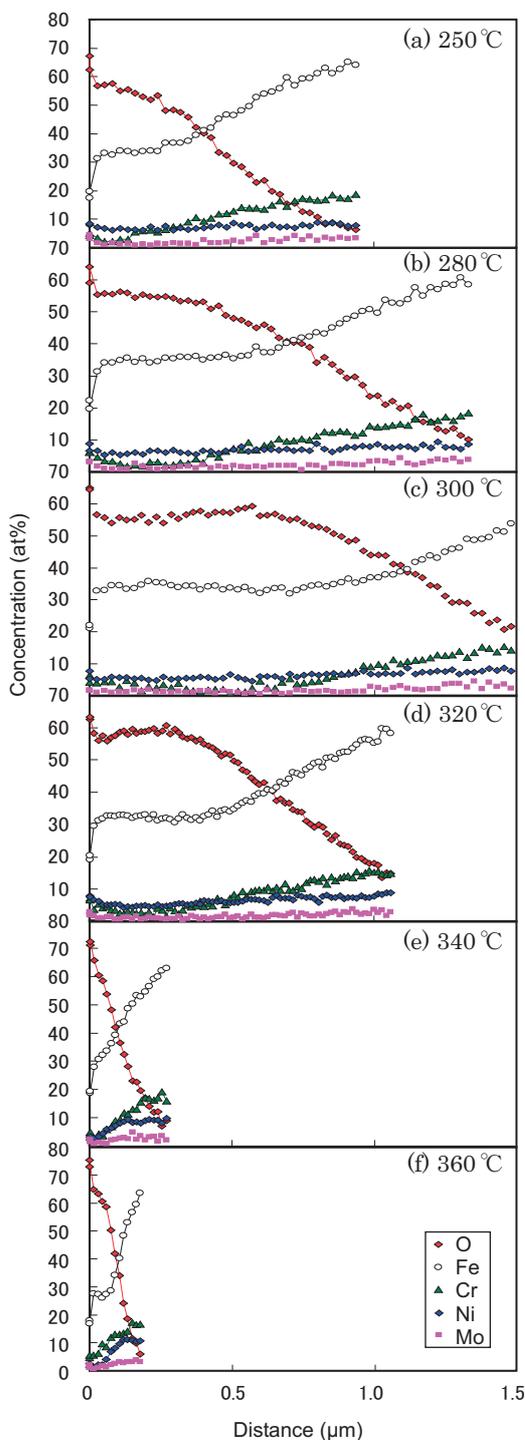


図6 SUS316 短冊試験片表面の AES による深さ方向組成分析結果 (研磨面, 500ppmB, 2ppmLi, DH30cc-STP/kg-H₂O, 150h)

3.3 AES による深さ方向組成分析結果

AES による皮膜の深さ方向分析結果を図6に示す。断面方向からの観察で確認されたとおり、皮膜は粒状の腐食生成物を含む層構造である。そのため、イオンスパッタを利用した深さ方向の分析では、内層と外層および母材が混在した平均的な組成情報のみを得られる。層構造の厳密な組成を AES による分析結果から推察することは困難であるが、図6はいずれの分析結果も表層側で相対的に Cr 濃度が低下する傾向を示した。この Cr 濃度が表層側で低下した理由は、外層皮膜中に Cr がほとんど含まれていないことが影響したと考えられる。

酸素濃度の減少量から評価できる皮膜厚さについては、表面および断面の観察結果と同様の傾向を示し、300°Cをピークとして高温側で皮膜厚さが低下することが確認された。

320°Cで皮膜処理を施した琢磨面の AES 分析結果と、その分析位置を図7に示す。表面観察の結果から明らかとなり、320°C以上の高温側の琢磨面では腐食生成物の状況が結晶粒ごとに異なるため、結晶粒5個についての分析を行った。皮膜の厚い領域と薄い領域では非常に大きな差が生じており、5点の測定結果における最大部で約800nm、最少部で約10nmと評価された。この数字は図5(b)に示した断面観察の結果と概ね一致する。なお、図7(a)の全域を分析することにより求めた平均的な皮膜厚さは555nmと評価された。

図7と同種の分析を250°Cから360°Cの各サンプルについて行い、皮膜厚さを整理した結果を表2および図8に示す。表面状況の観察結果と同様に、研磨面および琢磨面いずれの皮膜厚さも300°C程度をピークに高温側で低下していることがわかる。研磨面と琢磨面の平均的な皮膜厚さの差については、250°Cのデータで顕著な差が現れているが、それ以外の温度域では約2倍程度までの範囲に収まっていることが確認された。

4. 考察

4.1 腐食の温度依存性

図8に示したとおり、PWR1次系模擬環境下で皮膜処理を施したステンレス鋼の皮膜厚さは250°C

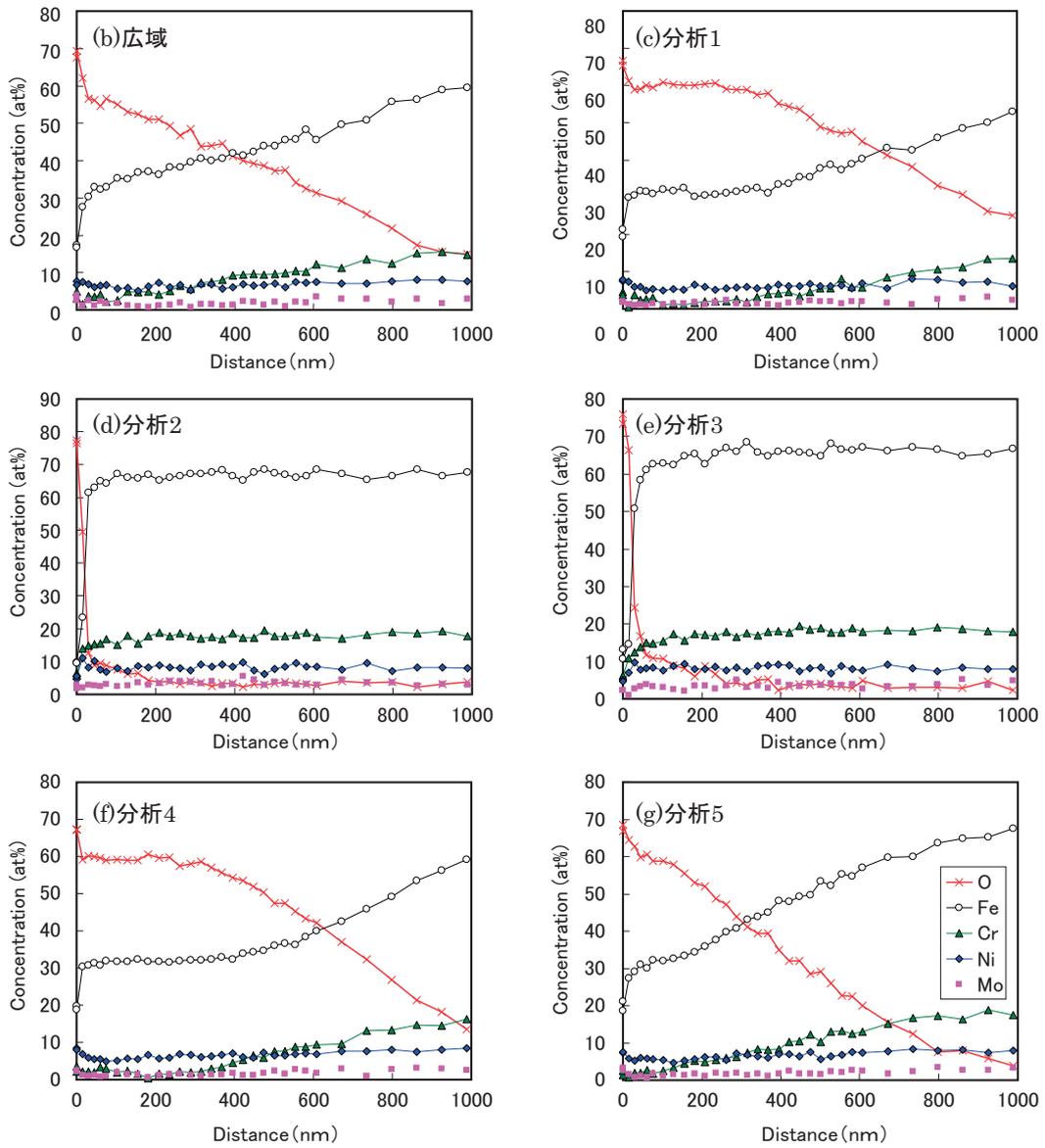
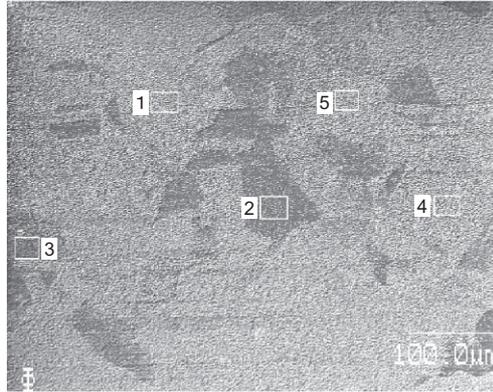


図7 320℃で生じた SUS316 表面皮膜の AES による深さ方向組成分析結果 (琢磨面, 500ppmB, 2ppmLi, DH30cc-STP/kg-H₂O, 150h)

表2 AESによる皮膜厚さ評価結果
(500ppmB, 2ppmLi, DH30cc-STP/kg-H₂O, 150h) (単位: nm)

		試験温度 (°C)						
		360	340	320	300	280	250	
研磨面(#1000, 表面加工層有り)		100	104	760	1230	865	450	
琢磨面 (OP-U処理, 表面加工層無し)	広域: 0.5 × 0.6mm	48	70	555	720	385	7	
	粒毎の 評価	(1)	40	30	10	800	370	7
		(2)	29	305	720	730	425	7
		(3)	37	320	800	505	320	8
		(4)	128	25	25	690	450	6
		(5)	44	375	410	665	450	8
	平均	55.6	211	393	678	403	7.2	

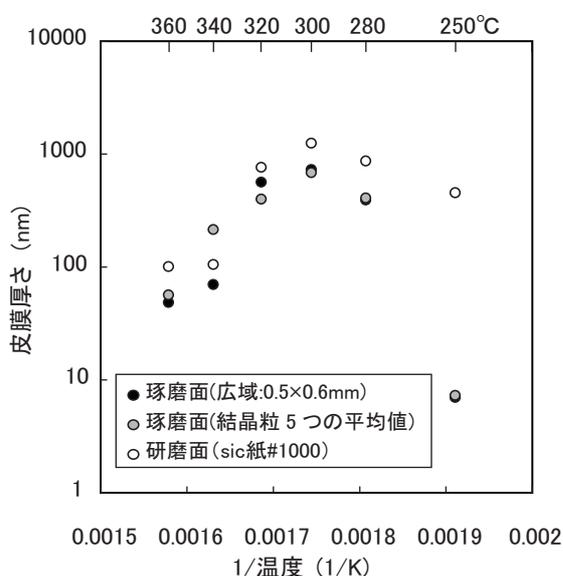
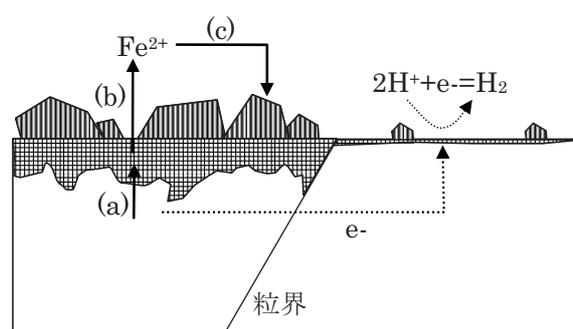


図8 PWR1 次系模擬環境下における SUS316 皮膜厚さの温度依存性
(500ppmB, 2ppmLi, DH30cc-STP/kg-H₂O, 150h)

～300°Cの領域で増加し、300°Cをピークに高温側では減少する傾向が確認された。同様の結果は脱気純水中における304ステンレス鋼でも報告されている⁽²⁹⁾。温度依存性が300°Cをピークに変化する事象は、複合的な現象が関与することを示している。一部の例外を除き一般的な皮膜形成には、温度上昇が加速因子として働くことが知られており、これは腐食に寄与する物質移動が熱によって加速されるためと考えられる。そのため、300°C以上の現象を理解するには、単純な物質移動以外の挙動も考察する必要がある。

ステンレス鋼皮膜の成長過程に関する断面模式図を図9に示す。TEMによる詳細な断面観察などにより、本環境下における皮膜は外層/内層の境界面が滑らかであることが報告されている⁽²⁸⁾。また、



(a) $3\text{Fe} + 4\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + 8\text{e}^- \Delta G = -5015\text{kJ/mol}$
(b) $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 2\text{e}^- + 8\text{H}^+ \rightarrow 3\text{Fe}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} \Delta G = -101\text{kJ/mol}$
(c) $3\text{Fe}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2 \uparrow \Delta G = 101\text{kJ/mol}$

図9 PWR1 次系環境におけるステンレス鋼の腐食過程の模式図 (中間反応等は省略)

Lozano-Perez らによる nano-SIMS を用いた微量元素の観察により、皮膜処理環境に含まれるほう素が、外層/内層の境界部に存在することが確認されている⁽³⁰⁾。これらの状況は腐食前の試験片表面が外層/内層の境界に位置することを表しているため、外層皮膜は金属イオンの外方拡散の結果として生じ、同時に起こる酸素の内方拡散により内層皮膜が成長すると考えられる⁽³¹⁾⁽³²⁾。なお、断面観察の結果では、内層皮膜内に観察可能な空隙の発生は認められていない。そのため、外層を形成するために放出された Fe イオンと等量の酸素イオンが内層に侵入していると考えられる。また、Terachi ら⁽²⁸⁾は溶存水素濃度の影響を評価することにより、低酸素分圧環境下の皮膜の方が、高酸素分圧条件より僅かに厚い皮膜を形成することを確認している。これにより、酸素分圧を駆動力とした酸素の内方拡散は、皮膜成長の律速過程ではないと考えられる。更に、Cr 濃度の増加が耐食性向上に寄与し、その影響は内層皮膜

中での Fe イオンの拡散抑制効果によることが示唆されている⁽²⁸⁾。以上に示したこれまでの知見と本研究の成果から、本環境下における腐食速度の律速過程には、内層皮膜中における Fe イオンの外方拡散が重要な役割を果たしていると考えられる。

濃度勾配による単純な拡散は Fick の第一法則 ((1) 式) により示され、その拡散係数 D の温度依存性は (2) 式で表される。

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (1)$$

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-Ea}{RT}\right) \quad (2)$$

ここで、 J は拡散速度、 c と x は拡散する物質の濃度と拡散距離であり、 R は気体定数、 T は絶対温度、 Ea は活性化エネルギーである。これらの関係は、高温条件下ほど指数関数的に拡散速度が増加することを示している。すなわち、内層における Fe イオン等の拡散が濃度勾配に支配される条件下では、腐食速度はアレニウス型の温度依存性を示すと考えられる。内層皮膜の主要な酸化物として知られる FeCr_2O_4 中の Fe イオンの拡散については、655~1000℃ の範囲における活性化エネルギーとして、約 150kJ/mol の値が報告されている⁽³³⁾。これは本研究で観察された 250~300℃ の温度依存性 50~240kJ/mol の範囲に含まれている。これらの状況から、データのばらつきもあり定量的な議論はできないが、300℃ 以下の低温側における温度依存性には Fe イオンの拡散が影響していると考えられる。しかしながら、このような拡散現象は熱活性化過程を経るため、300℃ 以上で高温側ほど皮膜厚さが減少した理由を説明することはできない。

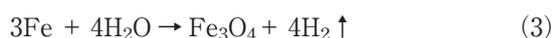
そこで、次に温度依存性にピークが生じた理由について考察する。ここまでの温度依存性についての議論は、皮膜成長に関与する拡散の駆動力として濃度勾配のみを取り扱い、表面の電気化学反応が拡散の駆動力へおおよそ影響を考慮していなかった。しかし腐食には溶液が関与しているため、溶液と皮膜が接する表面での電気化学反応が重要な役割をもつことは明らかである。試験片表面で生じている電気化学反応は、皮膜構造を観察することにより推察することができる。皮膜の模式図を図 9 に示す。本環

境下で形成される皮膜は、鉄、ニッケル、クロムが非化学量論的に混在する二層構造の酸化物 ($\text{Fe}_x\text{Ni}_y\text{Cr}_z\text{O}_4$) を構成するが、議論を容易にするためここでは酸化物が Fe_3O_4 のみで構成されていると仮定して話しを進める。また、反応は一般的にいわれるシッコロール反応などの過程を経る可能性があるが、ここでは最終生成物から求められる単純化した化学反応式のみを図 9 に示す。なお、この反応は断面観察により内層が緻密であることが確認されていることを考慮し⁽²⁸⁾、水が直接金属に触れることがないことを前提としたものである。

反応式は図 9 のとおり、(a) 金属/酸化物界面での酸化反応、(b) 酸化物/溶液界面での溶解反応、(c) 溶液/酸化物界面における再析出反応に分類される。(a) の反応は酸素イオンの内方拡散により生じる酸化反応である。(b) と (c) の反応は溶解再析出の過程を示すが、これらの反応の詳細は明らかとなっていない。ただし、図 5 (a) の断面観察により、内層が全く生じていない領域にも外層が析出していることから、一度溶解した後には再析出する反応が生じていると判断される。

式中に記載した自由エネルギー変化は、計算コード HSC-Chemistry⁽³⁴⁾ によって 320℃ の値を求めたものである。その自由エネルギー変化から、(c) の還元反応は逆反応 (化学式の右から左に向かう反応) が支配的となることがわかる。(a) の酸化反応は熱力学的には安定となる方向の反応であるが、水素脱気された環境下で反応が継続されるには、(c) などの水の還元反応による酸素イオンの供給が必要となる。(c) などの中間反応の自由エネルギー変化が正の値を示すことは、全体の反応速度を低下させる要因になると推察されるが、残念ながら定量的な腐食速度を与えるものではなく、その詳細は明らかとなっていない。

これらの反応を更に整理すると (3) 式が得られる。



この反応式は金属から最終の腐食形態となる状況を示したもので、腐食の全体的なエネルギー変化は本式から求められる。さらに、自由エネルギー変化から (4) 式により平衡定数 K_0 が求まる。

$$\Delta G = -RT \ln K_0 \quad (4)$$

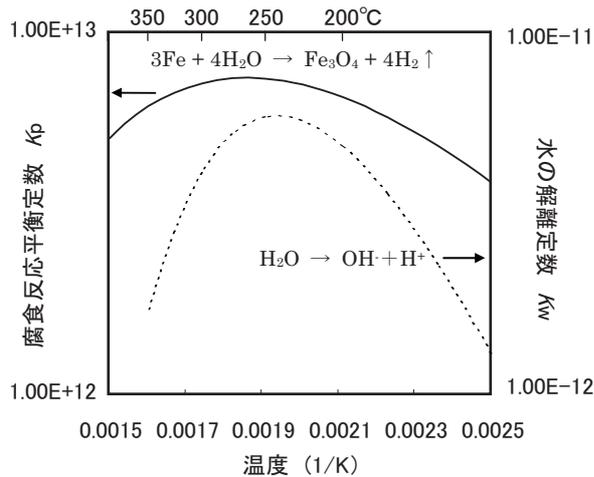


図10 腐食反応の平衡定数と水の解離定数の温度依存性

求めた(3)式の反応の平衡定数と温度の関係および、水の解離定数の温度依存性を図10に示す。平衡定数は反応の平衡状態を示すもので、速度論的な議論を必要とする腐食速度を表すことはできない。しかしながら、同一の化学反応について比較した場合は、その反応の進み易さを示す指標となる。図10から腐食反応の平衡定数が270℃程度にそのピークをもち、高温側で低下することがわかる。この傾向は、電気化学反応が高温側で抑制されることを示唆するものである。このような温度依存性ピークが生じる理由は、水を酸化剤として金属の腐食反応が進行していることが影響している。図10の破線は自由エネルギー変化から求めた水の解離定数で、250℃にピークを有し高温側で低下することを示している。これらの考察は表面における電気化学反応が高温側で抑制されることを意味する。

高温側で電気化学反応の状況が変化することは、琢磨面の詳細観察からも明らかである。AESによる皮膜厚さの測定や表面観察の結果から、腐食速度が低下する320℃以上の琢磨面の皮膜が結晶粒ごとに異なることが確認された。一方、表面加工層を有する研磨面では、結晶粒ごとの皮膜の差は認められていない。一般的に結晶粒ごとに有意な材料組成の差は生じないため、耐食性を示す皮膜の構造にも大きな差が生じるとは考えられない。にもかかわらず、結晶粒ごとに腐食量が異なり皮膜がほとんど生じていない領域が形成されたことは、結晶粒単位の極微小な領域で、いわゆるマクロセルを生じていた可能

性を示唆している。図9の化学式は単純化した3つの反応のみで電気化学的中性条件を満たし、系統への溶出を考慮していない。これは、断面観察によって外層と内層の比率に大きな差が生じていないことから、内層を形成する過程で溶出した金属イオンのほぼ全量が外層の再析出に寄与したとの仮定に基づいたものである。ただし実際には、極僅かな比率で溶解後に再析出しない金属イオンも存在するはずである。この事実を考慮することで、皮膜が厚く形成された粒ではアノード反応が生じ、ほとんど皮膜が形成されていない結晶粒上ではカソード反応が支配的に生じていると考えることができる。電位差が形成される理由は、結晶粒の面方位により材料中の拡散挙動が僅かに異なることが影響したと思われる。アノードとカソードの分極が高温側でのみ生じている理由は、先に示した水の解離定数などに由来すると考えられるが、その検証を行うためには、高温水中での電気化学挙動をより詳細に検討する必要がある。詳細は明らかとなっていない。

以上の議論は、皮膜厚さの温度依存性を直接的には説明していないが、表面の電気化学反応の影響が強く働くことにより、高温側で腐食が抑制されることを示している。

4.2 SCC と腐食の関係

本研究の主たる目的は、PWR1次系模擬環境下で生じるSCCに認められた温度依存性を、腐食の観点により説明可能かどうかを検討することである。得られた腐食の温度依存性ピークは300℃付近にあり、Ariokaら⁽¹²⁾によるSCCのピーク温度330~340℃と僅かにずれが生じている。ここでは、種々の温度依存性ピークの違いを検討することにより、SCCと腐食の温度依存性の関係について考察する。

SCCの温度依存性を変化させる因子として知られているものは、材料因子の他にも、試験環境の電位や試験方法などがある。本論文ではPWR1次系模擬環境に特化した議論を進めてきたが、酸素存在環境下における鋭敏化ステンレス鋼のSCCでは200℃程度で最大値を示すことが確認されている⁽³⁵⁾。この酸素を含む環境での温度依存性には、マグネタイトの溶解度やpHを変化させる不純物が影響を及ぼすことが知られている。マグネタイトの溶解度やpHは、材料と環境の相互作用である腐食への影響因子であるため、BWRの温度依存性は少なからず腐食の影

響を受けていると考えられる。

PWR 環境での SCC の温度依存性については、低歪速度引張 (slow strain rate technique, SSRT) 試験と CT 試験片によるき裂進展試験の間で異なる傾向が報告されている⁽¹¹⁾⁽¹²⁾。Arioka らにより報告された PWR1 次系模擬環境下で行われたステンレス鋼のき裂進展試験結果と本研究により求められた腐食量の関係を図 11 に示す。CT 試験片によるき裂進展試験では高温側で進展速度が低下する傾向が認められているが、SSRT 試験による感受性評価ではその傾向が明確となっていない。また、CT 試験片については、冷間加工度の増加によりピーク位置が高温側にシフトしていることがわかる。これらは同種の材料と環境を用いて行われた結果を比較しているため、傾向の違いが腐食挙動の差であるとは考えられない。CT 試験と SSRT 試験の間で決定的に異なるのは、応力付加方法などの力学的要因である。SSRT 試験では、き裂の進展有無に拘わらず強制的に歪みを増加させるため、相対的に力学的要因の強い割れとなり、環境因子の影響が小さくなっていた可能性が考えられる。仮に、高温側でき裂進展速度が低下する要因が環境因子に含まれる腐食の影響であった場合、その影響度が低い試験ではピークが高温側に移動し明確にならないと推察される。この考察から、SSRT 試験で明確なピークが認められな

かったことは、相対的に腐食の影響が小さい試験となっていたことが原因と解釈できる。

また、冷間加工度により温度依存性ピークがシフトする事象も、力学的要因の変化と考えることができる。冷間加工は材料を硬化させることにより、力学的要因であるき裂先端部の歪み速度を増加させる。つまり、き裂進展速度の速い高冷間加工材ほど、力学的要因を強く受ける試験といえる。これは相対的にき裂進展への腐食の影響が低下することを意味する。そのため、冷間加工度の低い材料で 330℃ に認められたピークが、冷間加工度を増加させることにより 340℃ に移動したことは、相対的な腐食の影響度低下によるものと考えられる。

以上の考察から、SCC が高温側で低下する原因を腐食の影響で説明できることが確認された。ただし、定量的な理解には到達していないため、SCC 機構の詳細説明を進めるためには、ピーク位置の変化や材料強度の温度依存性なども合わせて検討する必要がある。

5. まとめ

(1)PWR1 次系模擬環境下における SUS316 の腐食への温度依存性を調査した結果、250~300℃ までは温度上昇とともに皮膜厚さが増加し、300℃ 以上の高

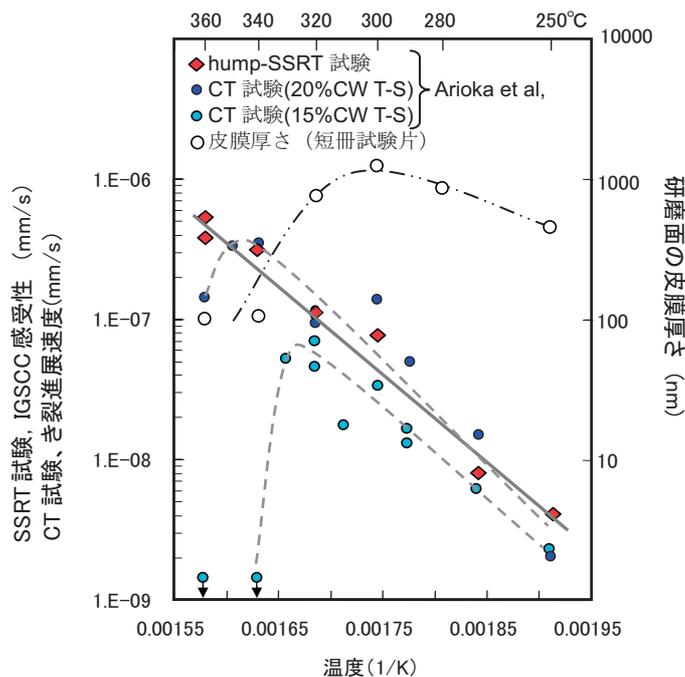


図 11 SUS316 のき裂進展速度と腐食の温度依存性比較 (500ppmB, 2ppmLi, DH30cc-STP/kg-H₂O)

- 温側では腐食量が低下することが明らかとなった。
- (2) 低温側で腐食量に温度加速が生じることは、皮膜中の Fe イオンの拡散など物質移動の加速効果によるものと考えられる。一方、高温側での腐食量減少は、材料表面の電気化学反応の抑制が影響した結果と推察された。
- (3) 別途報告されている高温側で SCC 進展速度が低下する傾向は、腐食の影響が強く関与しているものと考えられる。

謝辞

本研究の遂行にあたり、(株)原子力安全システム研究所材料グループの村上公治氏、平尾充司氏、高瀬亮人氏の全面的な協力を得ました。皆様に心より感謝いたします。

文献

- (1) W. Bamford and J. Hall, "A Review of Alloy 600 Cracking in Operating Nuclear Plants Including Alloy 82 and 182 Weld Behavior," *Proc. ICONE12, 12th Int. Conf. on Nuclear Engineering*, ASME, Arlington, Virginia USA, April 25-29, (2004).
- (2) S. Thomas, "PWSCC of Bottom Mounted Instrument Nozzles at South Texas Project," *Proc. of ICONE12, 12th Int. Conf. on Nuclear Engineering*, ASME, Arlington, Virginia USA, April 25-29, (2004).
- (3) O. K. Chopra, "Crack Growth Rates of Alloy 600 From the Davis-Besse Reactor CRDM Nozzle #3 in PWR Environment," *Proc. PVP2005*, ASME, Denver, Colorado USA, July 17-21, (2005).
- (4) 例えば, "蒸気発生器一次冷却材出入口管台溶接部内表面におけるき裂への対応について," 経済産業省 原子力安全・保安院, (2008).
- (5) 例えば, 福谷耕司, 西岡弘雅, 藤井克彦, "ステンレス鋼の軽水炉照射挙動," INSS MONO-GRAPHS No.4, 原子力安全システム研究所, (2009).
- (6) G.C. Rao, D. E. Boyle, R. Phillips, "Metalurgical Investigation of Safety Injection System Pipe Cracking at Sequoyah Unit 2 Pressurized Water Reactor Station," *Proc. Fontevraud IV*, SFDN, September 14-18, (1998).
- (7) K. Arioka, "Effect of Temperature, Hydrogen and Boric Acid Concentration on IGSCC Susceptibility of Annealed 316 Stainless Steel," *Proc. Fontevraud V*, SFDN, September 23-27, (2002).
- (8) K. Arioka, T. Yamada and T. Takumi, "Influence of Boric Acid, Hydrogen Concentration and Grain Boundary Carbide on IGSCC Behaviors of SUS 316 under PWR Primary Water," *Proc. 11th Int. Conf. Environmental Degradation of Materials in Nuclear Systems - Water Reactors*, ANS, Aug. 10-14, (2003).
- (9) 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[1], pp. 74-83, (2006).
- (10) K. Arioka, T. Yamada, T. Terachi et al., "Influence of Carbide Precipitation and Rolling Direction on Intergranular Stress Corrosion Cracking of Austenitic Stainless Steels in Hydrogenated High-Temperature Water," *Corrosion*, 62[7], pp. 568-575, (2006).
- (11) K. Arioka, T. Yamada, T. Terachi, G. Chiba, "Cold Work and Temperature Dependence of Stress Corrosion Crack Growth of Austenitic Stainless Steels in Hydrogenated and Oxygenated High Temperature Water," *Corrosion*, 63[12], pp. 1114-1123, (2007).
- (12) 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*, 63[9], pp. 691-706, (2008).
- (13) P. L. Andresen, T. M. Angeliu, W. R. Catlin et al., "Effect of Deformation on SCC of Unsensitized Stainless Steel," *Proc. CORROSION/2000*, NACE, Paper No. 203, (2000).
- (14) T. Shoji, G. Li, J. Kwon, S. Matsushima et al., "Quantification of Yield Strength Effects on IGSCC of Austenitic Stainless Steels in High

- Temperature Water,” *Proc. 11th Int. Conf. Environmental Degradation of Materials in Nuclear Systems - Water Reactors*, ANS, Aug. 10-14, (2003).
- (15) M. L. Castano Marin, M. S. Garcia Redondo, G. D. Velasco et al., “Crack Growth Rate of Hardened Austenitic Stainless Steels in BWR and PWR Environments,” *Proc. 11th Int. Conf. Environmental Degradation of Materials in Nuclear Systems - Water Reactors*, ANS, Aug. 10-14, (2003).
- (16) F. Vaillant, T. Couvant, J. M. Boursier et al., “Stress Corrosion Cracking of Cold Worked Austenitic Stainless steels in Laboratory Primary PWR Environment,” *Proc. PVP2004*, ASME, San Diego, July 25-29, (2004).
- (17) 独立行政法人 原子力安全基盤機構, “平成 17 年度 Ni 基合金応力腐食割れ (SCC) 進展評価技術調査 (定荷重試験) に関する報告書” (2006).
- (18) P.L. Andresen and F.P. Ford, “Fundamental Quantification of Crack Advance for Life Prediction in Energy System,” *Proc. Corrosion Research Topical Symposium*, NACE, pp. 51-99, (1996).
- (19) S.A. Attanasio, J.S. Fish, W.W. Wilkening, et al., “Measurement of the Fundamental Parameters for the Film-Rupture/Oxidation Mechanism - The Effect of Chromium” , *Proc. 9th Int. Symp. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors*, TMS, (1999).
- (20) P.M. Scott and M. Le Culvar, “Same Possible Mechanisms of Intergranular Stress Corrosion Cracking of Alloy 600 in PWR Primary Water,” *Proc. 6th Int. Symp. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors*, TMS, San Diego, California, August 1-5, (1993).
- (21) P.M. Scott, “An Overview of Internal Oxidation as a Possible Explanation of Intergranular Stress Corrosion Cracking,” *Proc. 9th Int. Symp. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors*, TMS, (1999).
- (22) P.M. Scott and C. Benhamou, “An Overview of Recent Observations and Interpretations of IGSCC in Nickel Base Alloys in PWR Primary Water,” *Proc. 10th Int. Symp. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors*, Lake Tahoe, Nevada, TMS, August 5-9, (2001).
- (23) N. Totsuka, and Z. Szklarska-Smialowska, “Effect of Electrode Potential on the Hydrogen-Induced IGSCC of Alloy 600 in an Aqueous Solution at 350°C ,” *Corrosion*, 43 [12] , pp. 734-738, (1987).
- (24) N. Totsuka, E. Lunarska, G. Cragnolino and Z. Szklarska-Smialowska, “Effect of Hydrogen on the Intergranular Stress Corrosion Cracking of Alloy 600 in High Temperature Aqueous Environments,” *Corrosion*, 43[8] , pp. 505-514, (1987).
- (25) T.M. Angeliu, D.J. Paraventi and G.S. Was, “Creep and Intergranular Cracking Behavior of Nickel-Chromium-Iron-Carbon Alloys in 360 C Water,” *Corrosion*, 51 [11] , pp.837-848, (1995).
- (26) Francois Foct, Odi le De Bouvier and Thierry Magnin, “Stress Corrosion Cracking Mechanisms of Alloy 600 Polycrystals and Single Crystals in Primary Water -Influence of Hydrogen,” *Met. Trans. A*, 31 [8] , pp.2025-2036, (2000).
- (27) T. Terachi, K. Fujii, K. Arioka, “Microstructural Characterization of SCC Crack Tip and Oxide Film for SUS 316 Stainless Steel in Simulated PWR Primary Water at 320°C ,” *J. Nucl. Sci, Technol.*, 42 [2] , pp. 225-232, (2005).
- (28) T. Terachi, T. Yamada, T. Miyamoto, K. Arioka, K. Fukuya, “Corrosion Behavior of Stainless Steels in Simulated PWR Primary Water, Effect of Chromium Content in Alloys and Dissolved Hydrogen,” *J. Nucl. Sci, Technol.*, 45[10], pp. 975-984, (2008).
- (29) T. Maekawa, M. Kagawa, N. Nakajima, “Corrosion Behaviors of Stainless Steel in

- High-Temperature Water and Superheated Steam,” *Trans. JIM*, Vol.9, pp. 130-136, (1968).
- (30) S. Lozano-Perez, M. Schroder, T. Yamada, T. Terachi, C.A. English, C.R.M. Grovenor, “Using NanoSIMS to Map Trace Elements in Stainless Steels from Nuclear Reactors,” *Applied Surface Science*, 255 [4] , pp.1541-1543, (2008).
- (31) J. Robertson, “The Mechanism of High Temperature Aqueous Corrosion of Stainless Steels,” *Corrosion Science*, 32 [4] , p. 443-465, (1991).
- (32) 寺地巧, “原子炉構造材の応力腐食割れに関する腐食挙動の研究,” 福井大学審査学位論文 [博士 (工学)], (2009).
- (33) A.F. Smith, “The Tracer Diffusion of Transition Metals in Duplex Grown on a T316 Stainless Steel,” *Corrosion Science*, 21 [7] , pp. 517-529, (1981).
- (34) A. Roine, HSC Chemistry for Windows, v. 4.0, Chemical Reaction and Equilibrium Software, Pori, Finland: Outokompu Research Oy, (1999).
- (35) P.L. Andresen, “ Effects of Temperature on Crack Growth Rate in Sensitized Type 304 Stainless Steel AND Alloy 600,” *Corrosion Science*, 49 [9] , pp. 714-725, (1993).