



原子炉環境水化学因子による 応力腐食割れ抑制機構の研究

(原子力基礎研究 H10-004)

2000年9月

本研究は、原子炉環境水化学因子による応力腐食割れ抑制機構の解明を目的としたものである。主な研究内容は、(1) 原子炉環境水化学因子による応力腐食割れの発生メカニズムの解明、(2) 応力腐食割れ抑制機構の確立、(3) 応力腐食割れの実験的評価などである。

本研究は、柴田俊夫、春名匠、藤本慎司、張勝寒らによる共同研究である。研究期間は、平成10年4月から平成11年3月までの1年間である。

柴田 俊夫・春名 匠・藤本 慎司・張 勝寒*

日本原子力研究所
Japan Atomic Energy Research Institute

本レポートは、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。

入手の問合わせは、日本原子力研究所研究情報部研究情報課（〒319-1195 茨城県那珂郡東海村）あて、お申し越しください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-1195 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。

This report is issued irregularly.

Inquiries about availability of the reports should be addressed to Research Information Division, Department of Intellectual Resources, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken, 319-1195, Japan.

© Japan Atomic Energy Research Institute, 2000

編集兼発行 日本原子力研究所

原子炉環境水化学因子による応力腐食割れ抑制機構の研究
(原子力基礎研究 H10-004)

(委託研究)

日本原子力研究所企画室
大阪大学大学院工学研究科
柴田 俊夫*・春名 匠*・藤本 慎司*・張 勝寒*

(2000年8月18日受理)

原子炉高温高圧水環境におけるステンレス鋼の応力腐食割れに及ぼす水化学因子の影響を研究し、水化学因子による応力腐食割れ抑制の一般的法則を確立することを目的として、高温高圧水環境対応型 CCD カメラ付き低ひずみ速度応力腐食割れ試験装置を開発した。この装置は 100kg/cm^2 、 300°C までの高温高圧水中における材料に 10^{-5}mm/min までの極低ひずみ速度で引張試験を行うことができ、しかもこの高温高圧水環境下において材料表面に発生、進展するき裂挙動を、オートクレープに取りつけたサファイア製観察窓を通して CCD カメラにより非常に鮮明に観察することができる。この装置を用いて銳敏化 304 ステンレス鋼の応力腐食割れに及ぼす温度および SO_4^{2-} 、 $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ の影響を検討した。その結果、 SO_4^{2-} を含む水溶液中では、 100°C から 250°C まで温度を上昇させるとき裂発生時間が減少するが、 150°C においてき裂発生頻度が最大値を示すことを見出した。一方、 $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ を含む水溶液中では、 100°C から 250°C のいずれの温度においてもゲージ部にき裂が発生せず、 $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ はき裂の発生を抑制することが明らかになった。この応力腐食割れ発生に及ぼすアニオンの影響は、硬い柔らかい酸塩基則から得られるアニオンの硬さで整理できることが示唆される。

日本原子力研究所（東海駐在）：〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根 2-4

大阪大学：〒565-0871 吹田市山田丘 2-1

本研究は、日本原子力研究所の平成 10, 11 年度「原子力基礎研究推進制度」の支援により実施した研究の成果である。

* 大阪大学大学院工学研究科

**Research on the Mechanism of Inhibition of Stress Corrosion Cracking
by Water Chemistry of Nuclear Reactor**
(JAERI's Nuclear Research Promotion Program, H10-004)
(Contract Research)

Toshio SHIBATA*, Takumi HARUNA*, Shinji FUJIMOTO* and Shenghan ZHANG*

Office of Planning
(Tokai Site)
Japan Atomic Energy Research Institute
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

Department of Materials Science and Processing
Graduate School of Engineering
Osaka University
Yamada-oka, Suita-shi, Osaka-fu

(Received August 18, 2000)

We have developed a slow strain rate testing apparatus combined with a CCD camera system for researching stress corrosion cracking of the materials in high temperature and high pressure water, like nuclear reactor environment. The features of the tensile testing apparatus are the following; pressure up to 100kg/cm², temperature up to 300°C, and cross head speed down to 10⁻⁵ mm/min. In addition, initiation and propagation of the multiple crack appearing on the material surface in the water at high pressure and high temperature can be clearly observed through a sapphire window penetrating an autoclave. Using the apparatus, we investigated the effects of temperature and species of anion, SO₄²⁻ and B₄O₇²⁻ on the crack initiation and propagation of sensitized 304 stainless steel. The followings were revealed: in the sulfate solutions, crack initiation time decreased with increase in temperature from 100 to 250°C, while crack initiation frequency showed maximum at 150°C. In the borate solutions, however, no crack was found on the gauge section of the specimen at any temperatures. This indicates the borate can suppresses the initiation of cracks. The effect of anion on the crack initiation may be explained by hardness of anion based on the hard and soft acids and bases concept and the passive film model.

This research was supported by the JAERI's Nuclear Research Promotion Program(JANP) in 1998 and 1999.

* Osaka University

Keywords : Stress Corrosion Cracking, Slow Strain Rate Test, CCD Camera System, Nuclear Reactor Environment, Sensitized 304 Stainless Steel, Sulfate, Borate, Crack Initiation, Crack Propagation, Hardness of Anion, Hard and Soft Acids and Bases Concept

This is a blank page.

目 次

1. 緒 言 -----	1
2. 実験方法 -----	1
2.1 高温高圧水環境対応観察窓付き低ひずみ速度 SCC 試験装置 -----	1
2.2 試験条件 -----	3
3. 結果および考察 -----	4
3.1 Na_2SO_4 -----	4
3.2 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ -----	7
3.3 硬いおよび柔らかい酸塩基則 -----	7
4. 結 言 -----	9
参考文献 -----	10

Contents

1. Introduction	1
2. Experimental	1
2.1 Slow Strain Rate Testing Apparatus Combined with CCD Camera System for Research Stress Corrosion Cracking in High Temperature and High Pressure Water	1
2.2 Experimental Conditions	3
3. Results and Discussion	4
3.1 Na ₂ SO ₄	4
3.2 Na ₂ B ₄ O ₇	7
3.3 Hard and Soft Acids and Bases Concept	7
4. Conclusion	9
References	10

1. 緒 言

原子力発電の安全性と信頼性の向上は、我が国のエネルギー安定供給のもっとも重要な課題の一つであり、これまで多くの研究および技術開発が行われ、我が国は世界でもトップレベルの安全操業に成功している。しかしながら原子炉環境におけるステンレス鋼等の原子炉材耐食合金の応力腐食割れ(SCC)については、依然として完全に制御するまでには至っていない。最近でも原子炉圧力容器のシュラウドや制御棒駆動装置等の重要部位において SCC が発見されている。SCC を克服するための基礎研究がさらに必要とされているが、SCC 現象に関与する因子が、材料因子、環境因子、応力因子等多岐にわたるため、各因子の寄与する機構を完全に解明するまでには至っていないのが現状である。

SCC に及ぼす原子炉環境水化学因子の影響については、原子力発電所の安全操業や寿命延長とも関連して、最近関心が高まっている。高温高圧水環境における原子炉材料の SCC に対する危険性が原子力発電操業当初より留意されていたため、厳格な高純度水管理が行われている。しかしながら、極微量に混入する不純物イオンがこれらの材料に種々の局部腐食を発生させる原因となることが報告されるようになり、安全操業と材料健全性の観点からこれら不純物イオンの影響に関心がもたれ始めた¹⁻⁵⁾。例えば、Ruther ら⁴⁾は、高温高圧水中に 0.2 ppm 添加した CO_3^{2-} , Cl^- , PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , SiO_3^{2-} , OH^- , AsO_2^- , SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , S^2- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ などのアニオンが銳敏化ステンレス鋼の粒界 SCC を加速し、 NO_3^- や $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ が抑制することを見出している。また、斎藤ら⁵⁾も高温高圧水中において銳敏化 304 ステンレス鋼の SCC に及ぼす Na_2SO_4 , NaNO_3 , Na_2CO_3 , Na_2CrO_4 , SiO_2 微量不純物の影響を検討している。これらの報告における SCC 感受性の評価は破断時間もしくは粒界破面率によって行われているが、これらの評価因子では、き裂の発生と進展を明確に分離することができないために、この系での SCC の基礎理論を構築することが困難である。

ところで、報告者のグループではすでに高温高圧水環境における急速ひずみ電極法を開発して SCC の基礎的な電気化学反応であるステンレス鋼のアノード溶解反応や皮膜形成反応の解析に成功し、高温高圧水中に含まれる SO_4^{2-} イオンが皮膜形成を阻害し溶解を加速することによって SCC を加速し、これとは逆に $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ イオンが SCC 抑制効果をもつことを見出している⁶⁾。

さらに最近、大気圧下ではあるが、SCC におけるき裂挙動を直接観察することのできる「CCD カメラ付き低ひずみ速度 SCC 試験装置」を開発し⁷⁾、この装置を用いることによってアニオンおよびカチオン種が銳敏化ステンレス鋼の粒界 SCC の発生を支配していることを明らかにし、この SCC 発生挙動が硬いおよび柔らかい酸塩基の法則において導入されているアニオンおよびカチオノの硬さで整理することができること、すなわち本系における SCC に及ぼす各種不純物イオンの影響に対する一般的法則を確立した^{8, 9)}。

本研究は、上述の大気圧下の SCC 研究を高温高圧水環境へ拡張するために、「高温高圧水環境対応型観察窓付き低ひずみ速度 SCC 試験装置」を開発するとともに、高温高圧下の原子炉環境水化学因子によるステンレス鋼の SCC 抑制の一般的法則を明らかにすることを目的とする。

2. 実験方法

2. 1 高温高圧水環境対応観察窓付き低ひずみ速度 SCC 試験装置

本研究を遂行するために試作した高温高圧水環境対応型観察窓付き低ひずみ速度 SCC 試験装置

の概要を次に示す。

Fig. 1 にはオートクレーブ部を含めた低ひずみ速度試験装置部の概観写真と模式図を示した。この試験装置が許容する最大荷重および最大変位は 1000kg および 20mm である。オートクレーブ内に設置される引張試験片には、プルロットを介してオートクレーブ外に設置されるサーボモーターにより $10^{-1} \sim 10^{-5}$ mm/min の範囲の低速な一定のクロスヘッド速度で引張荷重を印可することができる。

Fig. 2 にはオートクレーブ部の概観写真と模式図を示した。オートクレーブは SUS316 ステンレス鋼製であり、最高使用圧力および温度は 100kg/cm² および 300°C である。このオートクレーブには下部から圧力平衡型外部銀/塩化銀参照電極および白金対極が導入されており、SCC 試験中の試験片の電気化学的因子を制御・測定することができる。さらに SCC 試験中の試験片表面を直接観察できるように、観察窓および照明窓が取り付けられている。これらの窓にはサファイアロッドが導入され、試験片表面を明るく鮮明に観察することができる。

Fig. 3 にはオートクレーブ内部の概観写真を示した。オートクレーブを油圧ジャッキで上方に移動させ、試験片を引張治具に取りつける。治具には上下をピンで固定する厚さ 2mm の平板型引張試験片が取りつけられるようになっている。試験片と引張治具とを絶縁するために、その接触部分には酸化ジルコニウムもしくはテフロン膜を挿入した。また、試験片の電気化学信号を測定するためにスポット溶接によりオートクレーブ外部から導入したステンレス鋼製導線を試験片に接合させた。

Fig. 4 には試験水循環装置部の概観写真を示した。イオン交換樹脂、Ar・O₂ガス導入管、溶質導入口を装備した容量 50L の密閉式水質調整タンクでは低導電率水の作製、その後の試験溶液の溶質濃度、溶存酸素濃度の調整を厳格に行うことができる。その試験溶液を低・高圧ポンプにてオートクレーブに導入し水質調整タンクへと循環させた。また、その間の溶存酸素濃度、pH、溶液導電率は常時モニターすることができる。

Fig. 5 には制御・操作部の概観写真を示した。ここでは試験片に作用させる荷重・変位の制御を設定する。荷重・変位の各々に対してランプ波、三角波など多種類のプログラムを設定できる。また、オートクレーブ内およびオートクレーブ前の試験溶液導入配管の自動温度制御ができる。水質調整タンクに装備された Ar・O₂ガス導入管の電磁弁の自動制御により溶存酸素濃度の自動制御を可能にした。溶存酸素濃度、導電率、pH に加え、オートクレーブ内圧力、温度、および試験片の荷重、変位などを GPIB を介してコンピューターに記録することも可能とした。

オートクレーブ内の試験片表面の直接観察のために、長作動距離(大気中 110mm)、長焦点深度(大気中 1.3mm)を有する CCD カメラシステムを採用した。観察窓に挿入したサファイアロッドの長さは最大 160mm(この場合、サファイアロッドと試験片表面との間の距離は 10mm)であるが、その屈折率が約 1.7 であるために観察が可能となる。CCD カメラによる観察範囲は約 5mm×4mm(倍率は 14 インチモニター上で約 50 倍)であるため、観察範囲を超える長さのゲージ部を有する試験片を用いる場合を想定して、CCD カメラのレンズ部を X-Z ステージ(移動範囲 20mm×20mm)に取りつけ、試験片ゲージ部全体を観察できるようにした。このステージはコンピューターにより制御され、VTR による観察映像の録画時間に同期させて動作させた。**Fig. 6** にオートクレーブ内の試験片の表面観察をしている CCD カメラシステムの概観写真を示した。観察のための照明は当初照

明窓の方から行う予定であったが、リング状の非常に小さなハロゲン照明を採用することにより、Fig. 6 に示したように観察窓から照明を行い、その窓を通して CCD カメラシステムにより観察することが可能となった。高温高圧水中の試験片表面の直接観察を行う場合には、溶液の密度(温度)分布の空間的不均一から生じる映像のゆらぎの問題を克服しなければならない。その解決策の一つとしてサファイアロッド端面と試験片表面との距離を小さくすることがあげられるが、その距離を狭めた場合、照明窓から光を入射させると観察窓に挿入したサファイアロッドの影が試験片表面に投影され、観察が困難になることが生じた。しかし、観察窓から照明光を入射させることができることになったので、この問題が解決し、サファイアロッド端面と試験片表面との距離を 5mm にまで減少させることができ、映像のゆらぎの問題が解決できた。その距離を 10mm にしても映像の顕著なゆらぎは起こらなかったので、今後の試験では 10mm で行っている。

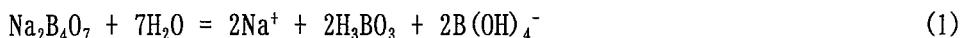
このシステムによって得られた、SCC 試験中の試験片表面の観察結果の一例をそのときの応力-ひずみ曲線といっしょに Fig. 7 に示した。試験片は後述する銳敏化 304 ステンレス鋼、環境条件は 90kg/cm²、150°C の 10⁻⁴ kmol/m³ Na₂SO₄ 水溶液(溶存酸素<10ppb)、保持電位は 6mV_{SHE(150°C)}、初期ひずみ速度は 8.3x10⁻⁷ s⁻¹ である。この図に見られるように、76.2h までは応力の増加にも関わらずき裂は認められないが、101.2h では応力の低下に伴い、き裂の発生が認められ、107.2h ではき裂の進展とともに応力がさらに低下していく様子が、非常に鮮明に観察されている。このような試験片表面状態の経時変化は 250°Cにおいても明瞭に観察された。

以上に述べた特徴を有する本装置を用いることによって、高温高圧水環境においても、環境条件、応力条件を厳密に制御された SCC 試験を行うことができ、さらに観察窓から CCD カメラにより試験中の試験片表面に発生・進展するき裂を観察・解析することによって、環境因子・応力因子に対するき裂の発生・進展挙動を区別して詳細に評価することができる。

2. 2 試験条件

供試材はステンレス協会頒布の SUS304 ステンレス鋼(304-78)板である。その化学組成を Table 1 に示した。この供試材を Fig. 8 の形状の平板型引張試験片に加工した。この形状の引張試験片に 1050°Cx30min の溶体化熱処理を行った後、750°Cx100min + 500°Cx24h の銳敏化熱処理を行った。この試験片の銳敏化度を EPR 試験¹⁰⁾によって測定した結果は約 35% であった。この試験片を試験直前に湿式エメリー紙(~#600)で研磨した後に SCC 試験に供した。

試験溶液には、蒸留水と試薬特級の薬品で調整した 10⁻⁴kmol/m³ の Na₂SO₄ および 5x10⁻⁵kmol/m³ Na₂B₄O₇ である。Na₂B₄O₇ は水溶液中で次の反応によりほぼ完全に解離することが知られており¹¹⁾、10⁻²kmol/m³ 以下の濃度ではポリほう酸塩はほとんど存在しないとされている¹²⁾。



したがって、この溶液ではアニオンとして B(OH)₄⁻ が 10⁻⁴kmol/m³ 存在するように Na₂B₄O₇ 濃度を調整した。各試験溶液の電導度は約 30 および 10 μS/cm(室温)である。この試験溶液を 90kg/cm² の圧力下、100, 150, 200, 250°C の試験温度で用いた。この溶液に含まれる溶存酸素濃度は Ar ガス脱気により 10ppb 以下に制御された。

低ひずみ速度 SCC 試験における初期ひずみ速度は $8.3 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ とした。試験片をオートクレープに装着後、試験溶液をオートクレープ内に導入し、室温において溶存酸素が 10 ppb 以下に制御された後に圧力を上昇させ、温度を所定の値まで上昇させた。温度が定常値に到達したことを確かめた後、試験片の電位を $6 \text{ mV}_{\text{SHE}, \text{T}}$ に保持しながら、SCC 試験を開始した。この電位は常温、95°C で行った以前の SCC 試験の電位条件である^{13, 14)}。試験開始と同時に SCC 試験中の試料表面を CCD カメラにより 1 時間(0.9% ひずみ)毎に観察・記録した。

3. 結果および考察

3. 1 Na_2SO_4

Na_2SO_4 水溶液中における銳敏化 304 ステンレス鋼の応力ーひずみ曲線および電流密度ーひずみ曲線に及ぼす試験温度の影響を Fig. 9 に示した。応力ーひずみ曲線から、試験温度の上昇は塑性変形初期までの変形挙動に大きな影響を与えないが、それ以降の最大応力および破断ひずみを顕著に低下させることがわかった。本系の SCC 感受性が試験温度の上昇とともに増大することが示唆された。一方、電流密度ーひずみ曲線からは次のことが認められた。いずれの試験温度においても変形中に電流密度は一旦減少するが、再び増加し始める。電流密度が再び増加し始めるひずみは試験温度の上昇とともに減少し、200°C 以上の温度では塑性変形開始とほぼ同時期に電流密度が増加し始めた。

SCC 試験後の試験片を走査型電子顕微鏡により観察した結果を以下に示す。Fig. 10 は破面形態に及ぼす試験温度の影響を示した。この図に見られるように、250°C および 200°C ではほぼ全面が粒界破壊形態を示し、低い応力条件ですばやく粒界 SCC が進展したことが推察される。一方、150°C では破面中央部に一部粒内破壊形態が認められ、100°C では粒内破壊形態のほか結晶粒が変形している個所も認められた。この温度領域では、後に示すように、き裂の発生し始めるひずみが大きく、そのために最終破断に及ぼす機械的作用が温度の低下とともに増大したために、このような破面形態になったと考えられる。

Fig. 11 には破断部を側面から観察した結果である。250°C および 200°C と比較して 150°C にはき裂が多数観察された。破断部から離れた位置での観察結果を Fig. 12 および Fig. 13 に示した。Fig. 12 は 250°C および 200°C の結果である。この温度域では試験片表面に四角錐形もしくは八面体形の結晶性の析出物が数多く認められた。また、微小なき裂のようなものも観察された。Fig. 13 は 150°C および 100°C の結果である。試験片表面には 250°C および 200°C で認められた析出物はほとんど観察されなかった。また、粒界での大きなき裂以外に、結晶粒内のすべり線に対応するような腐食跡が認められた。温度の低下により破断ひずみが増加したため、100°C においてすべり線に対応する腐食跡が最も多く認められたと考えられる。Fig. 12 で認められた微小き裂のようなものも、このすべり線に対応する腐食跡であることが推察される。

以上に述べた結果からは、き裂の発生挙動と進展挙動を区別して評価することができない。そのため、ここでは SCC 試験中の試験片表面の直接観察から得られるき裂の発生挙動、進展挙動に注目して本系の SCC 挙動を検討する。

SCC 試験中の試験片表面の観察結果より、き裂が初めて観察されたひずみを求めることができたので、このひずみを Fig. 9 に重ねて示した。このひずみは最大応力を示すひずみの 2~4% 前に

あり、電流密度の再び増加し始めるひずみにほぼ一致した。したがって、CCD カメラにより初めて観察されたき裂によって電流密度－ひずみ曲線において電流密度が再び増加したことが考えられる。

破断時間(T_f)、初めてき裂が観察された時間(T_i)、き裂進展時間($T_p=T_f-T_i$)に及ぼす試験温度の影響を Fig.14 に示した。この図に見られるように T_f 、 T_i 、 T_p ともに試験温度の上昇とともに減少することが分かった。このことから、き裂発生過程は温度の上昇に伴い促進されること、および、 T_p の逆数で表されるき裂進展過程も温度の上昇とともに促進されることが明らかになった。 T_i の試験温度依存性は Andresen によっても検討されており¹⁵⁾、本研究と同様の傾向、すなわち試験温度の増加とともに T_i が減少することを報告している。Andresen¹⁵⁾は各試験温度において低ひずみ速度試験を行い、あるひずみ量で停止した後に表面を観察して、き裂が初めて発生したひずみ量を求める手法を採用している。この方法での結果は本実験手法での結果と同一の挙動を示している。このことから我々の採用した SCC 試験中の試験片表面の直接観察によって得られたき裂発生時間(もしくはき裂発生ひずみ)の信頼性は高いと考えられる。また、Ruther ら⁴⁾をはじめとする高温高圧水中の SCC 研究者のほとんどがき裂は SCC 試験開始直後から発生し、破断時間までき裂が進展することを仮定し、試験片厚さ(もしくは幅)を破断時間で除して得られる見かけのき裂進展速度で評価しているが、本研究でわかるように、き裂の発生(潜伏)時間 T_i は破断時間 T_f の約 70% を占めていることが分かり、き裂の進展挙動だけでなく、き裂の発生挙動を把握することが、本系の SCC 研究において、非常に重要であることが認識される。

き裂の発生数の経時変化に及ぼす試験温度の影響を Fig.15 に示した。この結果は、SCC 試験中の試験片表面の直接観察によってのみ得られる、極めて貴重な情報である。100°Cにおいては一度に 10 個ほどき裂が発生したがそれ以降はほとんど発生しなかった。それ以上の温度では、き裂は同時に一度に発生するのではなく、時間に対してき裂数が直線的に増加することが明らかになった。き裂の発生はいずれの温度においても、応力－ひずみ曲線における最大応力を示すひずみを超える、0.2%耐力近傍の約 120MPa にまで応力が減少するまで認められた。き裂発生数の時間に対する平均勾配をゲージ長さで除した平均き裂発生頻度に及ぼす試験温度の影響を Fig.16 に示した。100°Cでは平均き裂発生頻度を算出できないが、それ以上の温度では 150°Cで最大値を示し、200°Cで最小値を示した。このように最初にき裂が認められたひずみとその後のき裂発生頻度に及ぼす試験温度の影響は異なることが分かった。

次に、試験片ゲージ部を引張軸方向に 12 分割し、き裂の発生していない区画の存在する確率(残存確率)の経時変化を求めた。すなわち、き裂が初めて認められた区画に対して測定時間順に順番を付けると、 i 番目の区画に初めてき裂が認められた場合の残存確率 $1-P(t)$ は次のようになる。

$$1-P(t) = 1 - [i / (12+1)] \quad (2)$$

この残存確率の経時変化を指數確率分布紙上に示すと Fig.17 のようになった。この図から、いずれの試験温度においても残存確率の対数は時間に対して直線的に減少し、この残存確率は指數確率分布に従うことが明らかになった。この挙動は常温、95°Cにおける挙動¹³⁾と同様であった。この場合、各小区画のき裂発生時間は単純出生確率過程に従うと考えることができ、その場合に

は次のような関係が成立する。

$$1-P(t) = \exp[-\lambda(t - t_0)] \quad (3)$$

ただし、 λ はき裂発生速度(頻度) [1/h], t_0 はき裂発生潜伏時間[h]である。この関係を Fig.17 に示したデータに当てはめた場合の λ に対する試験温度の影響を Fig.18 に示した。150°C以上の λ は 150°Cで最大値を 250°Cで最小値を示し、Fig.16 で示した平均き裂発生頻度に対する試験温度の影響に一致した。

次に、き裂進展速度に対する試験温度の影響を検討した。試験方法で述べたように、SCC 試験中における個々のき裂の成長挙動を CCD カメラにより詳細に観察しているので、次の式によって、個々のき裂の各試験時間におけるき裂進展速度(da/dt)を求めた。

$$da/dt = [a(t) - a(t-dt)] / dt \quad (4)$$

ここで、 a はき裂長さ、 t は観察時間、 dt は次の観察までの時間である。このようにして求めた個々のき裂の各観察時間におけるき裂進展速度を順次統計量にしてワイブル確率紙上に表した。その結果を Fig.19 に示した。この図からは、いずれの試験温度においてもき裂進展速度分布がこの確率紙上で直線に並ぶ、すなわちワイブル確率分布に従うことが分かった。このき裂進展速度分布は常圧、95°Cの場合と同じ分布であった¹³⁾。各試験温度におけるき裂進展速度の平均値をアレニウスプロットした結果を Fig.20 に示した。この結果より、き裂進展速度は試験温度の逆数に比例することが分かり、本系の SCC における微小き裂を対象とした、き裂進展速度は熱活性化過程に支配されていることが明らかになった。この図の傾きから計算される活性化エネルギーは 2.1kcal/mol となる。一般に高温高圧水中での鋭敏化ステンレス鋼におけるき裂進展速度の試験温度依存性には二つの異なる挙動が見られる。一つは試験温度が 150~200°Cにおいてき裂進展速度が最大となる挙動であり、溶存酸素<200ppb、溶液導電率<0.3 μS/cm の溶液条件で認められる^{16~21)}。もう一方は試験温度の上昇とともにき裂進展速度が増加する挙動で、溶存酸素>8000ppb もしくは溶液導電率>1 μS/cm の溶液条件で認められ^{18, 19, 22, 23)}、この場合におけるき裂進展速度の活性化エネルギーは 1.5~10kcal/mol と算出されている。本試験結果が後者の挙動に一致しているのは、溶存酸素は 10ppb 以下であるが、溶液導電率が約 10 μS/cm であることが要因であると思われる。本研究で得られた活性化エネルギー 2.1kcal/mol も後者の場合の活性化エネルギーの範囲にあり、Ford らも指摘しているように^{16, 17)}溶液中の拡散挙動が律速していることが示唆される。

以上のように、 $10^{-4}\text{kmol}/\text{m}^3$ の Na_2SO_4 水溶液中では、試験温度の上昇に伴い、破断ひずみは減少し、見かけの SCC 感受性は増大する結果となった。一方、き裂の挙動に注目すると、き裂発生頻度は 150°Cにおいて最大となったが、試験温度の上昇に伴い、き裂の発生時間は減少し、き裂進展速度は増加する結果となった。

3. 2 Na₂B₄O₇

5×10^{-5} kmol/m³ の Na₂B₄O₇ 水溶液中における銳敏化 304 ステンレス鋼の応力-ひずみ曲線および電流密度-ひずみ曲線に及ぼす試験温度の影響を Fig. 21 に示した。Na₂SO₄ 水溶液中では 100°Cにおいて 40%以下のひずみで破断したが、Na₂B₄O₇ 水溶液中では、この図に見られるように、40%のひずみ量までは応力-ひずみ曲線には試験温度の影響は現れず、Na₂SO₄ 水溶液の場合と比較していずれの試験温度においても破断ひずみ、最大応力が増加することが分かった。したがって、高温高圧水中においても B₄O₇²⁻ (もしくは B(OH)₄⁻) は SO₄²⁻ に比べて SCC 抑制効果があることが明らかになった。破断ひずみは 200°Cにおいて最低値を示した。試験片変形中の電流密度の変化は Na₂SO₄ 水溶液中の場合と類似している。すなわち温度の上昇とともに電流密度が増加する傾向になった。

SCC 試験後の試験片を観察すると 150°Cの場合にはゲージ部で破断していたが、200°Cおよび 250°Cの場合にはゲージ部でのき裂は認められず、試験片と引張治具部を接続するためのピン穴部で破断していた。走査型電子顕微鏡で観察した試験片破断部を Fig. 22 に示した。Fig. 22(a) (b) はそれぞれ 250°Cおよび 200°Cにおいて破断したピン穴部である。この図から、試験片中央部からき裂が発生していることが認められ、き裂は必ずしもピン穴内面から発生しているのではないことが分かった。試験片と引張治具との絶縁のためにその間にテフロン膜を挿入しているため、この部位は隙間構造になっている。また、Fig. 21 より、この試験片の 0.2%耐力は約 120MPa であり、ピン穴部の断面積を考慮するとピン穴部が 0.2%耐力を超えるときの応力は Fig. 21 の応力軸で約 300MPa となる。この応力に対応するひずみ近傍において電流密度の増加が認められる。したがって、ピン穴部でのき裂は、隙間構造と塑性変形に誘発された SCC であることが示唆される。Fig. 22(c) (d) は 150°Cにおける破面およびその側面の観察結果である。Fig. 22(c) 左側にわずかに認められる粒界破壊形態以外は結晶粒が変形した粒内破壊もしくは延性破壊形態を示し、100°Cの Na₂SO₄ 水溶液中における場合 (Fig. 10(d)) よりもさらに SCC が困難であることが分かった。

Fig. 23 にはゲージ部表面の観察結果を、Fig. 24 にはその詳細を示した。いずれの温度においても Na₂SO₄ 水溶液中で認められた析出物は認められず、結晶粒内に発生したすべり線に対応した腐食跡が頻繁に認められた。この腐食跡は破断ひずみの増加に対応して増加し、試験温度による顕著な影響は認められなかった。

この試験溶液の場合にも SCC 試験中の試験片表面の直接観察は行ったが、いずれの試験温度においてもき裂の発生が観察画面内に認められなかつたので、ここではき裂の発生・進展挙動の詳細な検討を行うことができなかつた。

以上より、 5×10^{-5} kmol/m³ の Na₂B₄O₇ 水溶液は、 10^{-4} kmol/m³ の Na₂SO₄ 水溶液と比較して、ゲージ部での SCC 発生を抑制することが認められた。しかし、隙間部では SCC を発生する可能性があることが示唆された。

3. 3 硬いおよび柔らかい酸塩基則

本研究の結果では Na₂SO₄ 水溶液中ではゲージ部で SCC が発生し、Na₂B₄O₇ 水溶液中ではゲージ部で SCC の発生が認められなかつた。このアニオン種による SCC 発生挙動の相違を、アニオン種の化学的性質と不働態皮膜の安定性から考察する。

化学の分野では硬いおよび柔らかい酸塩基 (HSAB) の法則により化学種を分類する。Pearson²⁴⁾

によると金属は柔らかいルイス酸, Fe^{3+} や Cr^{3+} などの金属イオンは硬いルイス酸に分類される。一方, アニオンは硬いもしくは柔らかいルイス塩基に分類され, その中で塩基(アニオン)硬さ(H)は次のように定義される²⁶⁾.

$$H = pK_a + 1.74 \quad (5)$$

ここで K_a はアニオンの共役酸の解離定数であり, 定数 1.74 は H_2O^+ の pK_a である。この式は塩基(アニオン)の硬さが大きいほど H^+ と結合しやすいことを示す。また, HSAB の法則では硬い塩基(アニオン)は硬い酸(カチオン)と結合しやすい性質を持つとしている。

ところで, 岡本-柴田²⁶⁾はステンレス鋼の不働態皮膜中に結合水が存在することを示し, 結合水を含む不働態皮膜のモデルを提唱した。この不働態皮膜モデルでは, 再不働態化過程を Fig. 25 を模式図として次のように説明している。不働態皮膜が破壊されると, その下の新生金属面(M)から金属イオン(M^{2+})の溶解放出が生じ, この金属イオンが加水分解により中間体 MOH^+ を形成する。 MOH^+ は H_2O を配位し結合水を含んだ $\text{MOH}^+(\text{H}_2\text{O})$ を形成し, 新生面に析出する(Fig. 25(a))。それと同時に(析出した位置の周囲の)不働態皮膜の脱水素反応が進み, その反応で形成された皮膜中の $:OH$ の孤立電子対に $\text{MOH}^+(\text{H}_2\text{O})$ の M が結合し, 新しい不働態皮膜を形成する(Fig. 25(b))。新しい不働態皮膜には多くの結合水が含まれるが, 時間の経過とともに脱水素反応が生じ, より完全な酸化物皮膜に変化し, 保護皮膜としてより安定になる。

この不働態皮膜モデルに硬いアニオンが存在した場合⁸⁾, 硬いアニオンは H^+ と結合しやすい性質を持つとされているため, 不働態皮膜中の水素の引出し, すなわち脱水素反応を加速することが予想され, 再不働態化を促進することが期待される。また, 次に示す硬いアニオンの不働態皮膜に対する作用も期待される。Fig. 25(c)に示したように, 溶液中の硬いアニオン L は不働態皮膜中の H_2O と置換する可能性があり, 新生面での析出物が $ML(\text{H}_2\text{O})$ となる場合がある。不働態皮膜の構成酸化物カチオンは主に Cr^{3+} および Fe^{3+} であることが知られており, これらは硬いカチオンとされている。硬いアニオンは硬いカチオンと結合しやすい性質を持つので, 不働態皮膜中のアニオン L が析出物中の M と強く結合し, 完全な不働態皮膜を形成する(Fig. 25(d))。

このようなモデルから, アニオンの硬さが不働態皮膜の安定性, ならびにき裂発生の難易度に対する因子となることが予想される。そこで, 本研究結果で得られたき裂発生時間ならびにき裂発生頻度に及ぼすアニオンの硬さの影響を Fig. 26 および Fig. 27 に示した。本研究では SO_4^{2-} と B(OH)_4^- の二種類のアニオンしか検討できないが, 硬さの小さい SO_4^{2-} ではき裂発生挙動が促進され, 硬さの大きい B(OH)_4^- ではき裂発生が極度に抑制された。この結果は前述のモデルが高温高圧水環境でも適用されることを示唆する。これらの図には常圧, 95°Cにおける結果⁸⁾も重ねて示した。常圧, 95°Cの結果が 90kg/cm², 100°Cの結果と一致しなかったが, 这は①圧力差, ②試験片の化学組成の微妙な差, ③熱処理の詳細な部分での差が考えられるが, その詳細については現在のところ明らかではない。

4. 結 言

- (1) 高温高压水環境対応観察窓付き低ひずみ速度応力腐食割れ試験装置を試作し、高温高压水環境における SCC 試験片の表面に発生したき裂の発生・進展挙動を非常に鮮明に観察することができた。
- (2) $90\text{kg}/\text{cm}^2$ の Na_2SO_4 水溶液中における銳敏化 304 ステンレス鋼の応力腐食割れ挙動に及ぼす試験温度の影響をき裂の発生・進展挙動に注目して検討した。その結果、破断ひずみは試験温度の上昇とともに減少した。き裂発生時間は試験温度の上昇とともに減少したが、き裂発生頻度は 150°C において最大値を示した。き裂進展速度の分布はワイブル確率分布に従い、その平均値の試験温度依存性はアレニウスの関係に従った。その場合の活性化エネルギーは 2.1kcal/mol と計算された。
- (3) $90\text{kg}/\text{cm}^2$ の $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 水溶液中における銳敏化 304 ステンレス鋼の応力腐食割れ挙動に及ぼす試験温度の影響を検討した。その結果いずれの試験温度においてもゲージ部にはき裂の発生が認められなかった。しかし、 200°C および 250°C において隙間経由の SCC が発生する可能性がある。
- (4) 以上の結果より SO_4^{2-} はき裂発生の促進作用を、 B(OH)_4^- はその抑制作用を示した。このき裂発生に及ぼすアニオン種の影響は、HSAB の法則から得られるアニオンの硬さで整理できることが示唆された。

参考文献

- 1) L. G. Ljungberg and D. Cubicciotti: Corrosion, 41, 290 (1985).
- 2) L. G. Ljungberg, D. Cubicciotti, and M. Trolle: Corrosion, 34, 66 (1988).
- 3) L. G. Ljungberg, D. Cubicciotti, and M. Trolle: Corrosion, 45, 215 (1989).
- 4) W. E. Ruther, W. K. Soppet, and T. F. Kassner: Corrosion, 44, 791 (1988).
- 5) 斎藤宣久, 土屋由美子, 高橋英則: “第43回腐食防食討論会講演概要集”, 37 (1996) [腐食防食協会].
- 6) S. Fujimoto and T. Shibata: Trans. JIM,
- 7) 柴田俊夫, 春名 匠: 材料と環境, 41, 809 (1992).
- 8) S. Zhang, T. Shibata and T. Haruna: Corros. Sci., 42, 1071 (2000).
- 9) S. Zhang, T. Shibata and T. Haruna: J. Electrochem. Soc., to be submitted
- 10) 日本工業規格, JIS-G0580 (1986) [日本工業規格].
- 11) R. K. Momii and N. H. Nachtrieb: Inorganic Chemistry, 6, 1189 (1967).
- 12) J. A. Anderson, E. M. Eyring, and M. P. Whittaker, J. Physical Chem., 68, 1128 (1964).
- 13) S. Zhang, T. Shibata, and T. Haruna: Corros. Sci., 39, 1725 (1997).
- 14) S. Zhang, T. Shibata, and T. Haruna: Corrosion, 54, 428 (1998).
- 15) P. L. Andresen: Corrosion, 38, 53 (1982).
- 16) F. P. Ford: Epri Contract RP1332-1, EPRI Report NP2589 (1982).
- 17) F. P. Ford and M. J. Povich: Corrosion, 35, 569 (1979).
- 18) A. K. Agrawal, G. A. Welch, J. A. Begley, and R. W. Staehle: Corrosion/78 (1978) Paper No.187..
- 19) W. E. Ruther, W. K. Soppet, and T. F. Kassner, Corrosion, 44, 791 (1988).
- 20) D. A. Hale: Trans. ASME, 108, Jan. 44 (1986).
- 21) P. L. Andresen: Corrosion, 49, [9] 714 (1993).
- 22) E. L. White, W. E. Berry, and W. K. Boyd: “EPRI Contract RP3113, 3rd Quarterly Report”, Jul.-Dec. (1977).
- 23) E. D. Eason and J. Padmanaban: “Report FAA-M-82-12-4, Palo Alto”, CA (1982) [Failure Analysis Associates].
- 24) R. G. Pearson: J. Chemical Education, 45, [9] 581 (1968).
- 25) J. O. Edwards: J. American Chemical Soc., 76, 1540 (1954).
- 26) G. Okamoto and T. Shibata: Nature, 206, 1350 (1965).

Table 1
Chemical composition of SUS304 stainless steel used (in mass%).

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu
0.006	0.58	0.82	0.029	0.002	8.75	18.29	0.14	0.14

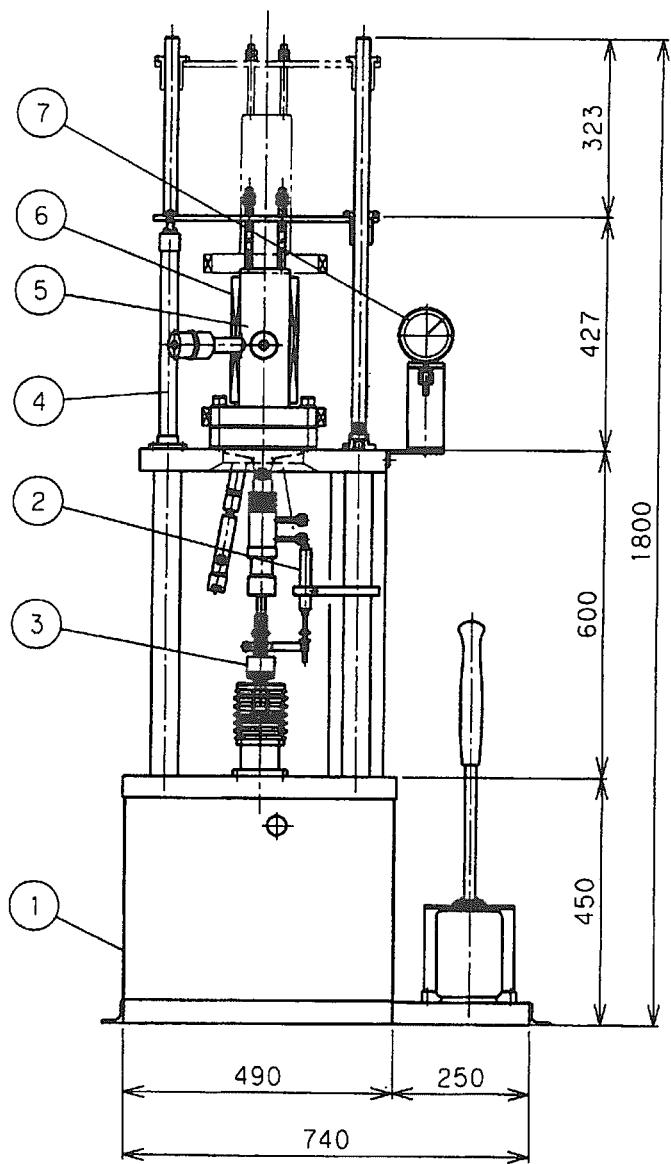
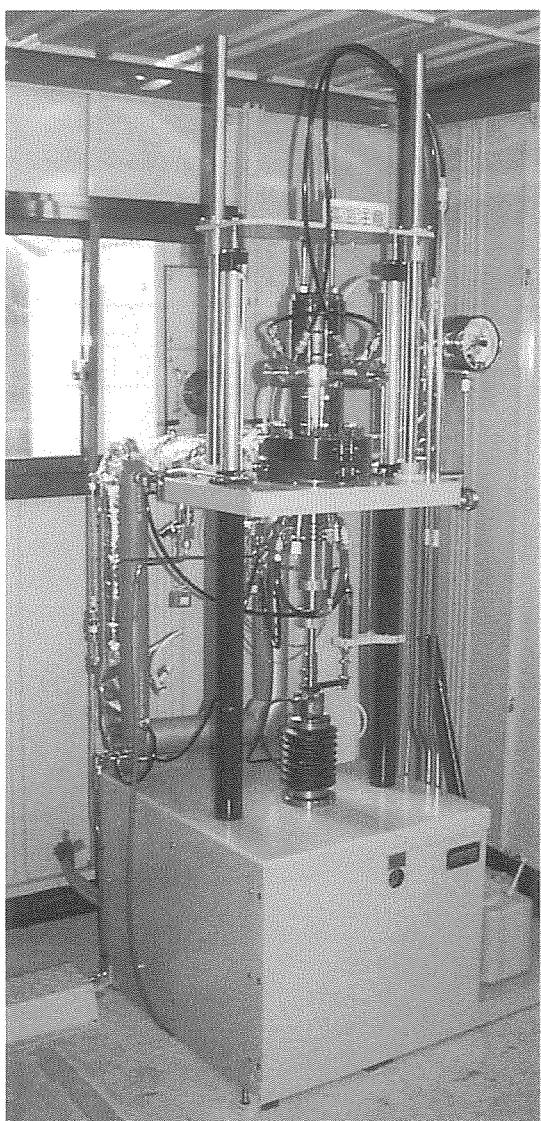


Fig.1
Photo and schematic illustration of a slow strain rate testing apparatus with an autoclave unit.

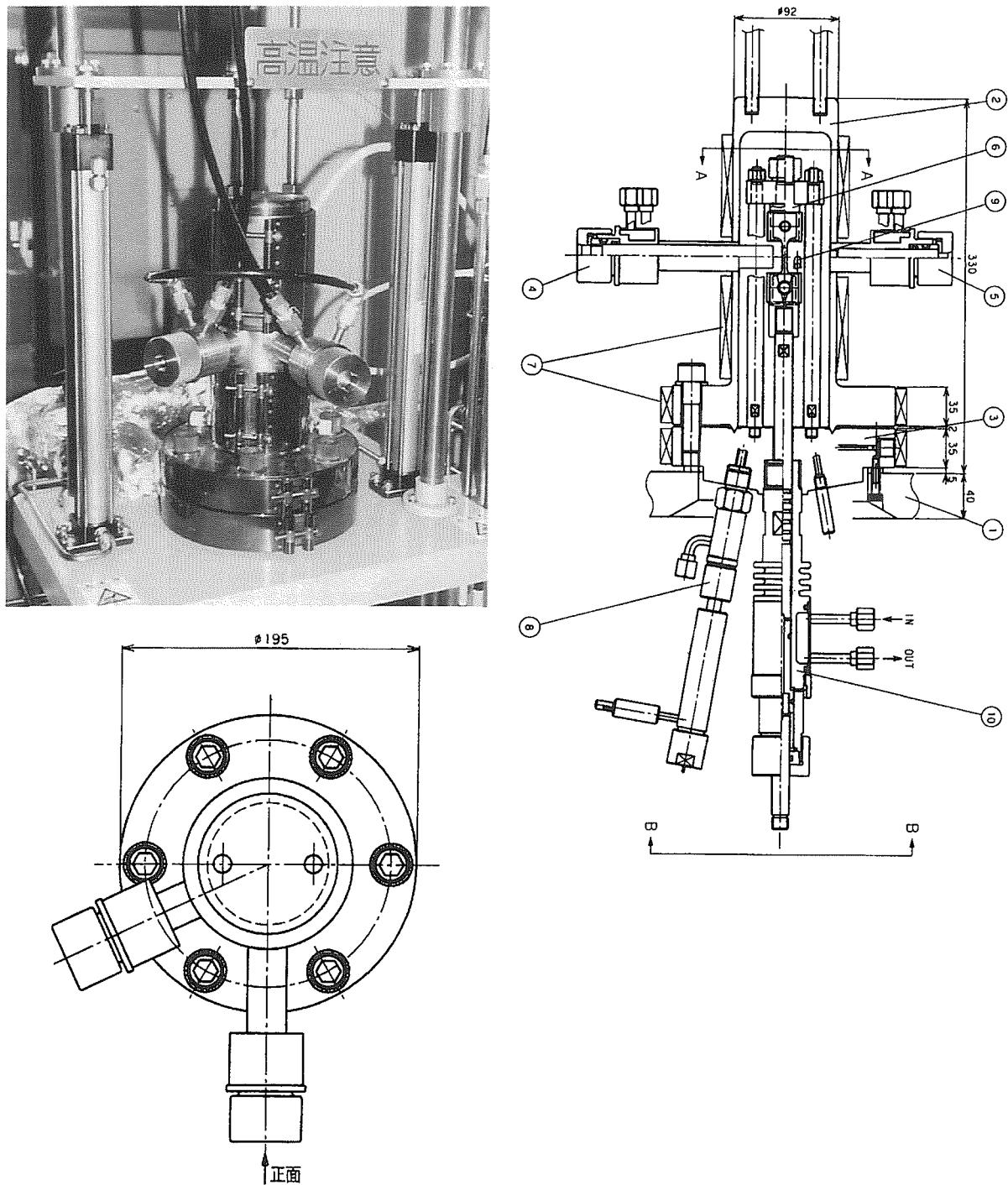


Fig.2
Photo and schematic illustration of the autoclave unit.

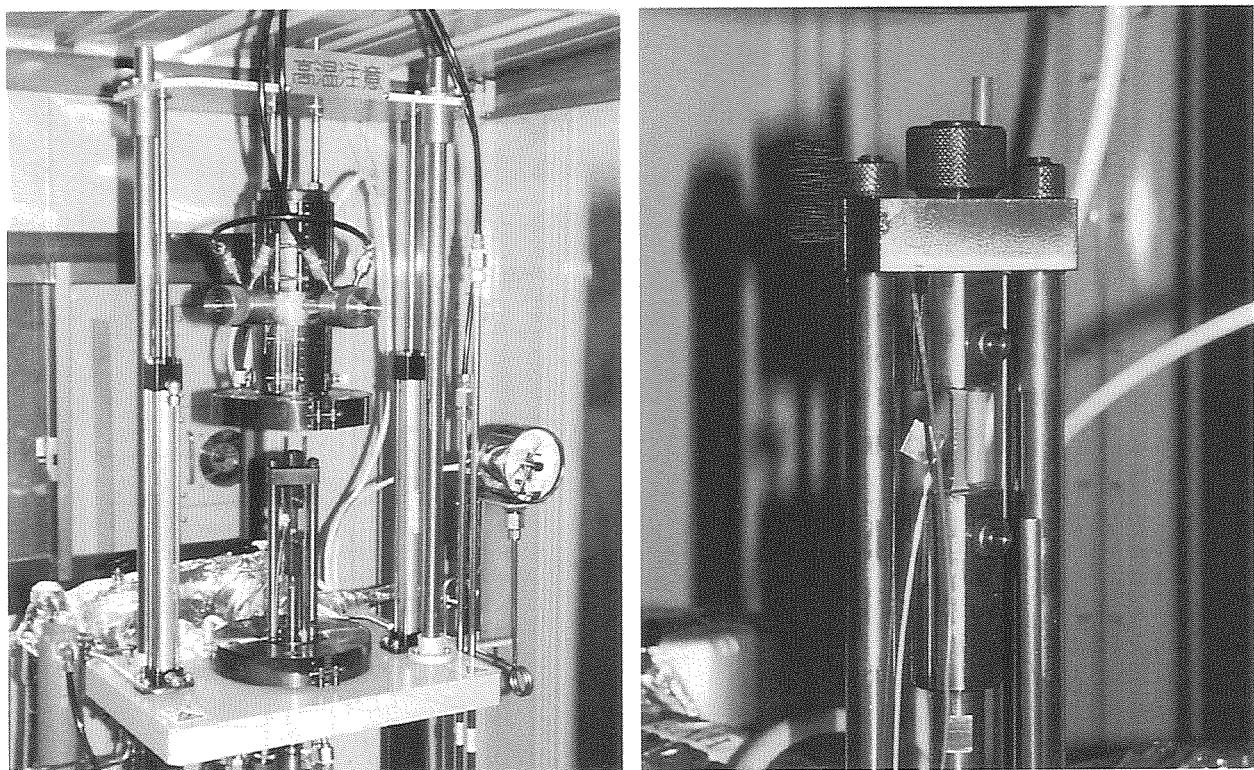


Fig.3
Photos of inside of the autoclave unit .

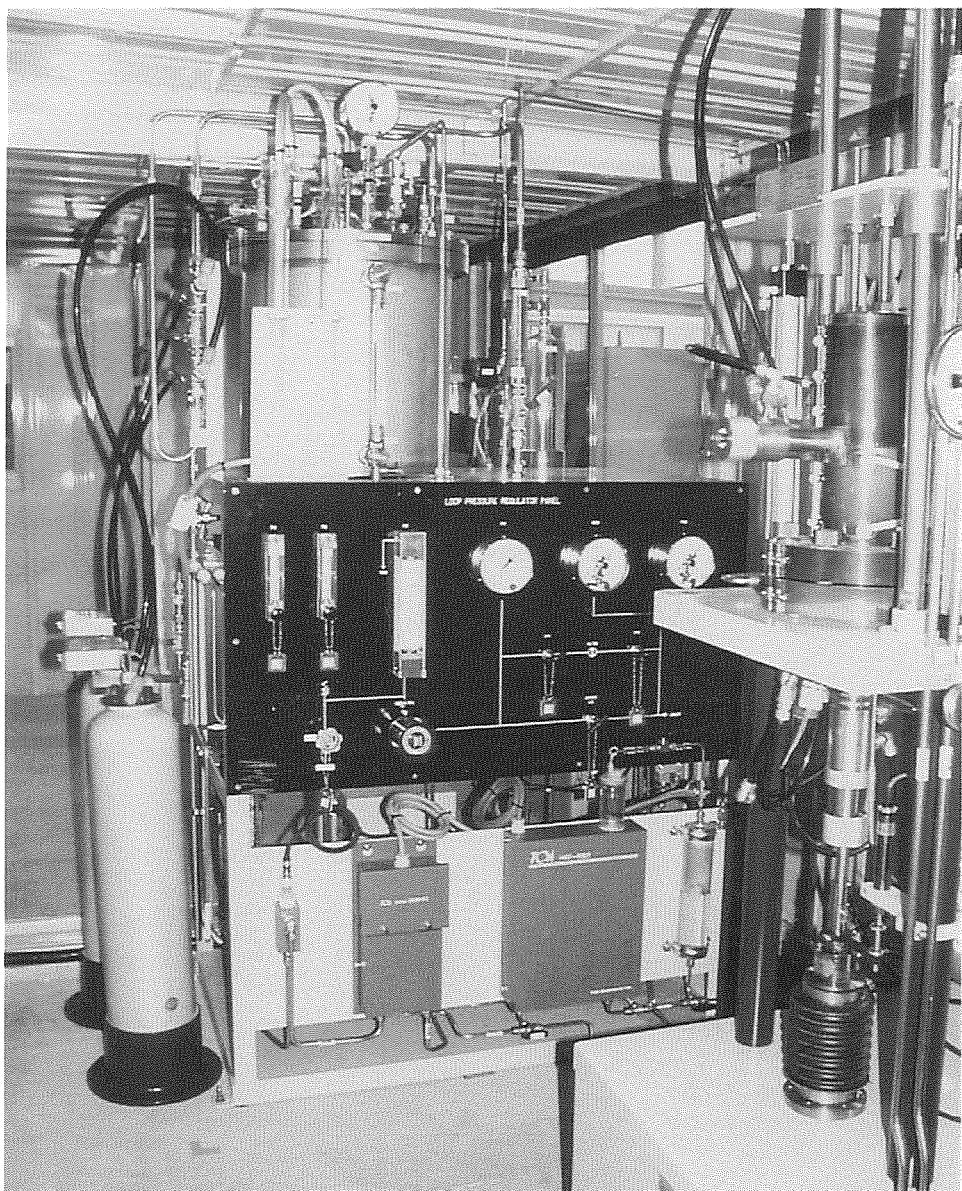


Fig.4
Photo of a producing and circulating unit of test solution.

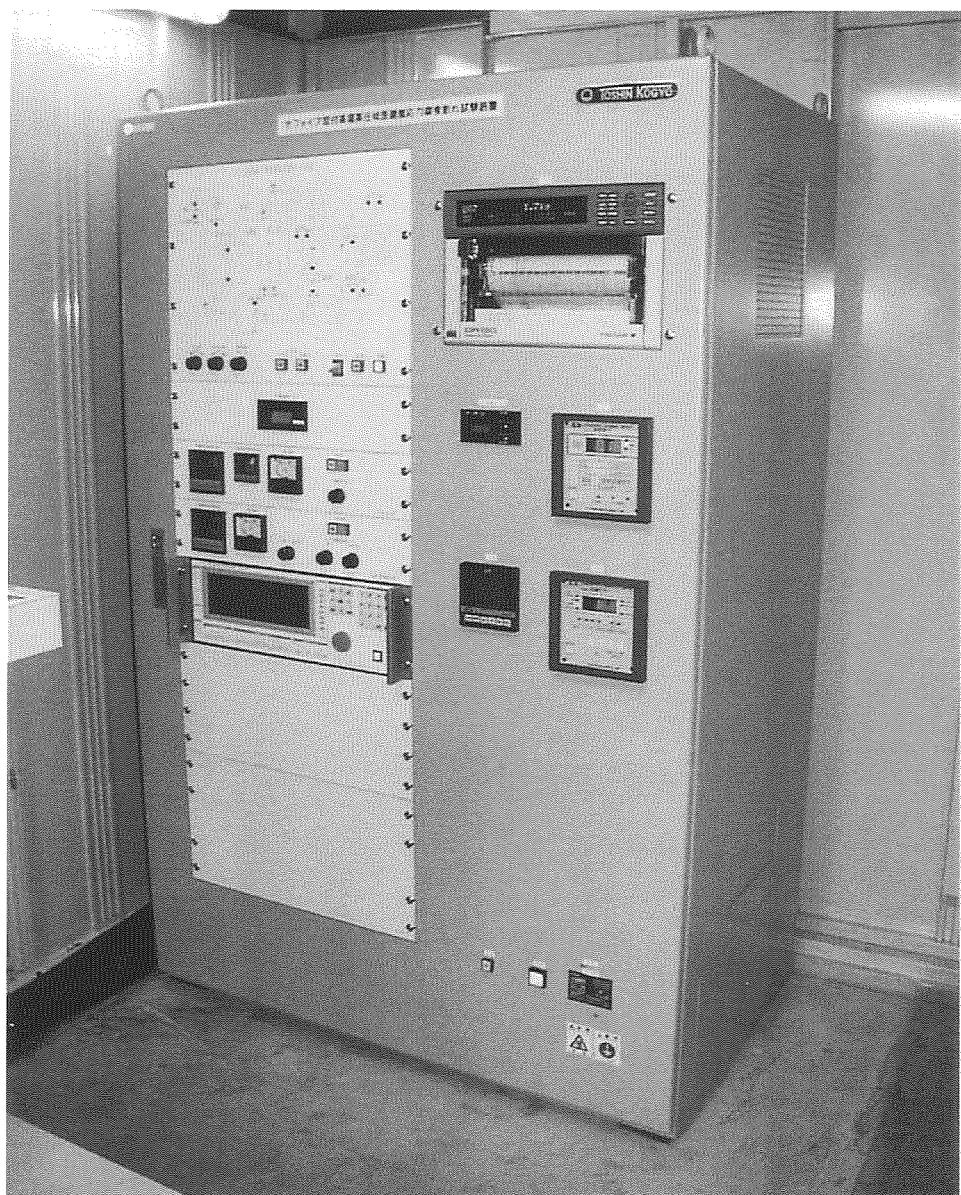


Fig.5
Photo of a controlling unit of the whole units.

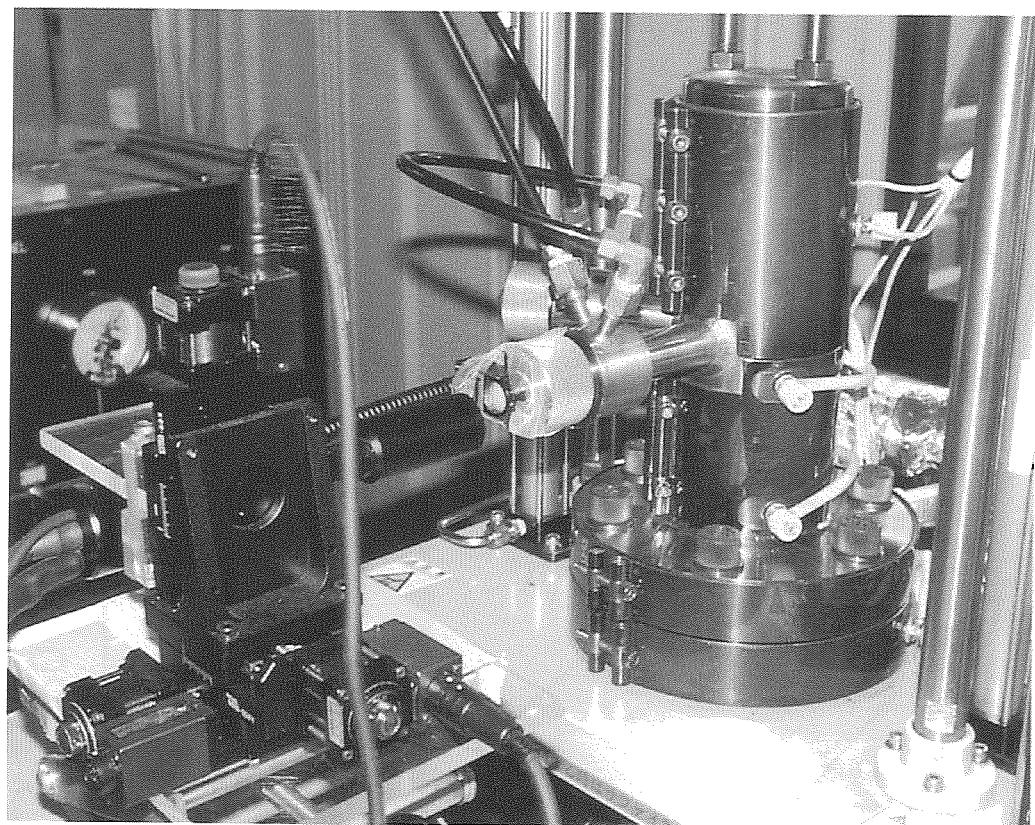


Fig.6

Photo of a CCD camera unit to observe the specimen inside the autoclave.

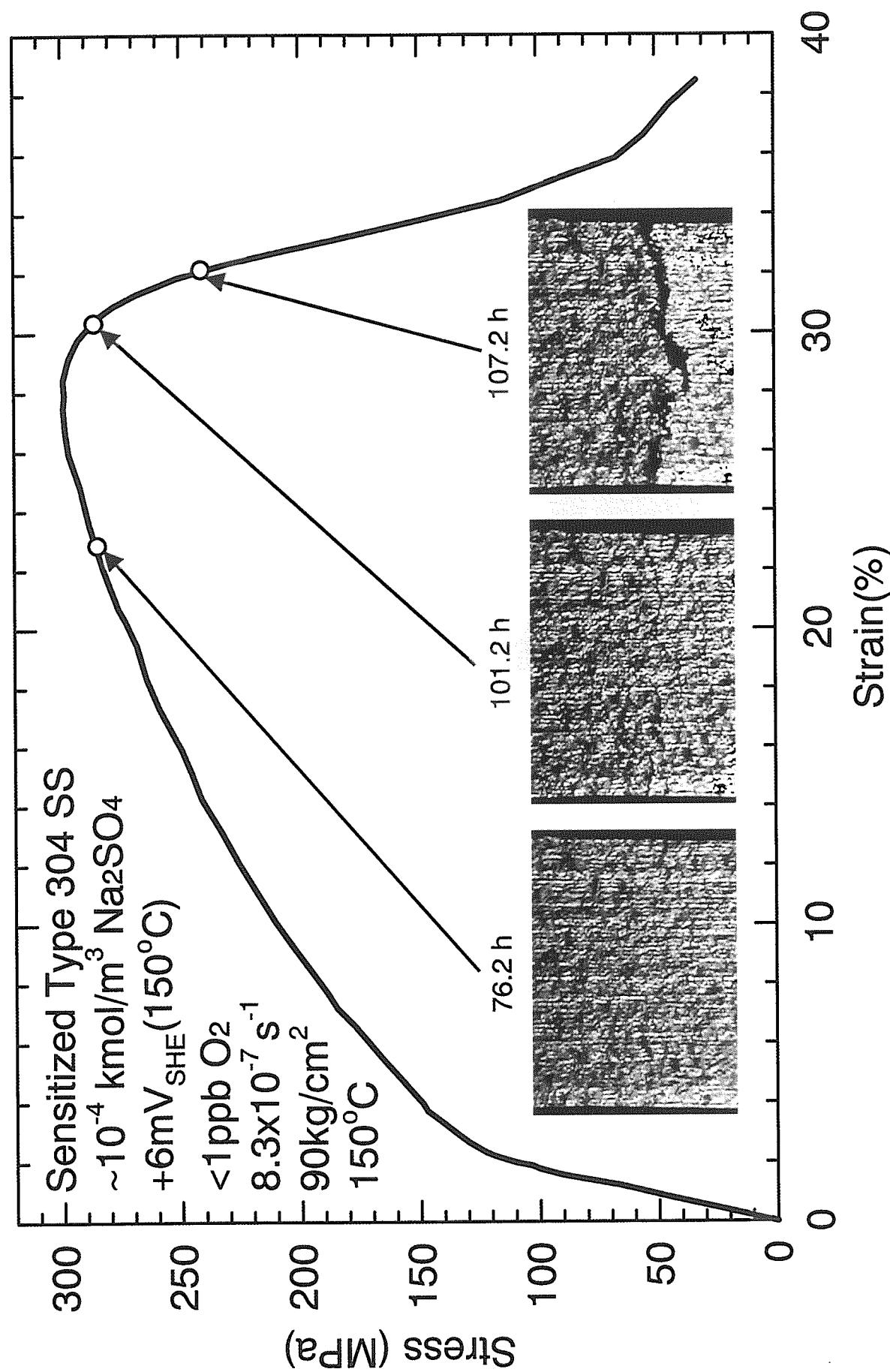


Fig. 7 Typical images of the specimen surface taken by CCD camera system during SSRT at 150°C .

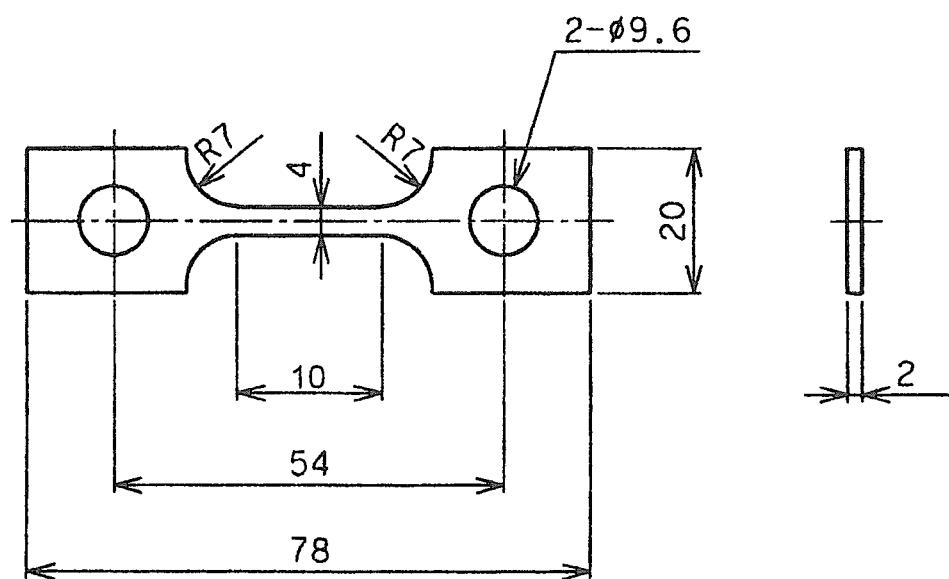


Fig.8
Shape and size of the tensile specimen in mm.

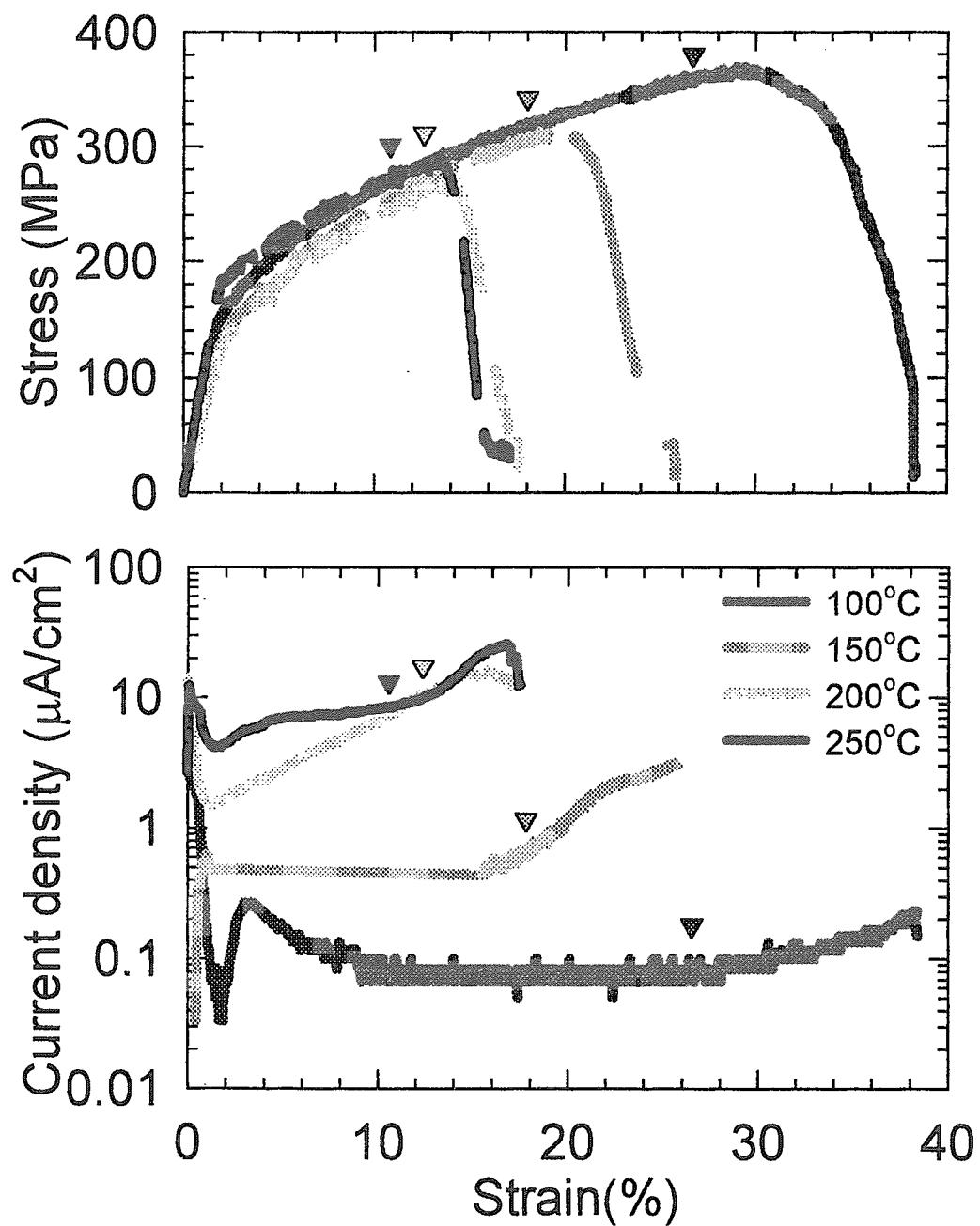


Fig.9
Effect of temperature on stress and current density-strain curves.
Marks shows the strain where the first crack is observed.

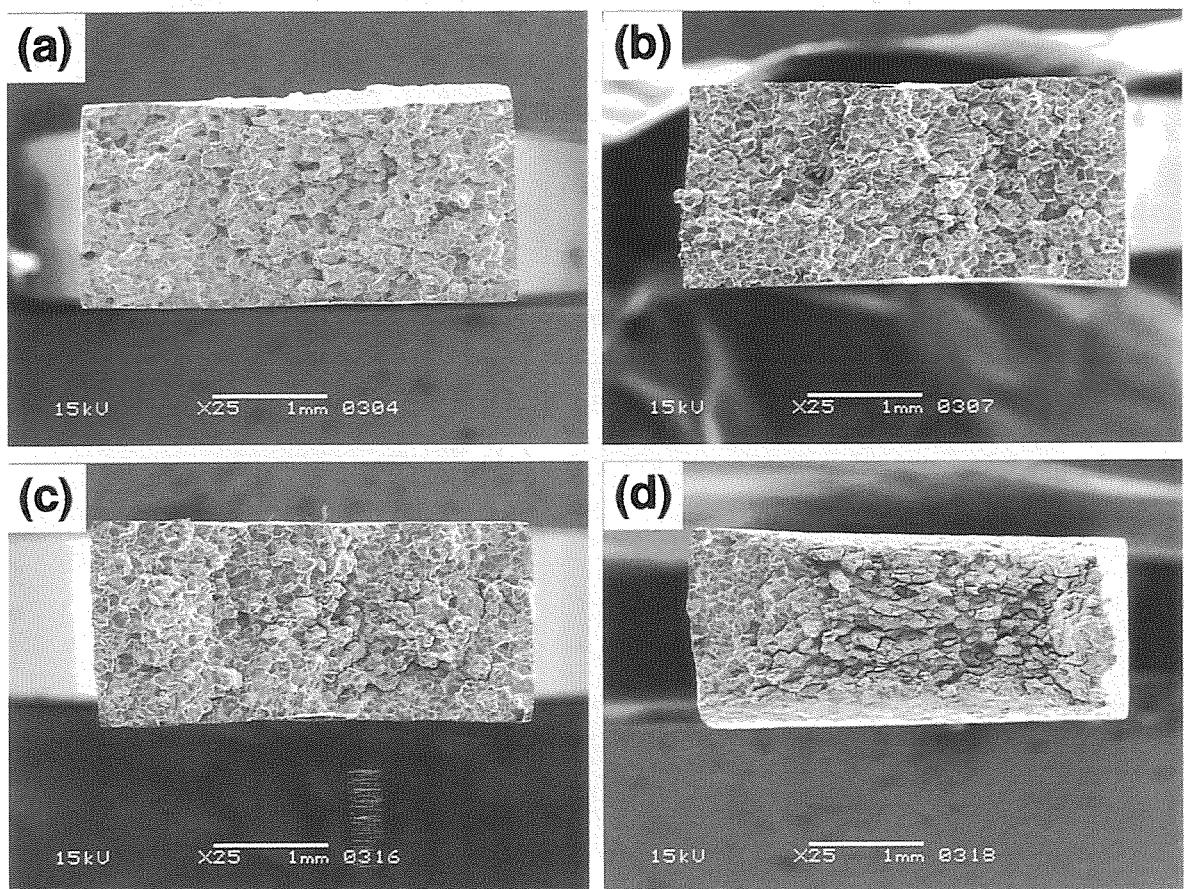


Fig.10
Fracture surfaces of the specimens in a Na_2SO_4 solution
at temperatures of (a)250, (b)200, (c)150, and (d)100°C.

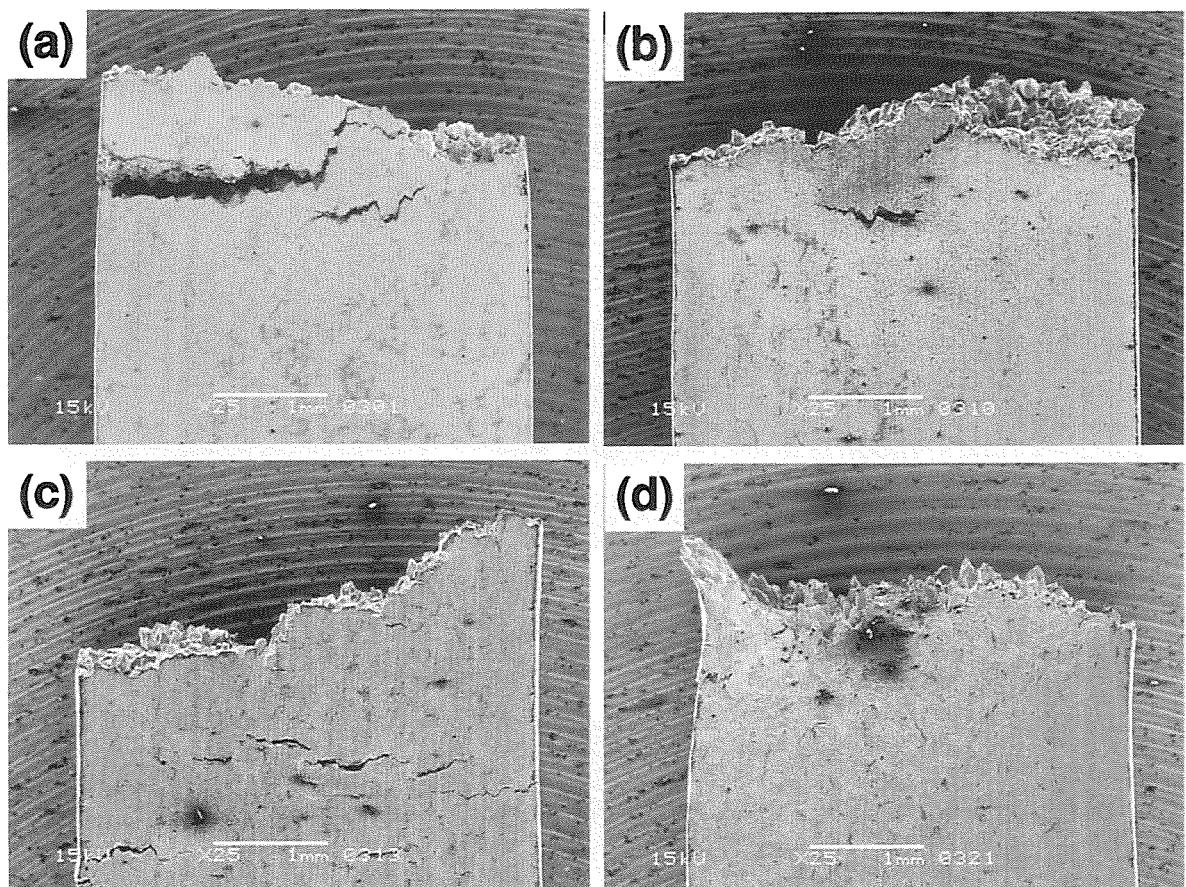


Fig.11
Side views of the fracture surface of the specimens
in a Na_2SO_4 solution at temperatures of (a)250, (b)200,
(c)150, and (d)100°C.

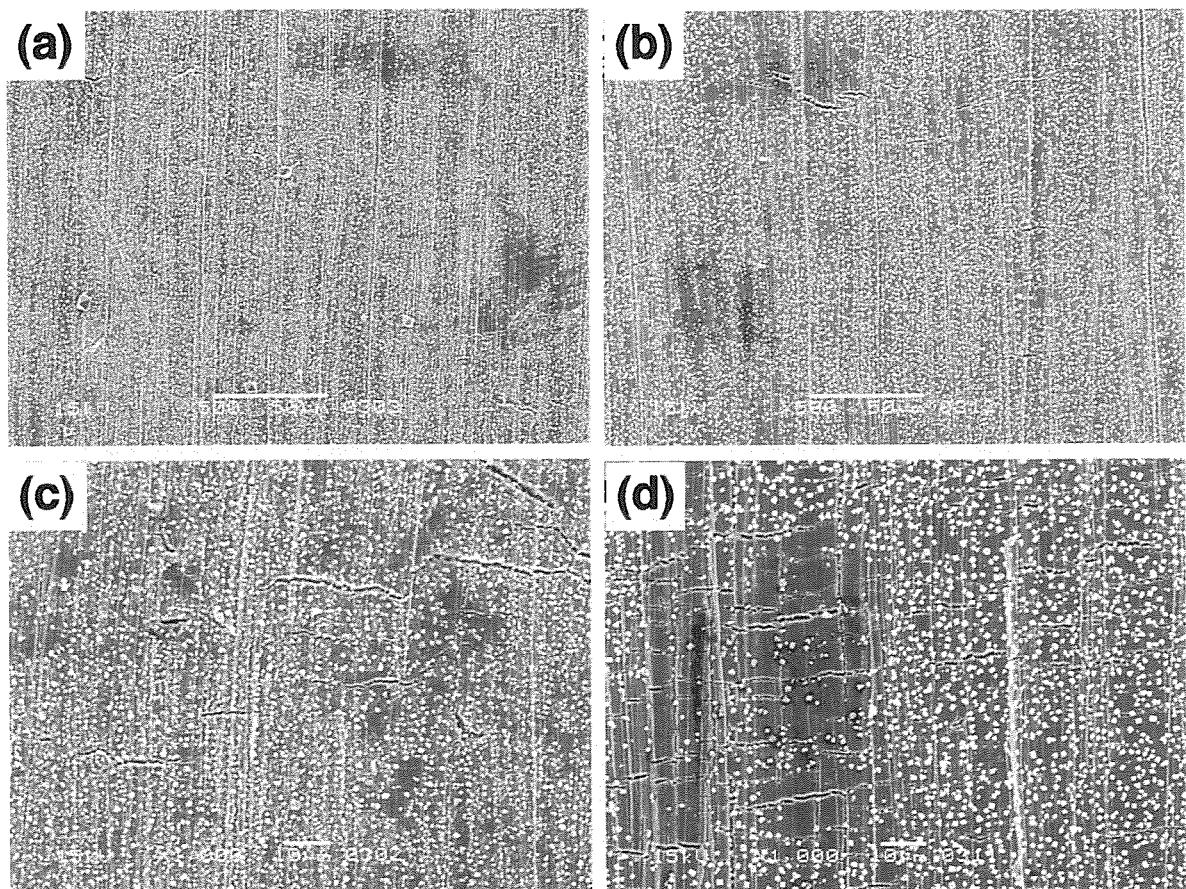


Fig.12
Side surfaces of the specimens in a Na_2SO_4 solution
at temperatures of (a)250 and (b)200°C.
(c) and (d) are magnified views of (a) and (b),
respectively.

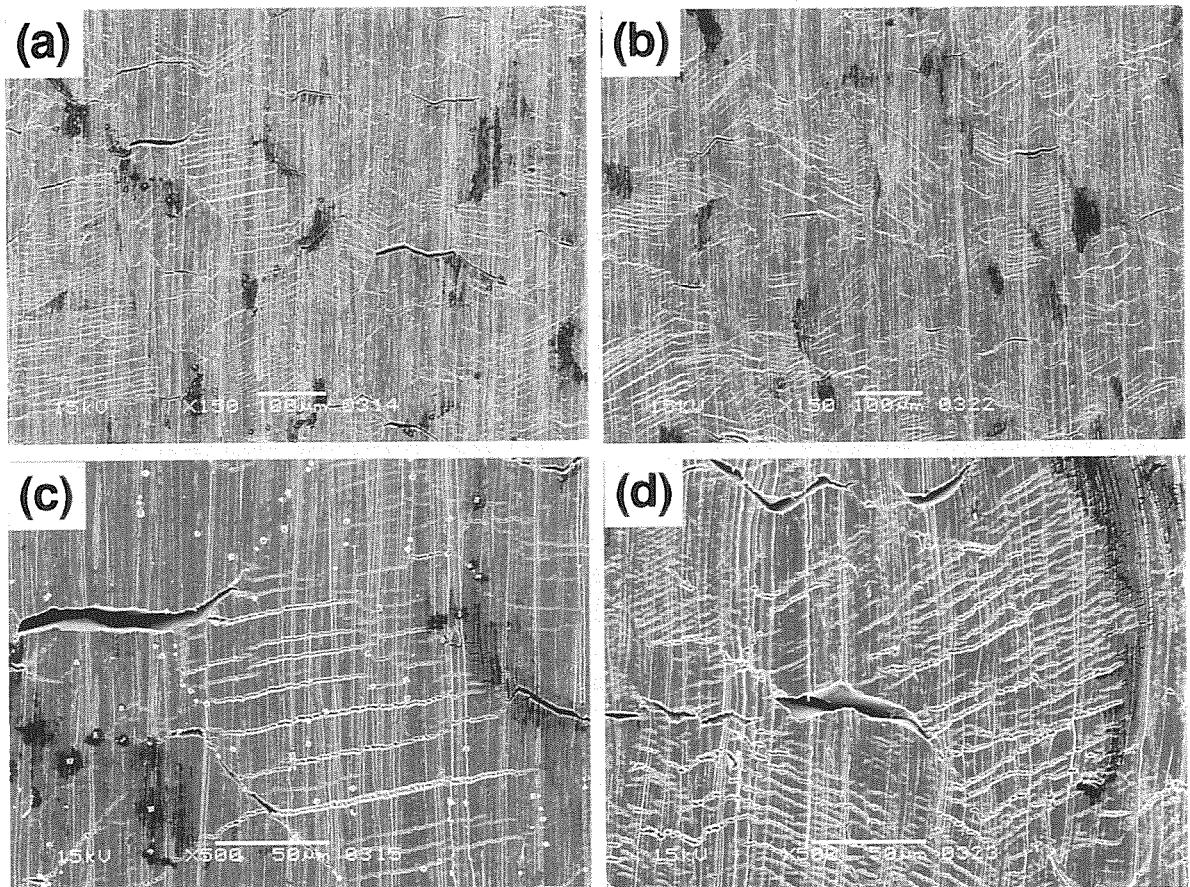


Fig.13
Side surfaces of the specimens in a Na_2SO_4 solution
at temperatures of (a) 150 and (b) 100°C.
(c) and (d) are magnified views of (a) and (b),
respectively.

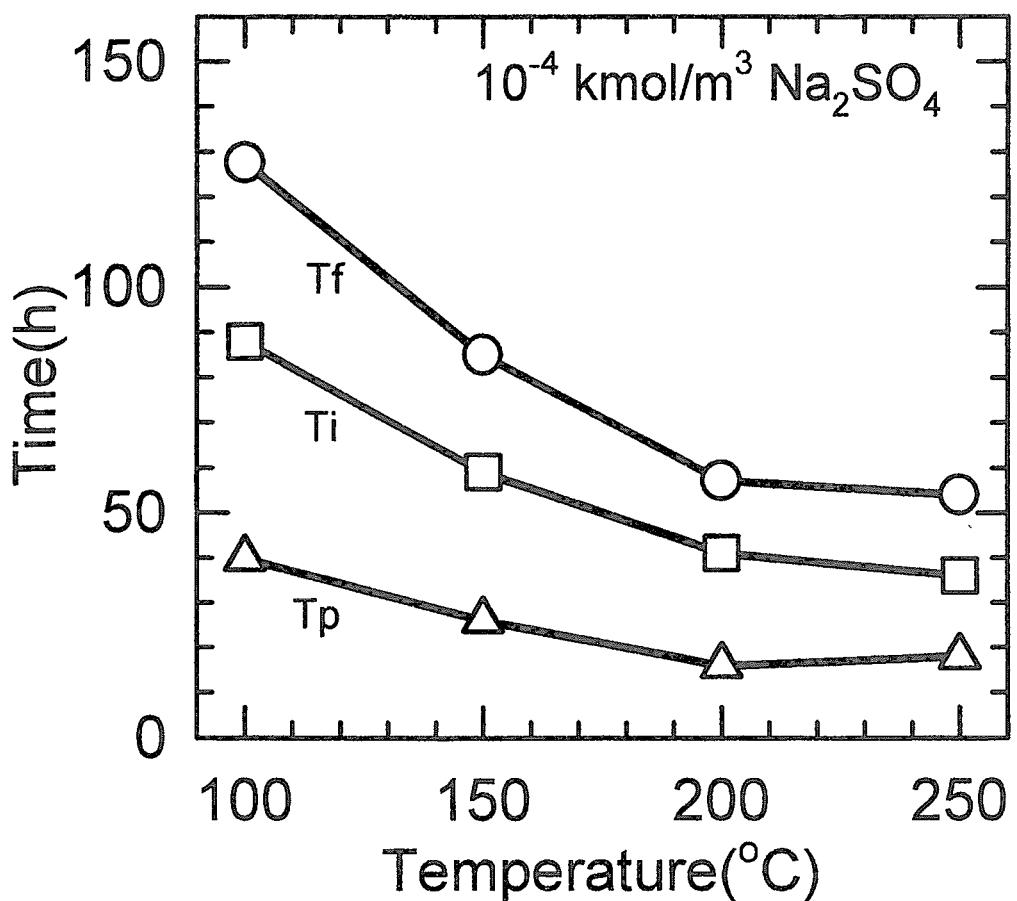


Fig.14
Effect of temperature on fracture time(Tf), crack initiation time(Ti),
and crack propagation time($T_p = T_f - T_i$)

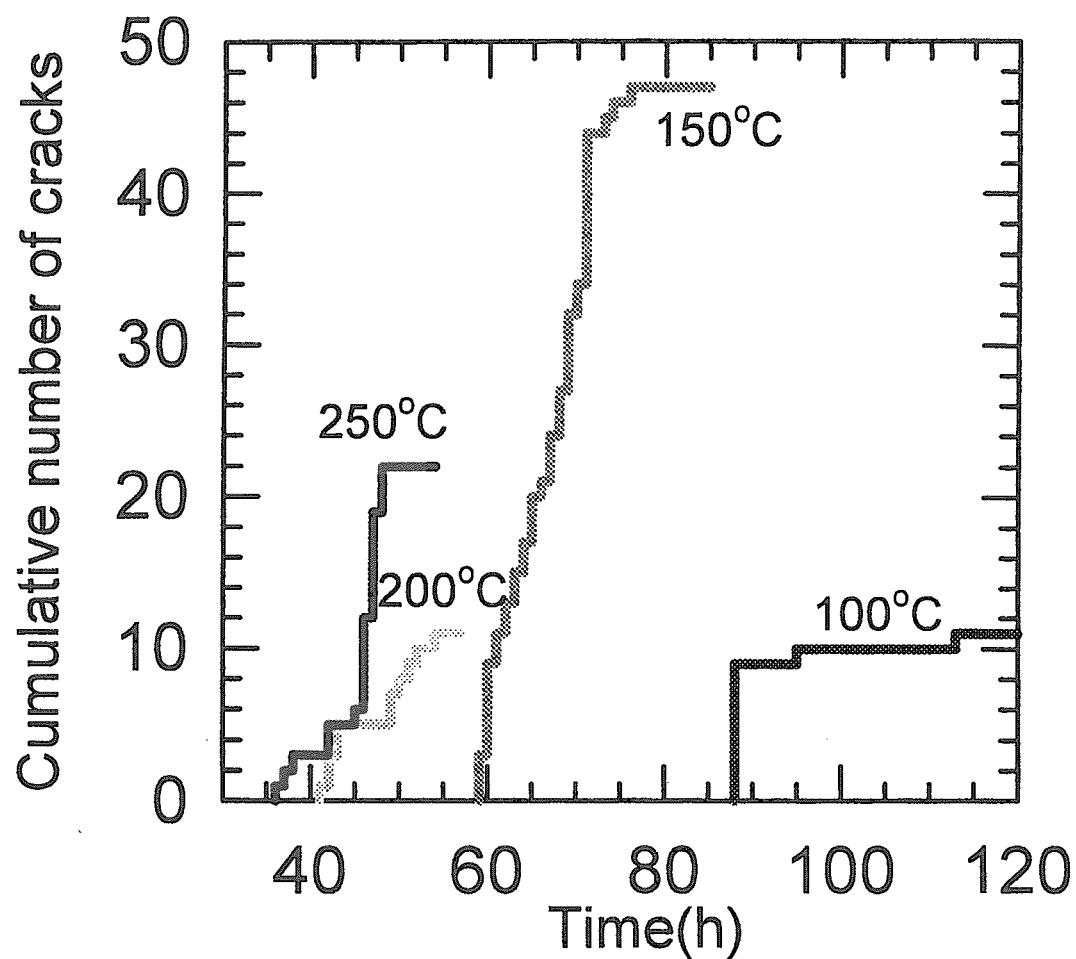


Fig.15

Changes in cumulative number of cracks with test time at various temperatures.

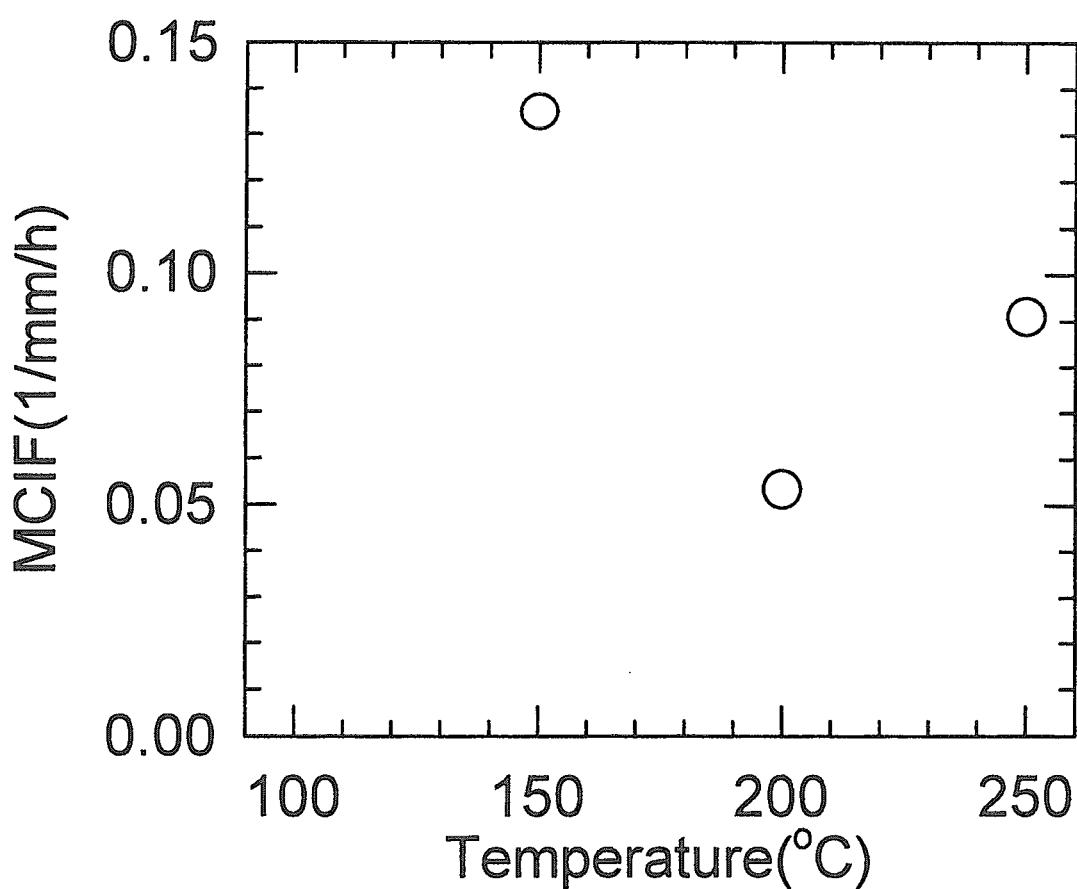


Fig.16
Effect of temperature on mean crack initiation frequency(MCIF).

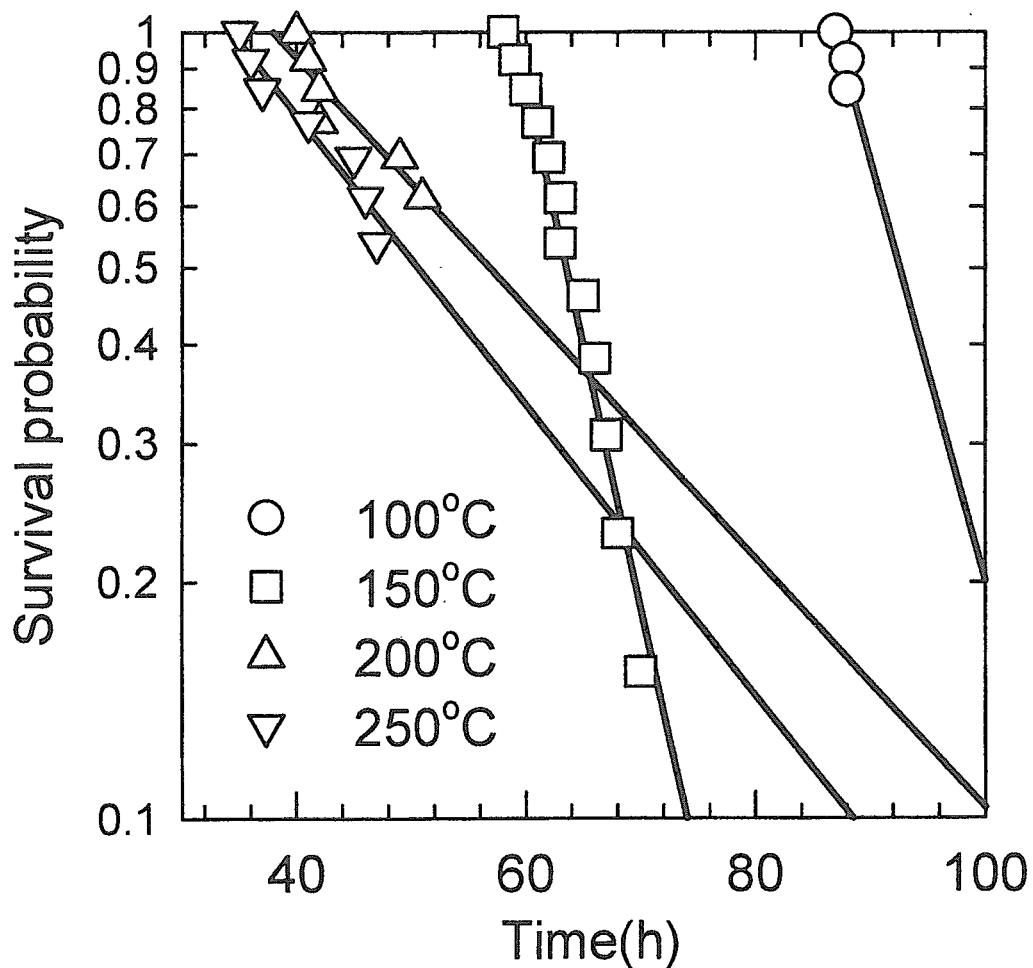


Fig.17

Survival probability plot of crack initiation time at various temperatures.

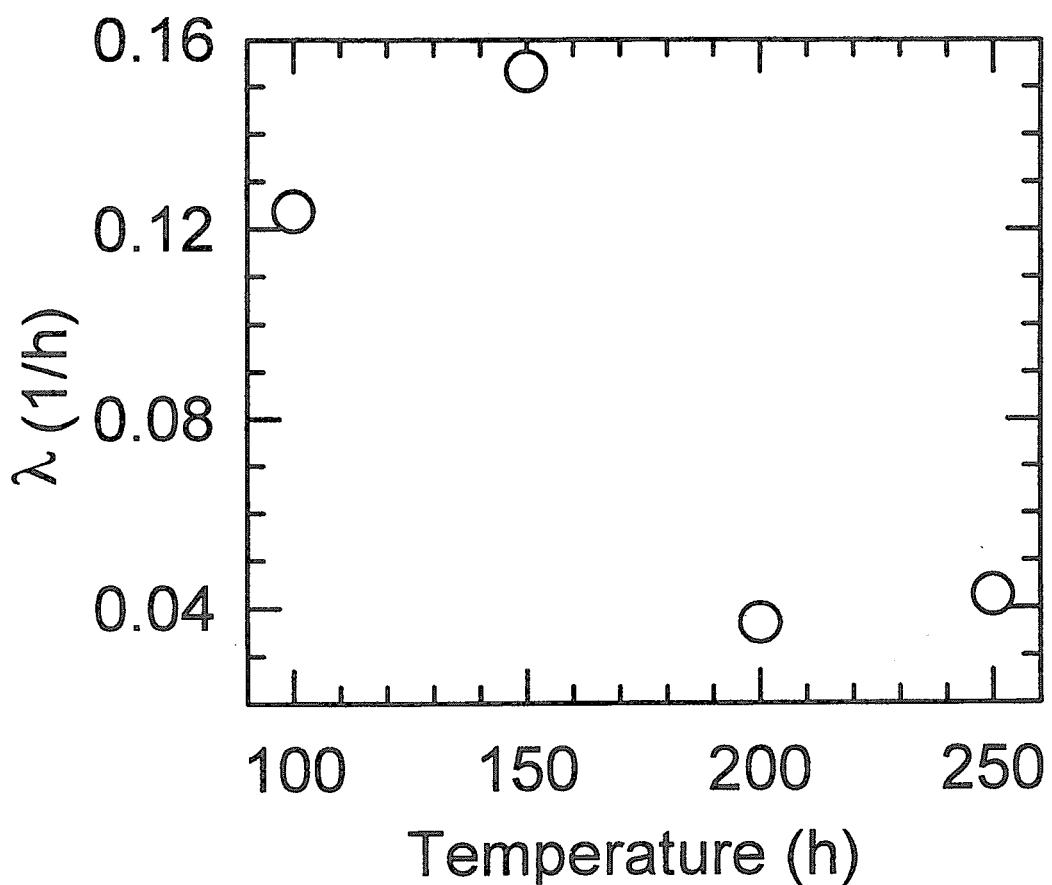


Fig.18
Effect of temperature on crack initiation rate(λ).

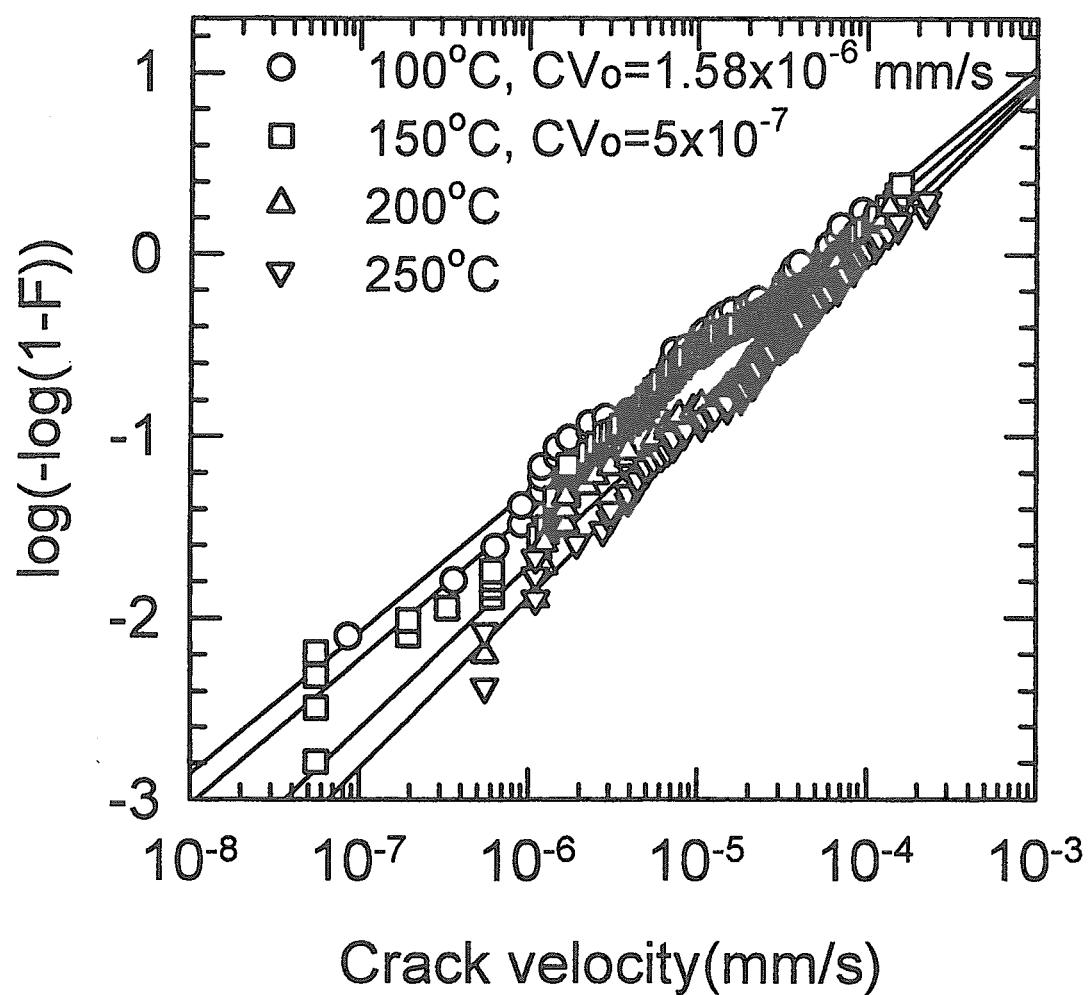


Fig.19
Weibull probability plots of crack velocity at various temperatures.

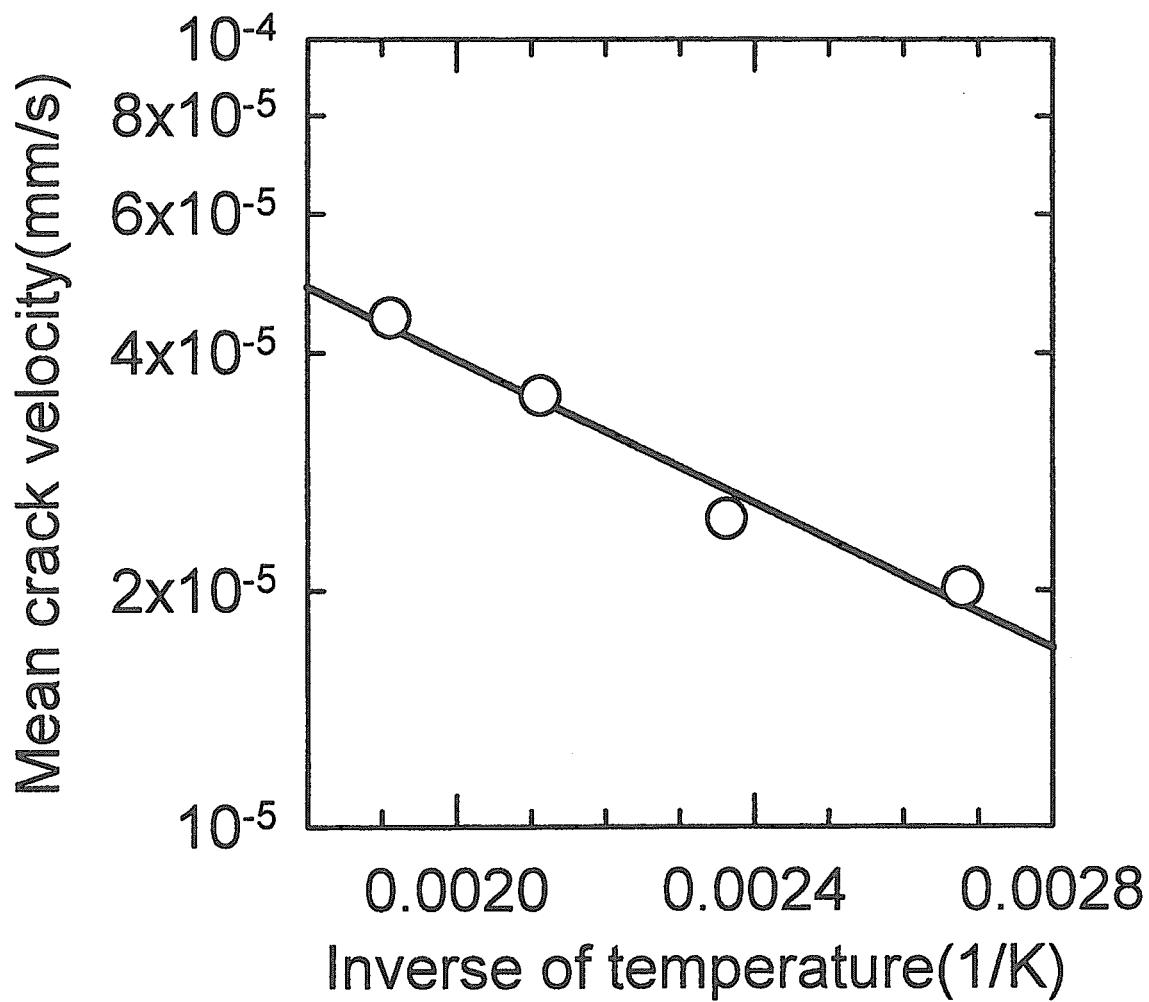


Fig.20
Arrhenius plot of mean crack velocity.

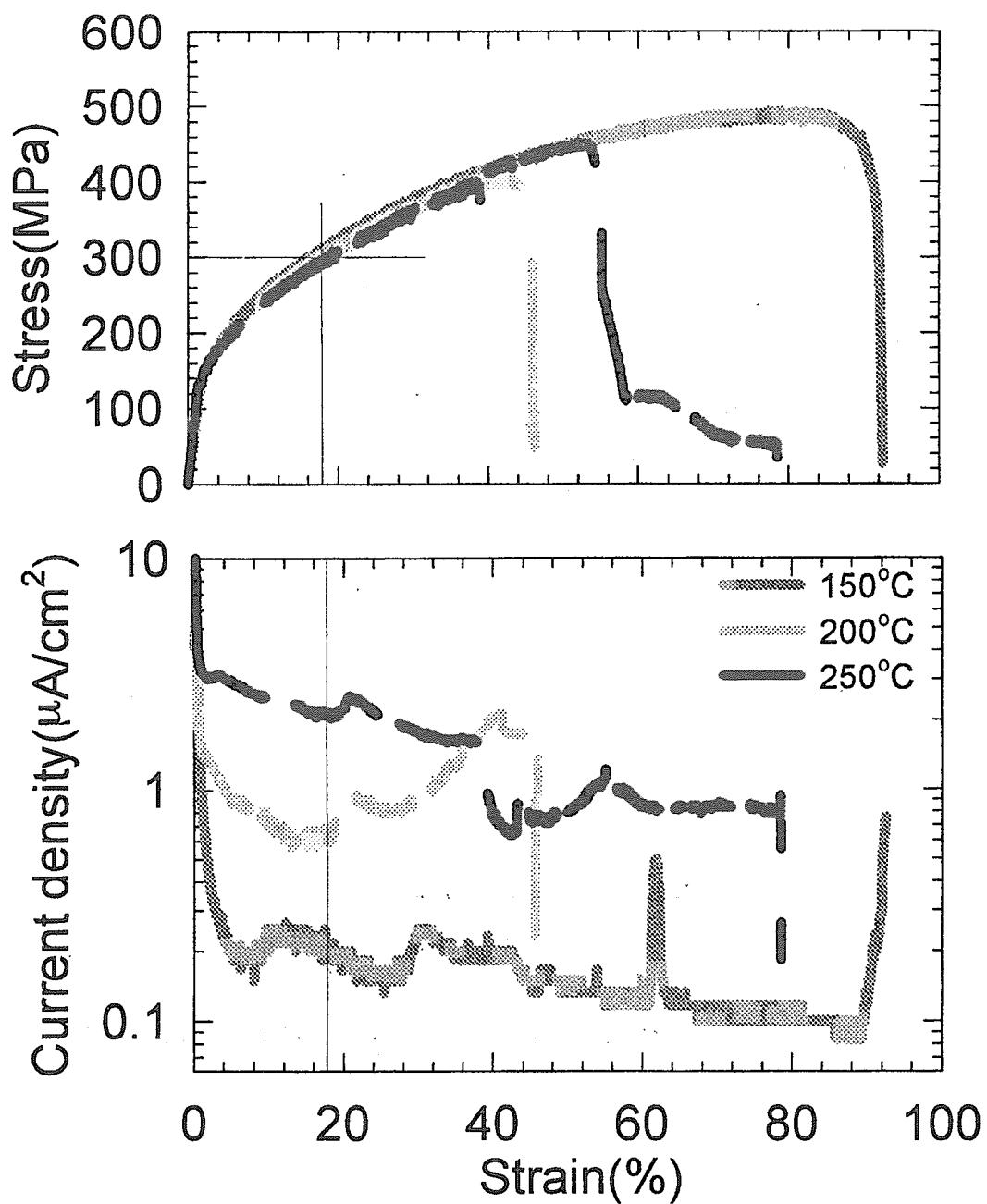


Fig.21

Effect of temperature on stress and current density-strain curves in an aqueous $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ solution.

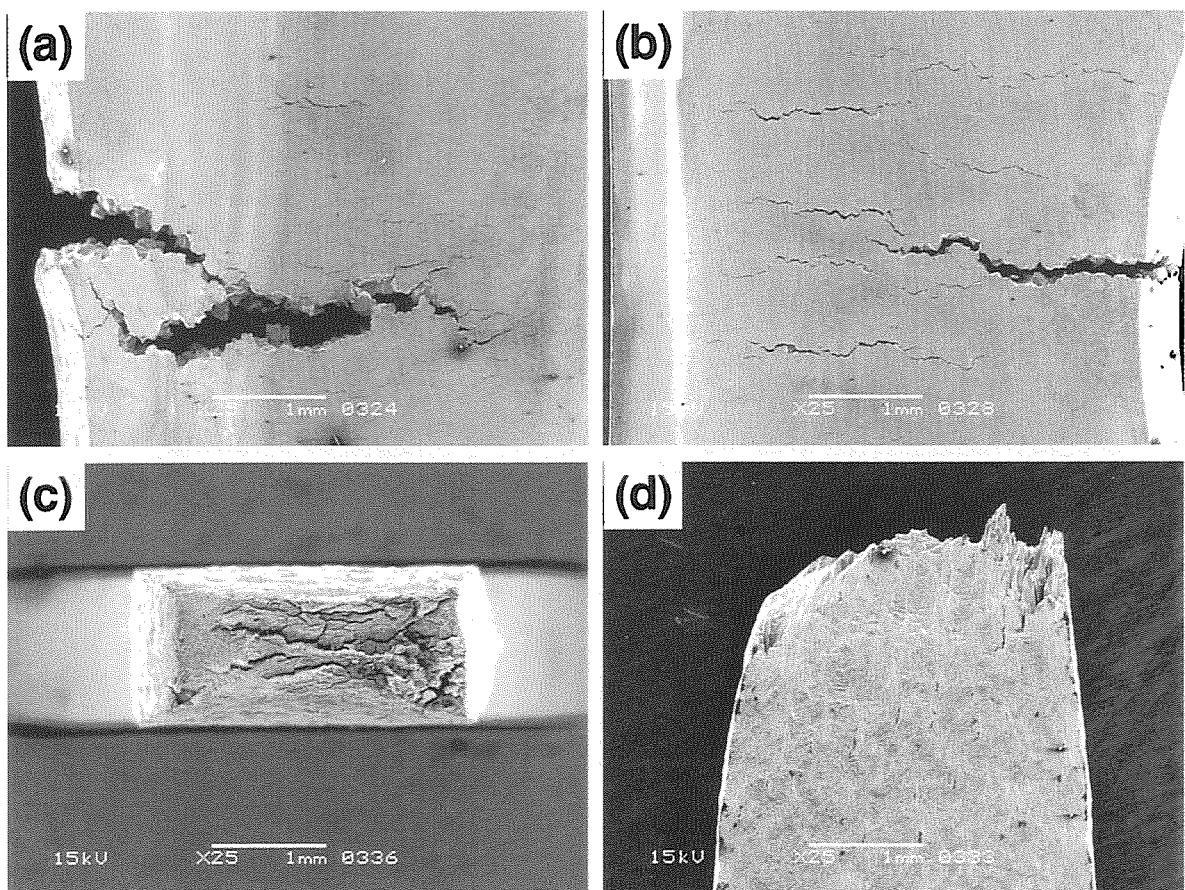


Fig.22

Fracture parts of the specimens in a $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ solution.

(a)the grasped part by the pin at 250°C, (b)the similar part at 200°C,

(c)fracture surface at 150°C, and (d)side view of the fracture surface at 150°C.

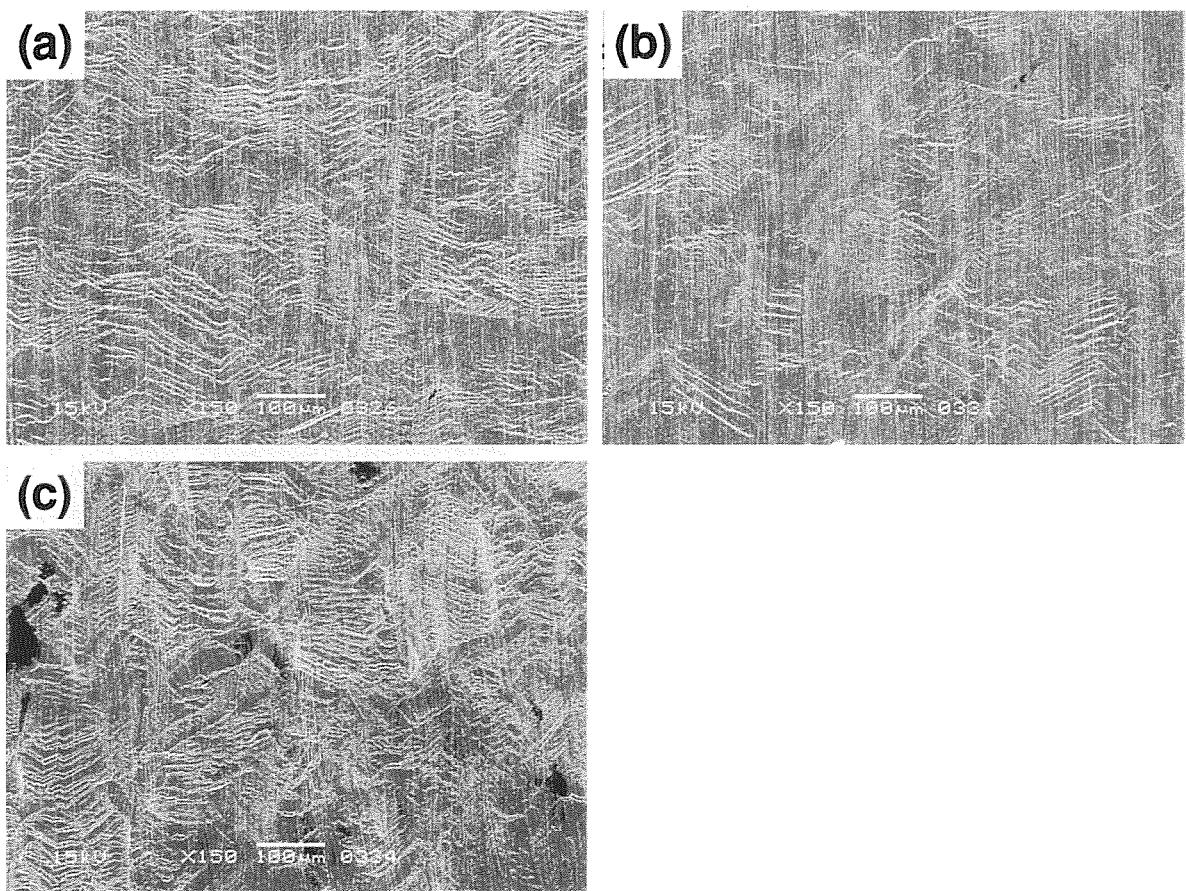


Fig.23
Side surface of the specimens in a $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ solution
at temperatures of (a)250, (b)200, and (c)150°C.

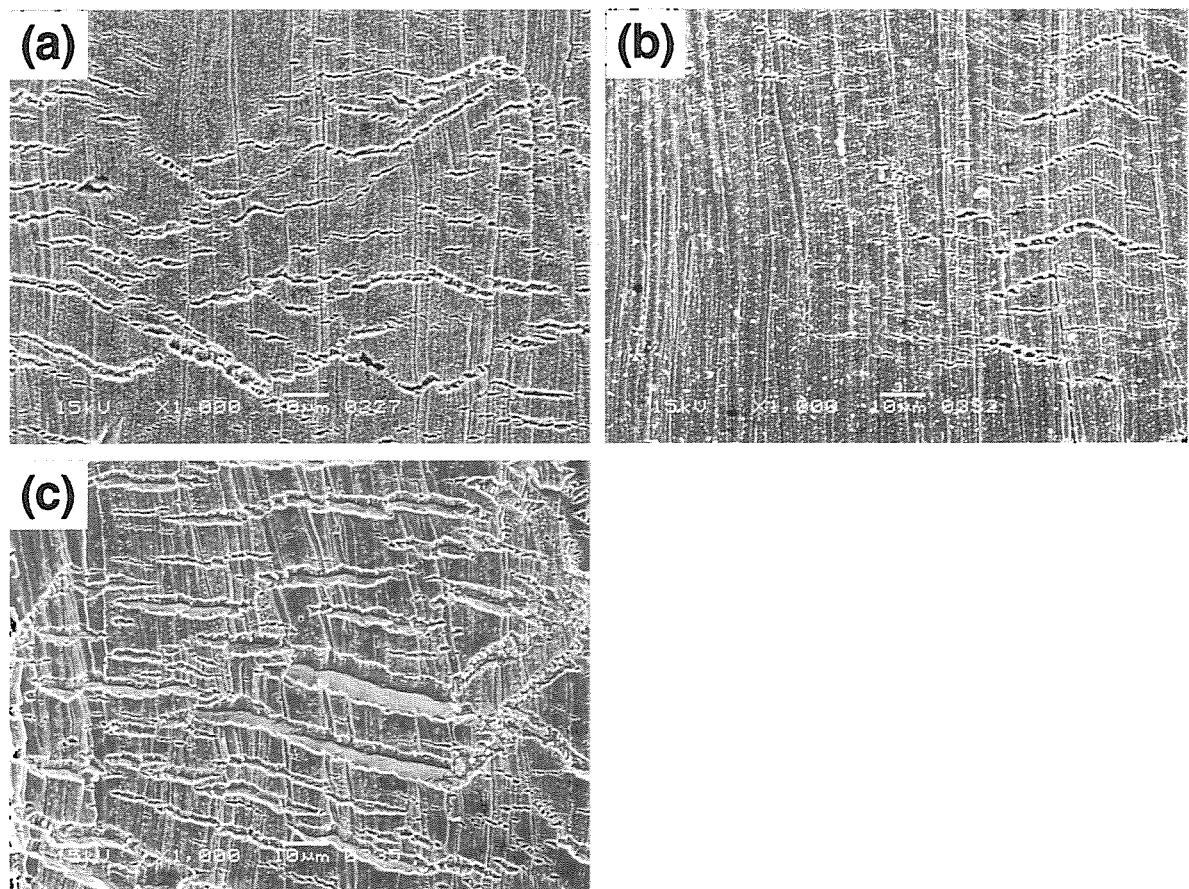


Fig.24
Magnified views of Fig.23.
Temperatures of (a)250, (b)200, and (c)150°C.

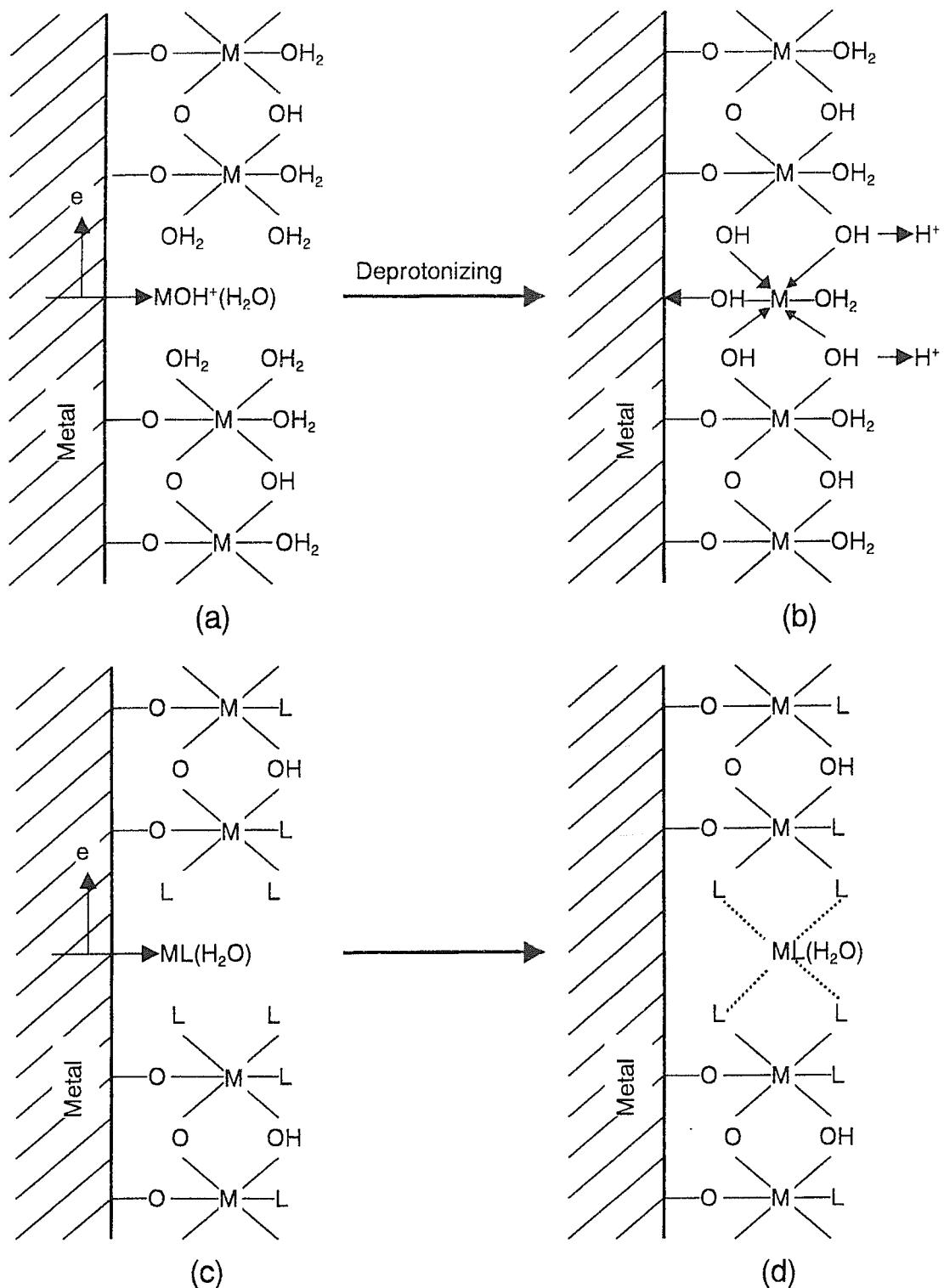


Fig.25

Schematic models of the passive film²⁶⁾.

The deprotonization during film formation and repair is accelerated by anion (L) which is harder [(a)→(b)], and the bound water in the film can be replaced by anion (L) to form a more protect film or result in film dissolution [(c)→(d)].

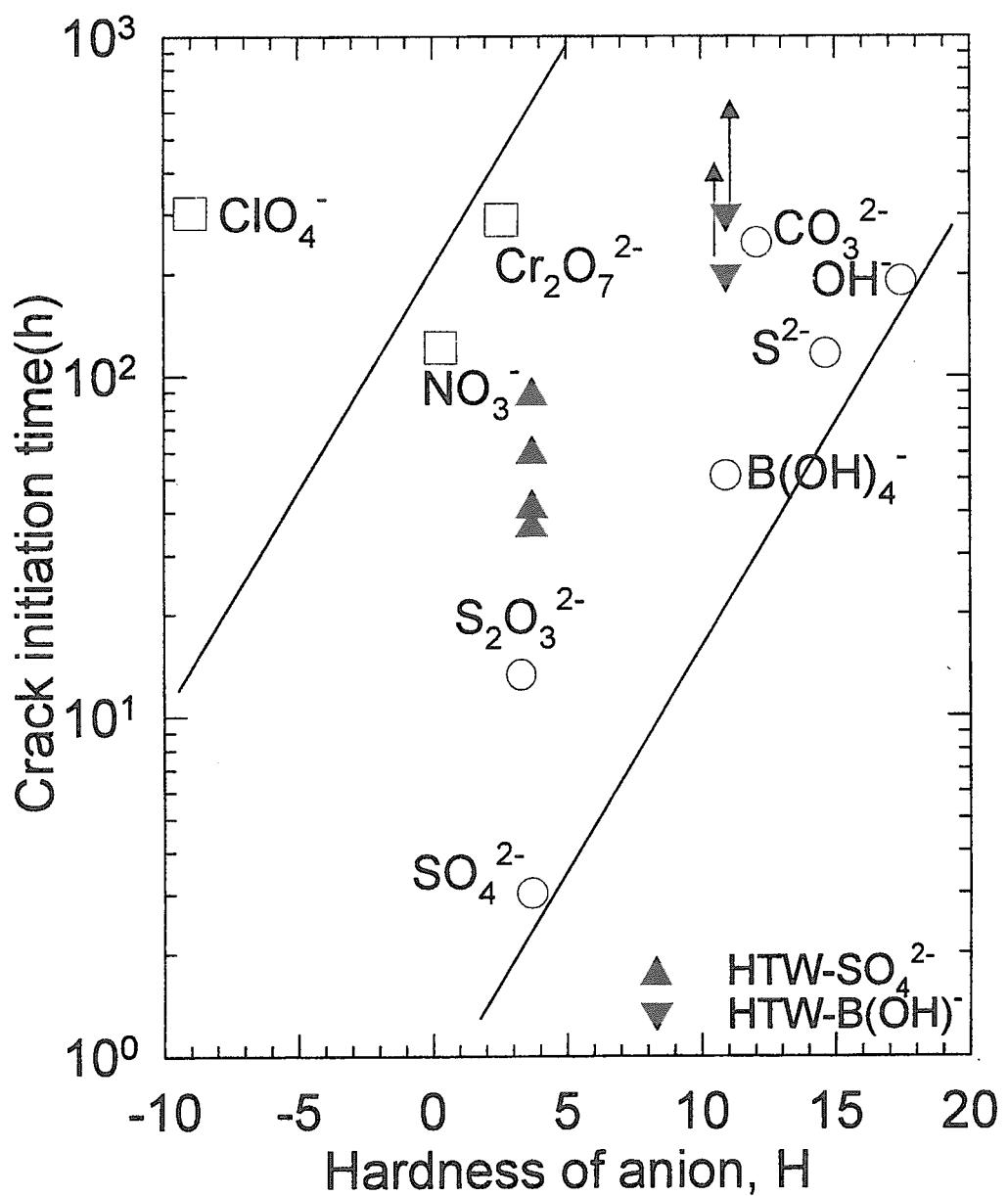


Fig.26
Effect of hardness of anion on crack initiation time.

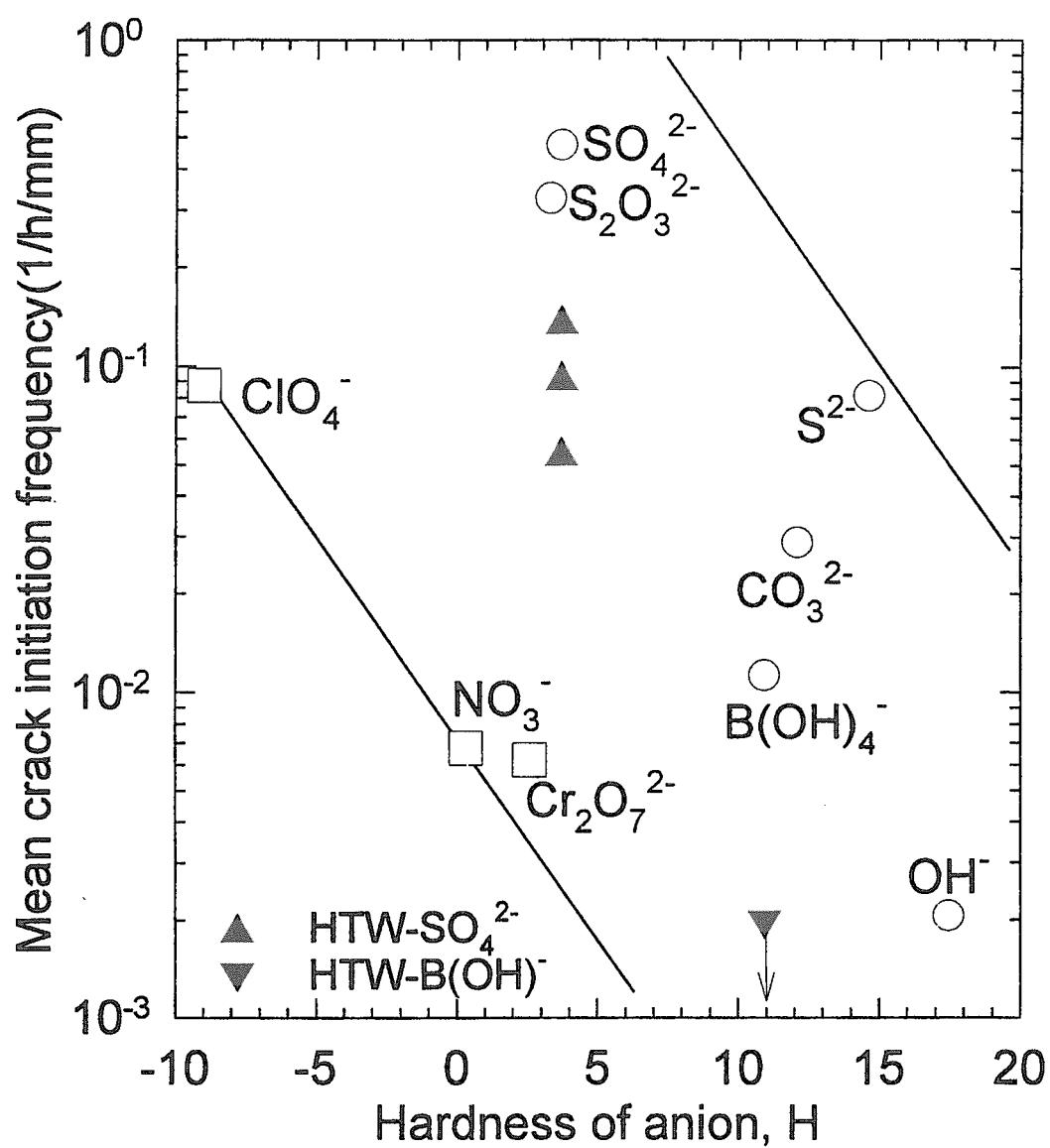


Fig.27
Effect of hardness of anion on crack initiation frequency.

13 of 13

Digitized by srujanika@gmail.com

Reaction Time (min)	$\text{[Cp}^*\text{TiCl}_2\text{]}/(\text{[Cp}^*\text{TiCl}_2\text{]} + \text{[Cp}^*\text{TiCl}_2\text{Bz}]$	$\text{[Cp}^*\text{TiCl}_2\text{Bz]}/(\text{[Cp}^*\text{TiCl}_2\text{]} + \text{[Cp}^*\text{TiCl}_2\text{Bz}]$
0	1.00	0.00
10	0.95	0.05
20	0.90	0.10
30	0.85	0.15
40	0.80	0.20
50	0.75	0.25
60	0.70	0.30
70	0.65	0.35
80	0.60	0.40
90	0.55	0.45
100	0.50	0.50
110	0.45	0.55
120	0.40	0.60
130	0.35	0.65
140	0.30	0.70
150	0.25	0.75
160	0.20	0.80
170	0.15	0.85
180	0.10	0.90
190	0.05	0.95
200	0.00	1.00