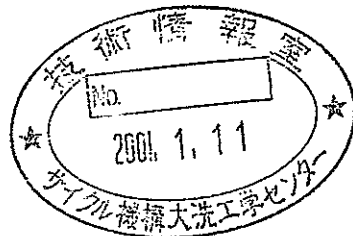


本資料は 1997 年 7 月 25 日付けで
登録区分変更する。 [技術展開部技術協力課]

炭素鋼オーバーパックの 応力腐食割れに関する研究(Ⅲ)

(動力炉・核燃料開発事業団 研究概要)

1997年3月



石川島播磨重工業株式会社

この資料は、動燃事業団の開発業務を進めるため、限られた関係者だけに配布するものです。従って、その取扱には十分注意を払って下さい。なお、この資料の供覧、複製、転載、引用には事業団の承認が必要です。また今回の配布目的以外のことには使用しないよう注意して下さい。

This document is not intended for publication. No public reference nor disclosure to the third party should be made without prior written consent of Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation.

本資料についての問合せは下記に願います。

〒107 東京都港区赤坂1-9-13

動力炉・核燃料開発事業団

技術協力部 技術管理室

限定資料

PNC ZJ1150 97-003

1997年3月

炭素鋼オーバーパットの応力腐食割れに関する研究（Ⅲ）

石川島播磨重工業株式会社

要旨

高レベル放射性廃棄物処分容器（オーバーパット）の候補材のひとつである炭素鋼の腐食については、応力腐食割れが発生する可能性を検討する必要性が指摘されている。本研究では、応力腐食割れ研究の第3段階として、炭酸-重炭酸系の応力腐食割れ感受性の評価を行った。

研究では、高濃度までの炭酸-重炭酸中の炭素鋼についてアノード分極曲線を測定して、炭酸-重炭酸濃度の上昇とともに全面腐食-不働態遷移 $pH:pH_d$ が低下することを示し、実測腐食領域図を作成した。さらに、硫酸イオンの存在により不働態化領域で局部腐食が発生することを確認した。

また、高濃度の炭酸-重炭酸系でのSSRT試験を実施し、炭酸-重炭酸系の-650mV前後の狭い電位域で応力割れは腐食割れ感受性を有することが認められた。

本報告書は、石川島播磨重工業株式会社が動力炉・核燃料開発事業団の委託により実施した研究の成果である。

契約番号 : 080D0243

事業団担当部課室および担当者 : 東海事業所 環境技術部 地層処分開発室

(谷口 直樹)

Commercial Proprietary

PNC ZJ1150 97-003

March, 1997

Study on Stress Corrosion Cracking of Carbon Steel
for Geological Disposal Container of High-Level Radioactive Wastes

Ishikawajima-Harima Heavy Industries Co., Ltd.

A b s t r a c t

Stress corrosion cracking (SCC) of carbon steel is pointed out that it should be studied on the possibility of its initiation under geological disposal condition. As third phase experiment for the SCC, the SCC susceptibility of carbon steel was studied on its dependency on CO_3^{2-} - HCO_3^- concentration.

In this study, the anodic polarization curves of carbon steel on CO_3^{2-} - HCO_3^- concentration was measured and pH_d (the critical pH for general corrosion-to-passivity transition ; pH_d) was effected to increase of CO_3^{2-} - HCO_3^- concentration and the empirical corrosion diagram was obtained. Still more, the localized corrosion of carbon steel happened at the passivation area in CO_3^{2-} - HCO_3^- solutions contained a sulphate ion.

And through the SSRT (Slow Strain Rate Test) of carbon steel, condition of CO_3^{2-} - HCO_3^- concentration, the SCC susceptibility of carbon steel was observed on the narrow potential area.

Work performed by Ishikawajima-Harima Heavy Industries Co., Ltd. under contract with Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation.

Contract No. :080D0243

PNC Liaison : Geological Isolation Technology Section
Tokai Works
(Naoki Taniguchi)

目 次

	ページ
1. まえがき	
1.1 背景	1
1.2 目的	1
1.3 研究の概要	1
2. 試験	
2.1 炭素鋼の不働態化挙動におよぼす溶液組成、pHの影響	2
2.2 SSRT試験による炭素鋼の応力腐食割れ生起挙動評価	3
3. 評価方法	
3.1 炭素鋼の不働態化挙動におよぼす溶液組成、pHの影響	4
3.2 SSRT試験による炭素鋼の応力腐食割れ生起挙動評価	4
4. 試験結果及び考察	
4.1 炭素鋼の不働態化挙動におよぼす溶液組成、pHの影響	4
4.2 SSRT試験による炭素鋼の応力腐食割れ生起挙動評価	6
5. まとめ	1 1
参考文献	1 2

1. まえがき

1.1 背景

高レベル放射性廃棄物処分容器（オーバーバック）の超長期健全性に対する重大かつ本質的な阻害要因は地下水との接触による腐食であると考えられ、これまでに以下に示す様な研究を実施してきた。

1992年度には炭素鋼の腐食形態を時系列で整理し、炭素鋼製処分容器の腐食シナリオを開発した。また、1993年度に含水ベントナイト中での炭素鋼の自然腐食電位等に関する研究を実施した。さらに、当該環境中での炭素鋼の応力腐食割れに関する研究例が少ないため、1994年度に炭素鋼の孔食電位および応力腐食割れの研究を実施し、結果として90℃、1N NaCl アルカリ水溶液中、孔食電位以上の電位域で炭素鋼の応力腐食割れ感受性が確認された。1995年度では90℃、 1×10^{-2} mol/L $[\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}] + 2.82 \times 10^{-2}$ mol/L $[\text{Cl}^-]$ 水溶液環境のすきま腐食再不働態化電位、およびすきま付与試験片による途中打切SSRT試験により応力腐食割れ感受性のpH、電位の影響を求め、塩化物および炭酸一重炭酸での2つ機構による応力腐食割れの可能性を示した。

これまでに用いた試験環境は、炭酸一塩化物系の標準的な模擬自然水系であるが、「高レベル放射性廃棄物地層処分研究開発の技術報告書（平成3年度）」などで整理されているわが国の一般的な地下深部の地下水の化学特性によれば、より高濃度までの炭酸一重炭酸濃度を想定する必要があるため、本年度（1996年度）は炭酸一重炭酸系の応力腐食割れ感受性の評価に的を絞って試験条件を決定し、炭素鋼オーバーバックの応力腐食割れ生起の可能性の判定に資する。

1.2 目的

炭素鋼の応力腐食割れ生起臨界条件を定量的に評価し、想定される処分環境条件との比較により、炭素鋼オーバーバックの応力腐食割れ生起の可能性を判定することを最終目標とする。本年度はその第3段階として炭酸一重炭酸中における応力腐食割れの生起挙動を検討する。

1.3 研究の概要

処分環境においてベントナイト透過水は、地下水に含まれる各種イオンが濃縮し、かつpHも弱アルカリ性になる可能性がある。従って、これらの濃縮を考慮に入れた環境系

で炭素鋼のアノード分極曲線を測定し、全面腐食－不働態遷移pH；pH_dを評価すると共に実測腐食領域図を求める。さらに、炭素鋼は炭酸－重炭酸濃度の上昇により炭酸型の応力腐食割れを起こすことが知られており、高濃度での炭酸－重炭酸濃度で電位、pHをパラメータとしてSSRT試験を実施して応力腐食割れ感受性を評価する。

2. 試験

2.1 炭素鋼の不働態化挙動におよぼす溶液組成、pHの影響

(1) 試験内容

90℃の炭酸－重炭酸イオンを含む溶液中で、pH、炭酸－重炭酸イオン濃度、硫酸イオン（あるいは塩化物イオン）の有無、をパラメータとして炭素鋼のアノード分極特性を測定する。これにより、全面腐食－不働態遷移pH；pH_dを評価すると共に、実測腐食領域図を作成し、環境条件と腐食形態との関係性を評価する。

試験マトリックスを表2.1-1に示す。炭酸－重炭酸濃度は、通常の地下水で想定される 1×10^{-3} mol/Lから、文献などで炭酸－重炭酸型の応力腐食割れを起こすことが指摘されている 1 mol/Lまでの6段階とする。また、一部の炭酸－重炭酸の濃縮に対して、[SO₄²⁻]の影響を見るための実験を行う。

(2) 供試材

供試材は、炭素鋼；SM400Bを用い、機械加工によって短冊型にした。試験片表面を#800まで湿式研磨した後、試験片面を1cm²残してゴム系樹脂でコーティングした。

(3) 試験環境

溶液は、イオン交換水に炭酸水素ナトリウム（NaHCO₃）を溶解させ、所与の濃度の溶液を作成した後、必要に応じて所与の硫酸ナトリウム（Na₂SO₄）を添加し、室温のままpHを計測しその値を初期pHとする。pHの調整を行う場合は、水酸化ナトリウム（NaOH）を添加することによって調整する。

(4) 試験手順

所定の溶液をマントルヒーター中に設置した電解セル中で、窒素ガスを用いてバブリングする事によって約2時間の液相脱気を行いながら90℃まで加熱する。確認のた

めに90℃時点でのpHを計測した後、気相脱気に切り替え、キャピラリーを介した照合電極、白金対極、および炭素鋼試験片を浸漬し、-1.0V vs. SCEから+1.0Vまで電位送り速度；10mV/minでアノード分極曲線を採取する。

試験は、まずpH無調整溶液で実施し、その後pHを0.25～0.5きざみで上昇させ分極曲線を採取する。不働態化傾向を示すまでこの作業を繰り返し、pHdを求める。pH無調整で不働態化した場合には、pHdは試験したpH以下であると判断する。また、2.2のSSRT試験を実施する1mol/L [HCO₃⁻+CO₃²⁻]環境では硫酸（[H₂SO₄]）を用いて、意識的にpHを低下した溶液系での測定を行い、pHdを評価する。

2.2 SSRT試験による炭素鋼の応力腐食割れ生起挙動評価

(1) 試験内容

炭酸-重炭酸型の応力腐食割れは、①不働態化領域でのみ発生する、②特定の電位域でのみ発生することから、90℃、1、2 mol/L [HCO₃⁻+CO₃²⁻]系に対して、電位、およびpHをパラメータとして、定電位 SSRT試験を実施する。

試験マトリックスを表2.2-1に示す。表のように、pH；4条件、電位；3条件の中から10条件を選定して実施する。

(2) 供試材

供試材は炭素鋼；SM400Bを用い、圧延方向に引張軸方向を合わせて、試験片平行部がφ4×20L(mm)の丸棒引張試験片を機械加工により採取し、試験片表面を#800まで湿式研磨を施した後周りをゴム系樹脂でコーティングして試験に供する。

(3) 試験溶液

溶液系は基本的に2.1と同様とする。ただし、pH無調整状態以上のpHの溶液において応力腐食割れ感受性を示さない場合は、硫酸を用いてより酸性側にpHを調整した環境で試験を実施する。

(4) 試験手順

所定の溶液をセル中で90℃まで加熱して確認のために90℃時点でのpHを計測した後、SSRT試験装置に試験片と共に取り付けた電解セル中に注入し、キャピラリーを介した

照合電極、白金対極をセットし、ポテンショスタットを用いて所与の電位に定電位保持を行う。なお、本試験は外部電源を用いて強制的に定電位に保持するため基本的に脱気は行わないが、必要に応じて脱気の影響を評価する。

試験装置系が安定した段階で、 1×10^{-4} mm/minの送り速度（ひずみ速度； 8.3×10^{-8} /s）で5%ひずみ（1mm引っ張り）までSSRT試験を実施し、試験片を取り出して実体顕微鏡による表面観察、および走査型電子顕微鏡（SEM）観察によって応力腐食き裂の有無、および応力腐食き裂長さを計測する。

3. 評価方法

3.1 炭素鋼の不動態化挙動におよぼす溶液組成、pHの影響

炭素鋼の90℃における炭酸－重炭酸系の実測腐食領域図を作成する。また、塩化物共存系などについても塩化物濃度依存性、硫酸イオン濃度依存性などを文献調査などを通して総合評価すると共に、残された課題を洗い出す。

3.2 SSRT試験による炭素鋼の応力腐食割れ生起挙動評価

SSRT試験により、試験環境（電位、pH）－応力腐食割れ感受性関係のマップを作成する。炭素鋼の炭酸－重炭酸型の応力腐食割れ生起条件を明らかにするとともに、メカニズムの考察を行う。また、実際の処分環境で想定される $[\text{Cl}^-]$ 、および $[\text{SO}_4^{2-}]$ 共存系に対する炭酸－重炭酸型の応力腐食割れに関する考え方を整理し、今後の指針をまとめた。

4. 実験結果および考察

4.1 炭素鋼の不動態化挙動に及ぼす溶液組成、pHの影響

(1) 試験結果

a. アノード分極曲線測定

アノード分極曲線測定の一例として $0.001 \text{ mol/L } [\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}]$ 溶液環境の場合を、図4-1-1～図4-1-5に示す。図よりpH8.2、9.0で分極曲線は電流密度が滑らかに増加する全面腐食の形態を示すが、pH9.4において -0.4 V vs. SHE 付近にわずかに変曲する部分が見られ、pH10.0ではそれが明確となる。そしてpH11.1になると、アノード電流密度値はおおよそ 0.7 A/m^2 で極大（臨界不動態化電流密度： i_{crit} ）となった後、急激に減少し 0.04 A/m^2 程度の値（不動態保持電流密度： i_{pass} ）で停滞し明確な不動態化挙動を示す。

ここでは、pH9.4の場合のように最初に不働態遷移状態を示したpHをpHdと決定した。

b. 実測腐食領域図

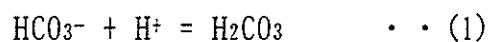
表4-1-1に今回実施した試験結果を示した。表中のpH値はすべて初期pH(室温)である。表中の○は全面腐食を示したもの、すなわちpHd以下であることを示し、逆に×はすでに不働態化の傾向を見せている、すなわちpHd以上であることを示している。●は今回の試験によって求めたpHdである。

今回実施した各条件での実測腐食領域図の一例として0.001mol/L [HCO₃⁻+CO₃²⁻]溶液環境の場合を図4-1-6に示す。これらは初期pHの値を用いて25℃の電位-pH図に重ねて描いたものであるが、結果に見るように調整後の室温における初期pHと90℃におけるpHが若干異なっているため、参考資料として90℃におけるFe-H₂O系の電位-pH図を図4-1-7に、90℃におけるpHを用いて作成した90℃での実測腐食領域図の一例(0.001mol/L [HCO₃⁻+CO₃²⁻]溶液環境)を図4-1-8に示す。

(2) まとめと今後の課題

今回は、通常の中性の自然水が処分環境においてベントナイトを透過することで各種イオンが濃縮し、かつpHも弱アルカリ性になる可能性があることなどを考慮して、より高濃度の炭酸-重炭酸系におけるpHdを評価したが、多くの条件でpH無調整でも不働態化した。また、SO₄²⁻-イオンの影響で局部腐食を起こすことも明らかになった。したがって、炭酸-重炭酸イオン濃度が高い場合、また硫酸イオンなどの侵食性アニオンが共存した場合に炭素鋼はかなり広い範囲のpH域で不働態化し、局部腐食生起およびSCC生起の可能性があることが明らかになった。

また、今回は1.0mol/L [HCO₃⁻+CO₃²⁻]溶液環境で硫酸を用いてpHを酸性側に調製したが、調整後の室温における初期pHと90℃におけるpHに若干の差異があった。炭酸-重炭酸系溶液のpHは下式；



$$K_3 = [\text{H}^+] [\text{CO}_3^{2-}] / [\text{HCO}_3^-] \quad \cdot \cdot (4)$$

で表される解離平衡によって決定される。したがって、処分環境でpHが酸性となることとあり得るとすると、それは地下深部という環境における高いCO₂分圧の結果であることが推察される。今回の試験環境では窒素を通気することにより脱気をおこなったが、このとき溶存しているCO₂と平衡状態にある気相中のCO₂ガスも系外へ放出されるため、結果としてpHに若干の差異が生じてしまったものと推察される。したがって、pHdを求めるためには試験環境のCO₂分圧を制御する必要があり、今後の課題である。

4.2 SSRT試験による炭素鋼の応力腐食割れ生起挙動評価

(1) 文献調査、および試験条件の考え方

試験マトリックスを当初表2-2-1に示すように設定したが、Parkinsらや笠原らによる研究の文献などの調査の結果、SCC感受性を示す電位域が狭く、かつ、pHの上昇と共にSCC感受性を示す電位域が狭くなることから、比較的SCC感受性を示す電位域が広いとされるpH無調整の弱アルカリ環境でのSSRT試験を重点的に実施することとして、SCC感受性が明らかになった段階でpHなどの影響を評価することとした。

(2) 試験結果

a. ひずみ速度； 8.3×10^{-8} /sでのSSRT試験

試験マトリックスに従って、90℃、pH無調整の1mol/L[NaHCO₃+Na₂CO₃]溶液中で、600mVvs.SCEに定電位保持を行いながら、ひずみ速度； 8.3×10^{-8} /sで5%ひずみ付与の途中打ち切りSSRT試験を実施した。

試験の結果を表4-2-1に示す。試験片表面の観察の結果、試験片表面は不動態化しており鈍く黒光している。SEM観察の結果、試験片の一部に、引張軸に対して垂直に長さ100μm程度の傷が観察された。ここで、脱気無しでは、試験中にカソード電流が流れる傾向にあったため、脱気を施した試験を実施したところ、皮膜で引張軸に垂直方向の微小な傷が生起し、応力腐食き裂として成長する可能性があったが、これらの損傷はいずれも微細であるため、典型的な応力腐食き裂とは言い難い。

b. ひずみ速度を変化させた場合

従って、炭酸-重炭酸系でのSCC感受性を確認するために、Parkinsらに条件を合わせて、 $2\text{mol/L}[\text{NaHCO}_3+\text{Na}_2\text{CO}_3]$ 溶液、ひずみ速度も $2.5\times 10^{-6}/\text{s}$ で基本的に破断まで引っ張るSSRT試験を実施した。なお、電位は、Parkinsの代表的な割れ電位領域、およびアノード分極曲線の電位-電流関係から、基本電位として -650mVvs. SCE を選定した。ここで、試験片をセルにセットアップしてから所与の電位 (-650mV) に定電位保持を行ってからの電流曲線を図4-2-1に示すが、当初は比較的大きなアノード電流が流れていたが時間と共に減衰をして $10\mu\text{A}$ オーダーからそれ以下の電流に低下し、場合によってはカソード電流が流れる。試験装置系の安定 (全体としてSSRT試験装置架台は室温に置かれていて、試験セル部分が 90°C のため、引張軸に若干温度勾配が生じて平衡状態に達するまでに時間を要する) を待って試験を実施する (予浸漬) 場合は、SSRT試験を始める段階ではほとんどアノード電流が流れなくなっている。一方、試験準備が整い次第SSRT試験に着手する (予浸漬無し) と、アノード電流が流れているうちに試験片に荷重を負荷することが出来る。

結果を表4-2-2に示す様に、破断までSSRT試験を実施したものは予浸漬の有無に関わらずき裂、またはき裂と思われるものが見られた。

$2\text{mol/L}[\text{NaHCO}_3+\text{Na}_2\text{CO}_3]/2.5\times 10^{-6}/\text{s}$ でのSSRT試験において、明白なき裂が確認されたため、炭酸-重炭酸濃度の影響を見るために本来の 1mol/L で同様な試験を実施した。

結果を表4-2-3に示す。 -650mV では、き裂が観察されなかったのに対して、 -750mV の試験では 2mol/L の -650mV の場合と同様に試験片表面に多数のき裂が観察された。ここで、 2mol/L と 1mol/L では 2mol/L の試験の方がより多くのき裂が発生していることから、炭酸-重炭酸濃度が高いほどSCC感受性が高いことが解る。また、電位の違いによる割れ感受性の違いは、電流-時間挙動 (図4-2-2) より説明され、試験中アノード電流が流れ続けた試験片は多数のき裂が発生しているのに対して、試験時間の大部分がカソード電流であった試験片は割れ感受性を示さない。

また、 2mol/L の方が、 1mol/L に比して相対的にSCC感受性が高かったため、 $2\text{mol/L}[\text{NaHCO}_3+\text{Na}_2\text{CO}_3]/8.3\times 10^{-8}/\text{s}$ でのSSRT試験を実施した。

脱気を行わなかった試験片は、 $2.5\times 10^{-6}/\text{s}$ のひずみ速度で破断まで引っ張った試

試験片の表面と同様に多数のき裂が観察された。これは、電流-時間関係を図4-2-3に示す様に、試験当初の約1,000分にわたってアノード電流が流れた事に対応している。脱気を行った条件ではき裂らしきものは観察されなかった。また、-450mVに定電位したのは、ほとんど電流が流れず、試験終了後の試験片表面も他のものとは全く様相が異なり、-450mVはFe₂O₃の安定域の電位で健全な不働態皮膜が形成していたことを教える。

c. ひずみ速度依存性の評価

さらに、ひずみ速度依存性を評価した。上述したように電流-時間挙動により、アノード電流が流れている条件を選定することによって高いSCC感受性を示す可能性がある。また、 $8.3 \times 10^{-8}/s$ で5%ひずみ付与に要する時間は約170時間であるのに対して、 $2.5 \times 10^{-6}/s$ の5%打ち切り試験では約15時間と溶液に浸漬されている時間が短い。これらより、ひずみ速度を基本条件の $8.3 \times 10^{-8}/s$ の10倍とした条件でSSRT試験を実施した。

結果を、ひずみ速度 $2.5 \times 10^{-6}/s$ 、 $8.3 \times 10^{-8}/s$ の同様の試験も含めて表4-2-4に示す。試験片観察では顕著な割れは認められなかった。

d. ひずみ速度/試験時間における再検討

これまで $2.5 \times 10^{-6}/s$ で破断まで試験を行った場合に最も顕著なき裂が発生していることから、この系での応力腐食割れ発生に必要な事であるのかを確認する目的で再試験を実施した。また、必ずしも脱気を行った方が高い割れ感受性を有さない事から脱気を行わない試験を実施した。また、この系では定電位試験中にカソード電流が流れてしまうことから試験時間の兼ね合いもあり、試験時間中の早い段階で降伏点以上の応力が付与される $10^{-6}/s$ が高い割れ感受性を示している可能性がある。また、荷重変位曲線からは、応力腐食割れ感受性を有するものと有さないものの比較では試験後期で両者の差が出てきている。一般的には降伏点以上の応力が付与された比較的早い段階で応力腐食割れが生じるために荷重変位曲線の低下も比較的早い段階から始まるが、本試験では破断直前になって初めて顕著な差が見られるため、かなり遅い段階で初めて応力腐食割れが発生した可能性がある。すなわち、ひずみ速度/試験時間だけでは試験条件が一義的に決しない。

ひずみ速度、試験時間、アノード電流の流れ続ける時間の相互関係、および試験後期になって初めてSCCが発生しなかった可能性があるため、不働態化が確認された5%打切、 8.3×10^{-6} /s試験と対比させる目的で同じひずみ速度で破断まで引っ張る試験を行った。結果を表4-2-5に示す。No. 21の5%打ち切り試験の表面が不働態化皮膜の割れの兆候程度であるのに対して、破断まで引っ張った試験片の表面は明らかに幾つかの応力腐食き裂が観察される。ただし、その大きさは高々 $\sim 20 \mu\text{m}$ 程度の大きさであって詳細な表面SEM観察によって初めて捉えられる程度の大きさである。すなわち、近傍に発生した個々の応力腐食き裂同士が合体して進展性を持つに至っていないかなり初期の段階であると考えられる。そのために、破断面には応力腐食割れが認められない。従来から多く実施されているSSRT試験は、破断まで引っ張ってその破面に発生した応力腐食割れの面積率で評価しているが、非常に小さいながらも応力腐食割れ感受性を有する場合に通常の評価方法では検知されないことを示している。

2mol/Lを基本系として、オリジナル試験条件に近い 8.3×10^{-8} /sの5%ひずみ条件を追試した結果、全体としては不働態化しているが試験片の一部が黒色に変色していて、ぼつぼつと局部腐食/割れに相当する局所的な金属光沢が見られる。また、その部分のSEM写真から明らかに不働態が破られてたり割れ(き裂となって深くなっている部分がSEM写真上では黒く見える; 焦点が合わない)が存在している。同様な条件での試験結果を表4-2-6に比較して示すが、非脱気の場合(No.6)では試験片表面全体で腐食とも割れともつかないような孔食が幾つか横方向に連結したような帯状のものが無数に存在しており、一方、脱気の場合(No.8)はほぼ完全な不働態皮膜が成立して(上記で示したような欠陥が存在しない)おり、結果がバラついている。

e. 脱気/非脱気条件の検討

これまでの試験結果から、速いひずみ速度の試験でのき裂発生が見受けられること、および非脱気条件の方がむしろき裂が発生していることから、詳細に検討を行った。

表4-2-7に示す様に、脱気を行い5%で打ち切った条件(No.10)のみ等方的な健全な不働態皮膜に覆われていてき裂が発生していなかったが、それ以外の条件では全ての場合にき裂が認められた。No.11ではき裂と言えども腐食が支配的と考えられるような孔食が連続して合体した様な鈍い形をしているのに対して、No.25ではき裂がシャープで、より典型的な応力腐食割れの形態を示している。さらに、No.27が最も顕著な応力

腐食割れを示し、破面においても破断面全周にわたって応力腐食き裂が発生しており、最終的には試験片中央部はdimpleによる強制破断を起こしている。5%で打ち切ったNo.26は試験片表面に無数の開口していないき裂を有しており、これらも応力腐食割れき裂として成長することが期待される。No.26、およびNo.27の電流-時間曲線を荷重-時間曲線（定ひずみ速度試験であるため横軸の時間は変位と読み替えることも出来る）を重ねて、図4-2-4、図4-2-5にそれぞれ示す。浸漬/ -650mVでの定電位保持の開始（もともとは約-800mV程度）と共にアノード電流が流れるが時間と共に急速に低下して、1mA程度（No.26）、もしくはカソード電流（No.27）が流れる。しかしながら試験開始5h程度で急激にアノード電流が流れ始め、数mA程度の電流振幅を持ちながら徐々に電流値が上昇して約10mAオーダーの定常値に到達している。これまで、顕著な応力腐食割れを示さなかったものはいずれも試験中にカソード電流に転じてしまってアノード電流が流れなかった。従って、アノード電流が流れ続けられる条件でのみ応力腐食割れが発生/進展することが示された。その意味で、 2.5×10^{-6} /sの速いひずみ速度は、この系における応力腐食割れに関して重要な意味を持っている可能性がある。以上の試験マトリックスをまとめて表4-2-8に示す。

(3) 結果のまとめ

Parkinsが実施したSSRT試験による炭酸-重炭酸系の応力腐食割れ評価に準じて、第一段として処分環境で想定される炭酸-重炭酸濃度よりも濃い濃度の環境条件を選定し、定電位SSRT試験を実施した。その結果、90℃、2mol/L [$\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$]、 $E = -650\text{mV vs. SCE}$ で定電位保持をした条件でSCC感受性を有した。試験の結果、1) 典型的な応力腐食割れ形態を示すもの、2) 試験片全体に腐食が横に繋がったような形態のき裂が生起する場合、3) 試験片全体として不働態化していて、その皮膜に割れとおぼしき引張軸に垂直方向の傷が認められ、現段階ではき裂には至っていないがき裂になり得る可能性があるものと認められるもの、および4) 表面の皮膜が等方的でき裂が発生しているとは見られないもの、の大きく分けて4つの形態に分離される。

試験した限りにおいては、割れの程度は1) 型の典型的な応力腐食割れを示した非脱気で 2.5×10^{-6} /sという速いひずみ速度で破断まで引っ張った試験片が一番激しいき裂である。また、2) 型の損傷はむしろ腐食が支配的であって金属の損出量は多いがき裂に鋭さが無く、応力腐食割れとしては感受性が高いとは言い切れない。両者と

も、無数のき裂が発生／合体して進展しているが、より健全な皮膜で局所的にき裂が入って少数のき裂のみが発生／進展した場合の方がき裂の進展性が大きくなる可能性がある。(3)のcaseでき裂が成長した場合)

しかも、本研究で明らかになった最も高い応力腐食割れ感受性を有する条件は、これまでの応力腐食割れにおける知見と若干異にしている。高温における炭酸－重炭酸の平衡、定電位保持試験中における電流の減衰からカソード電流が流れる原因が十分に明らかになっていない。従って、今後更に検討を行い、炭酸－重炭酸系の応力腐食割れのメカニズムを解明することによって、より科学的根拠をもって処分で想定される環境における炭素鋼の応力腐食割れ感受性を評価する必要がある。

5. まとめ

炭素鋼は、炭酸－重炭酸系で $[\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}]$ 濃度の上昇と共に全面腐食－不働態遷移pH; pH_dが低下し、0.001mol/L程度の低濃度で有れば出来なりのpHで全面腐食領域で有るが、それ以上の濃度でもはやpH_dを上回って不働態領域に有る。また、硫酸イオンの存在によって不働態化領域で局部腐食が発生している。

1、2mol/L $[\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}]$ の高濃度炭酸－重炭酸系の-650mV前後の狭い電位域で応力腐食割れ感受性を有する。しかしながら、ここで得られた応力腐食割れ感受性は一般的に応力腐食割れが起こったと評価される試験片表面、もしくは破面に観察される典型的なSCCに比して、割れの程度が小さく解りにくい。今後さらに検討を行なう必要が有る。

<参考文献>

- 1) 例えば小玉俊明, 藤井哲雄: 防食技術, 26, 641 (1973)
- 2) 深谷祐一, 中山 元, 明石正恒: 第43回腐食防食討論会講演集, p.247 (1996)
- 3) M.Pourbaix: "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions"
Pergamon Press, London (1966)
- 4) 小若正倫: "金属の腐食損傷と防食技術" アグネ, (1983)
- 5) R.N.Parkins: "Predictive Approachs to Stress Corrosion Cracking Fracture"
Corrosion Science, 20, 147 (1980)
- 6) 笠原晃明, 佐藤泰作: "ラインパイプ用鋼の応力腐食割れ感受性に及ぼす環境因子の
影響" 鉄と鋼, 69, 1463 (1983)

表2-1-1 炭素鋼の不動態化挙動におよぼす溶液組成、pHの影響

[Cl ⁻] (mol/L)	[SO ₄ ²⁻] (mol/L)	[HCO ₃ ⁻ +CO ₃ ²⁻] (mol/L)					
		0.001	0.01	0.1	0.2	0.5	1.0
無し	無し	◎	◎	◎	◎	◎	◎*
	0.2	○	○	○	◎	○	○
有り	無し	●					
	有り						

◎； 96年度実施（処分想定環境）

●； 文献データなど

○； 必要に応じて実施を検討

*； SSRT試験実施溶液系

表2-2-1 SSRT試験による炭素鋼の応力腐食割れ生起挙動評価マトリックス

SSRT試験*		pH***			
		pH1	pH2	pH3	pH4
電位**	電位1	○	○	○	○
	電位2	○	○	○	○
	電位3	○	○	○	○

試験環境系； 90℃、1.0mol/L[HCO₃⁻+CO₃²⁻]

*； 12条件の中から10条件を選定

**； 文献、および(1)の分極測定により3電位を選定

***； pH_d以上のpH領域で4pHを選定

表4-1-1 アノード分極曲線測定結果

○ < pH_d
 ● = pH_d
 × > pH_d

注) 表中のpH値はすべて初期pH(室温)

[Cl ⁻] (mol/l)	[SO ₄ ²⁻] (mol/l)	[HCO ₃ ⁻ + CO ₃ ²⁻] (mol/l)					
		0.001	0.01	0.1	0.2	0.5	1
無し	無し	8.2○ 9.0○ 9.4● 10.0× 11.1×	8.7×	8.4×	8.3×	8.2×	* 5.0○ * 5.6○ * 5.8○ * 6.1● * 7.1× 8.1× 9.1× 10.0× 11.1×
	0.2	7.6○ 9.0○ 10.0● 11.1×	8.0○ 9.0● 10.1× 11.1×	8.2×	8.1× 9.0× 10.1× 11.1×	8.0×	7.9×

* H₂SO₄によりpH調整

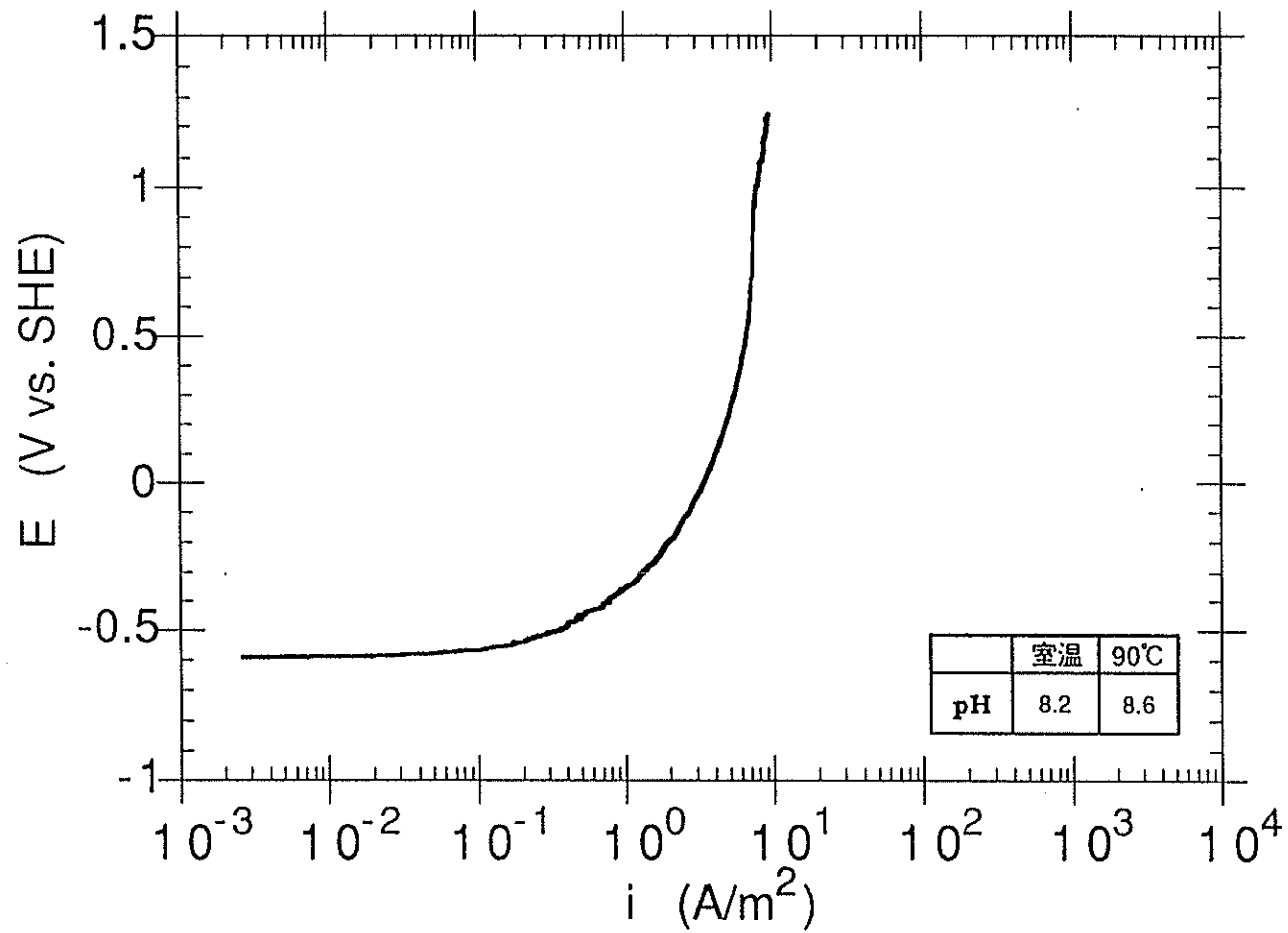


図4-1-1 90°C, 0.001 mol/l[$\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$]溶液中での炭素鋼(SM400B)のアノード分極曲線

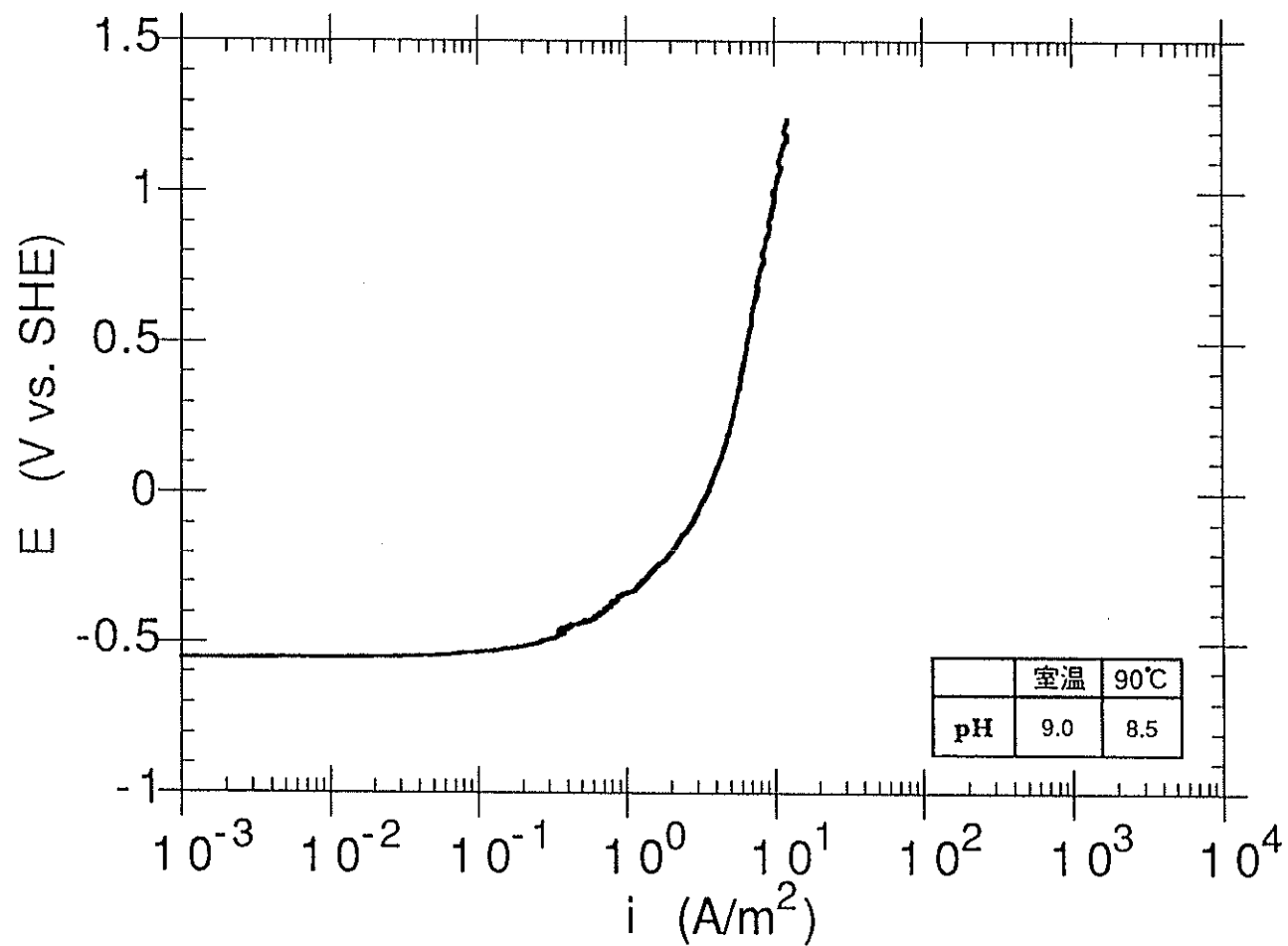


図4-1-2 90°C, 0.001 mol/l[$\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$]溶液中での炭素鋼(SM400B)のアノード分極曲線

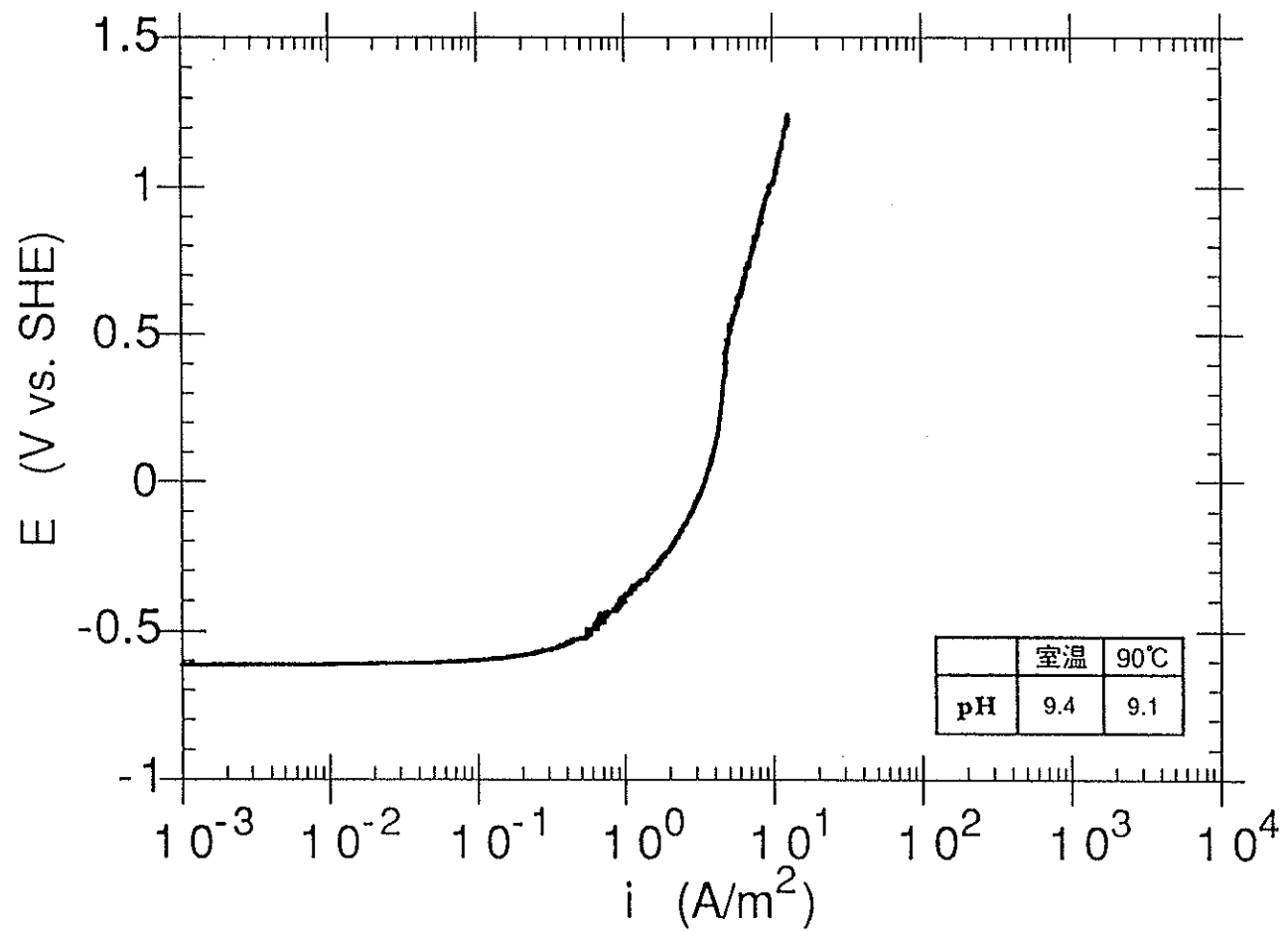


図4-1-3 90°C, 0.001 mol/l[$\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$]溶液中での炭素鋼(SM400B)のアノード分極曲線

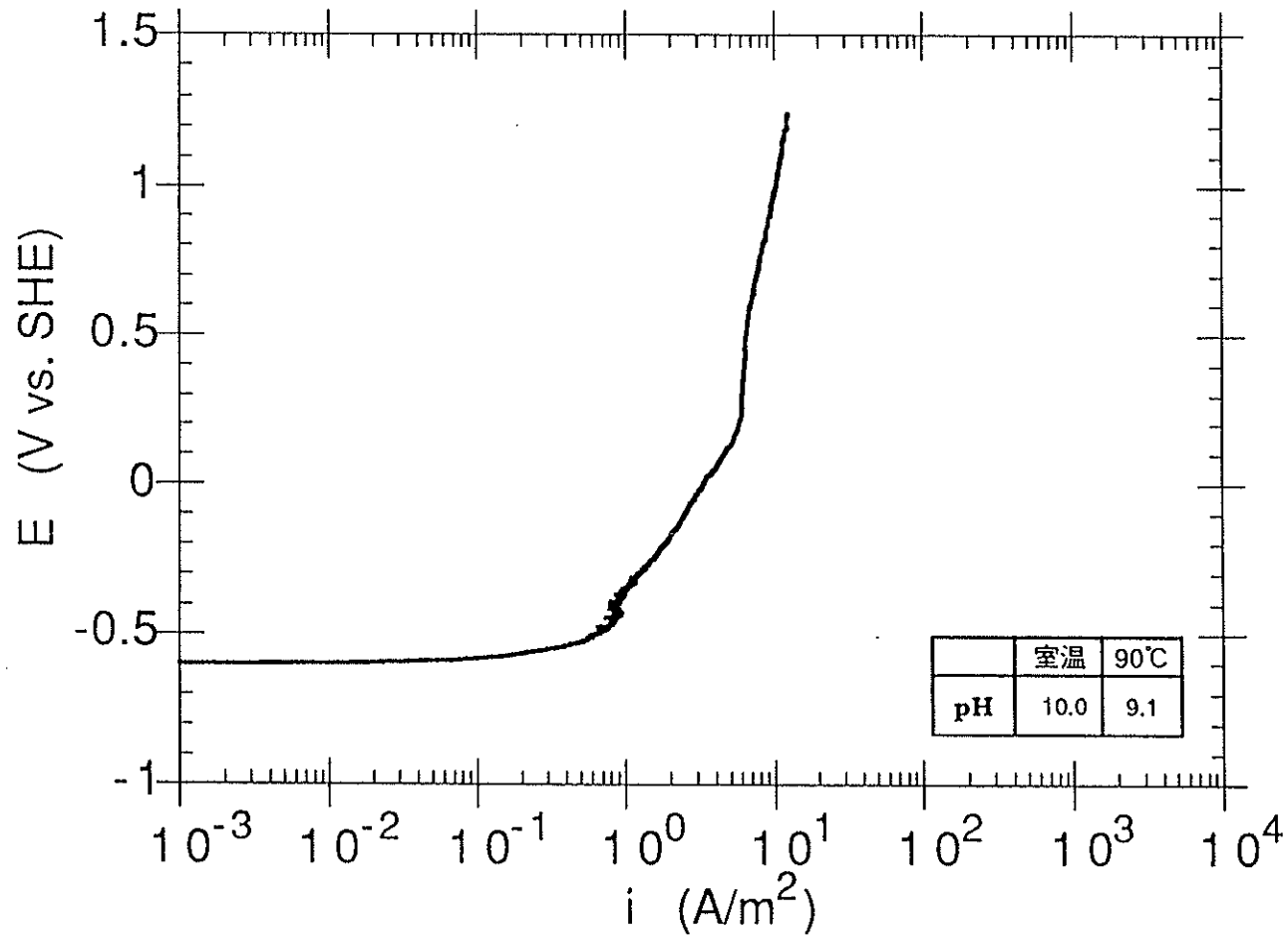


図4-1-4 90°C, 0.001 mol/l[$\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$]溶液中での炭素鋼(SM400B)のアノード分極曲線

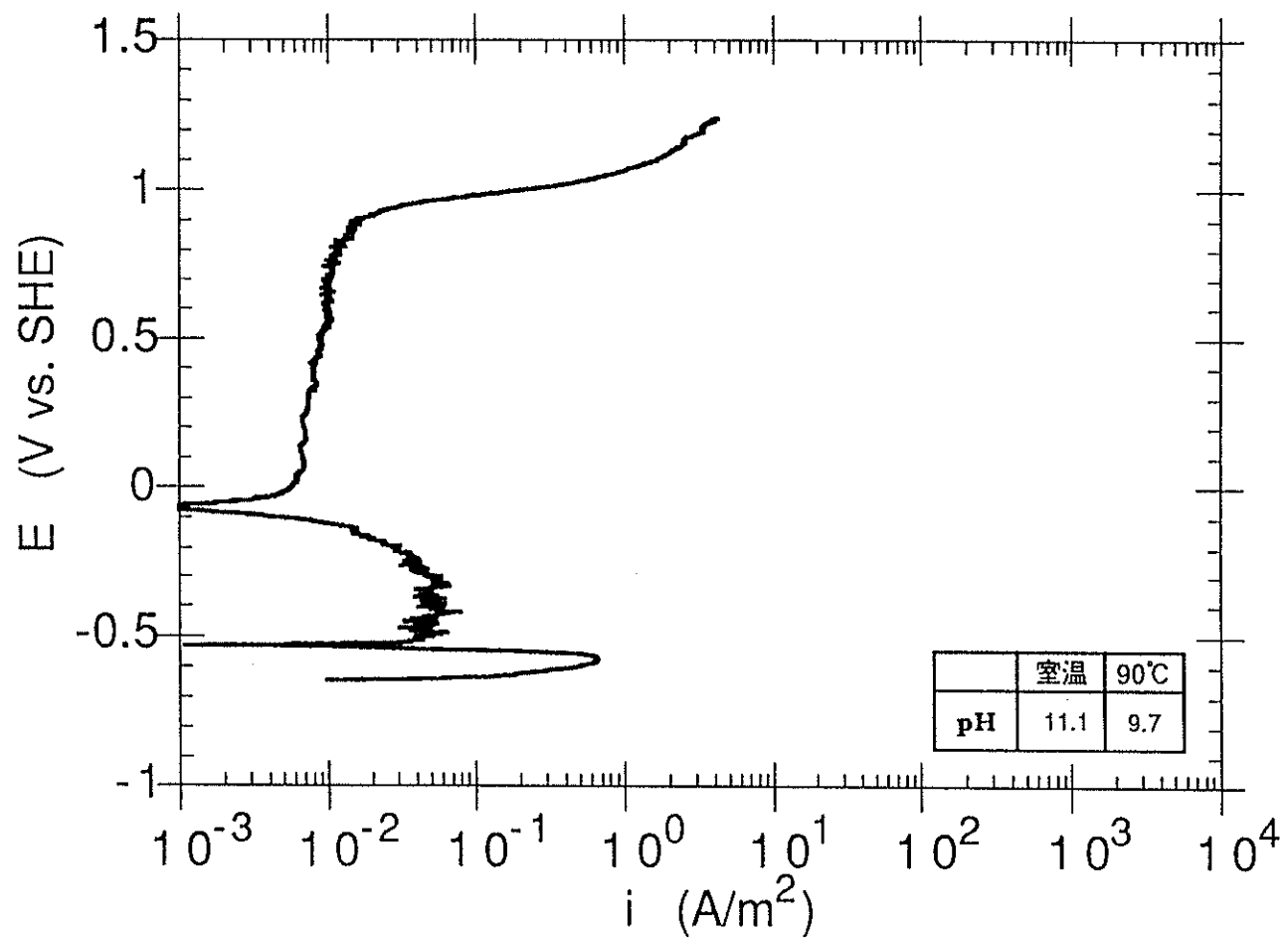


図4-1-5 90°C, 0.001 mol/l[$\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$]溶液中での炭素鋼(SM400B)のアノード分極曲線

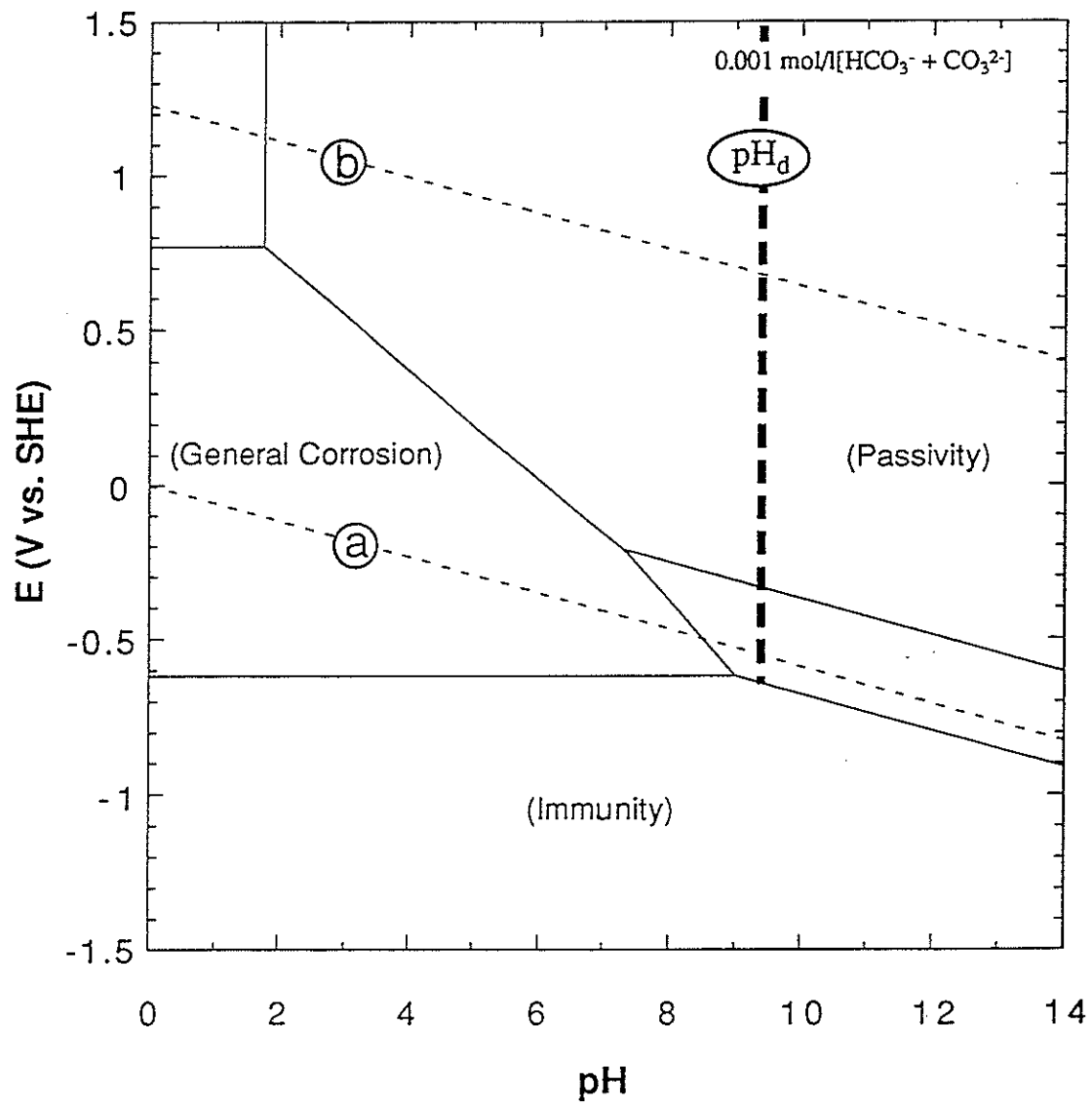


図4-1-6 0.001 mol/L $[\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}]$ 水溶液環境における炭素鋼 (SM400B) の実測腐食領域図

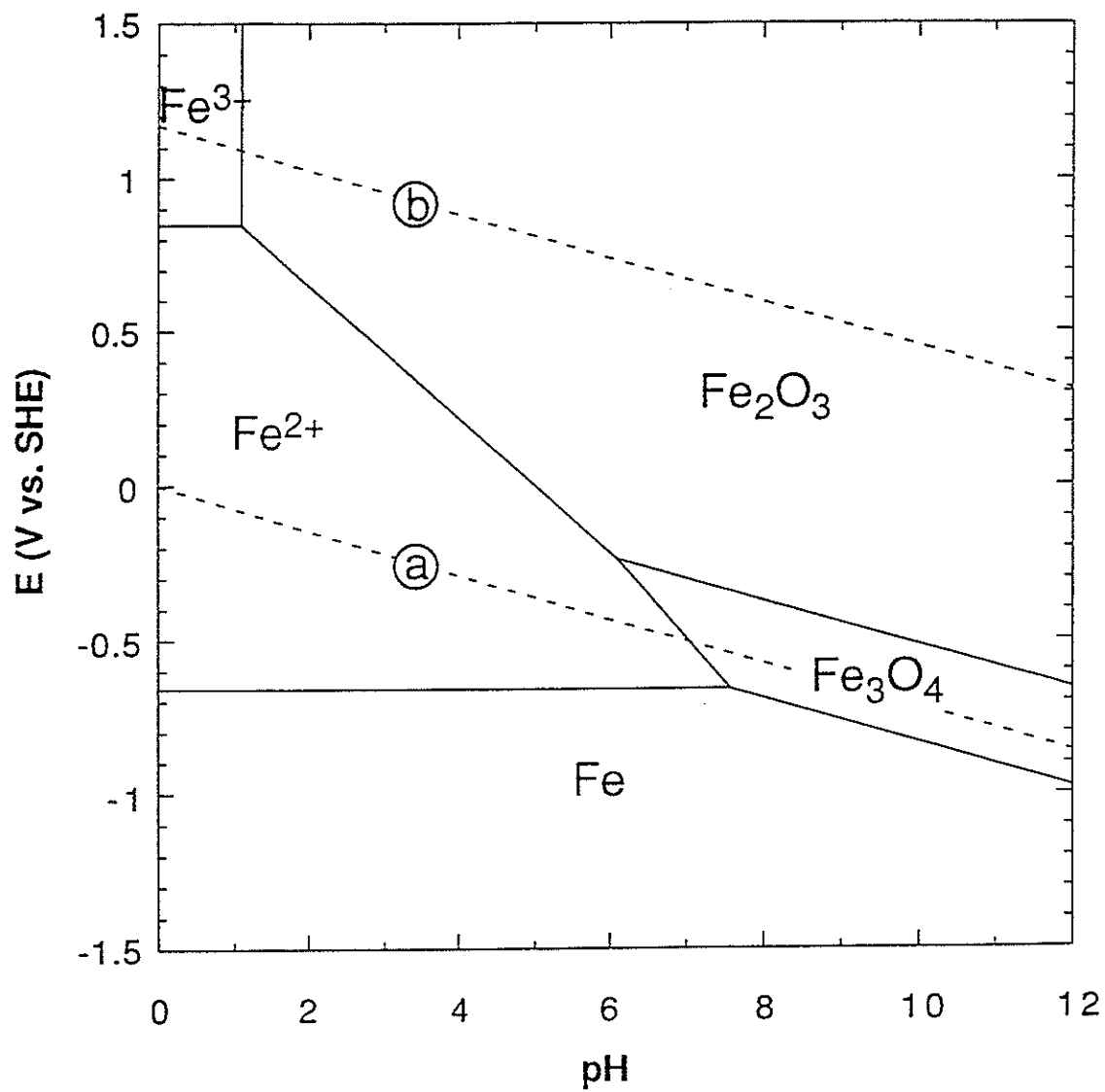


図4-1-7 90°CにおけるFe-H₂O系電位-pH図

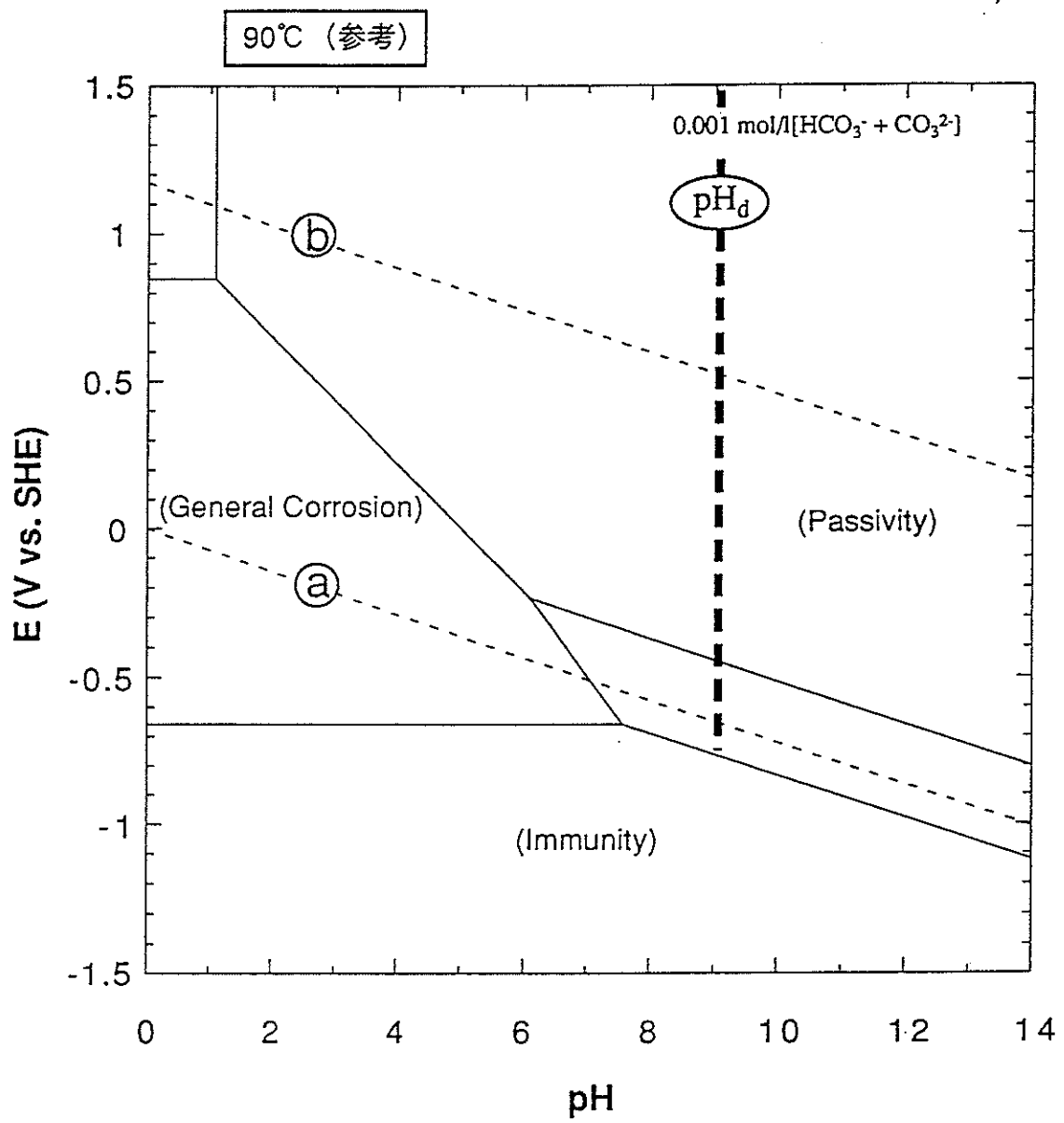


図4-1-8 90°Cの 0.001 mol/L [HCO₃⁻+CO₃²⁻] 水溶液環境における炭素鋼 (SM400B) の実測腐食領域図

表4-2-1 1 mol/L[NaHCO₃+Na₂CO₃]/8.3×10⁻⁸/sでの5%打ち切りSSRT試験

電位	脱気無し	脱気
-600	不働態化しき裂?(1)	
-650	不働態化し表面傷?(2)	不働態化しき裂?(9)
-750	不働態化しき裂無し(5)	

表4-2-2 2 mol/L[NaHCO₃+Na₂CO₃]/2.5×10⁻⁶/sでのSSRT試験

電位	予浸漬	5%打ち切り	破断
-650	無し	不働態化し、き裂?(10)	き裂発生多数(11)
	有り	—	不働態化しき裂(15)

表4-2-3 1 mol/L[NaHCO₃+Na₂CO₃]/2.5×10⁻⁶/sでのSSRT試験

電位	予浸漬無し、破断まで
-650	不働態化しき裂無し(Dimple破面) (12)
-750	き裂多数発生 (14)

表4-2-4 2 mol/L[NaHCO₃+Na₂CO₃]/-650mVの5%打ち切り
SSRT試験のひずみ速度依存性

ひずみ速度	脱気、5%	備考
2.5x10 ⁻⁶ /s	不働態化(10)	破断試験片はき裂多数(11)
8.3x10 ⁻⁷ /s	不働態化しき裂(20,21)	—
8.3x10 ⁻⁸ /s	不働態化(8)	非脱気試験片はき裂(6)

表4-2-5 中間のひずみ速度でのSSRT試験における5%打ち切りと破断まで引張りとの比較

終了条件	結果	備考
5%打切(21)	き裂の兆候が認められた	
破断(23)	個々の応力腐食き裂が認められた	合体には至っていない

表4-2-6 8.3×10⁻⁸/S、5%打ち切り試験における結果の比較

脱気条件	試験結果	備考
脱気せず(6)	孔食が幾つか横方向に連結したような帯状のき裂多数	
脱気(8)	ほぼ完全な不働態皮膜	
脱気追試(24)	局所的に不働態が破られき裂	き裂同士の合体手前

表4-2-7 10-6/Sオーダーのひずみ速度での2 mol、-650mVでの試験結果の比較

試験条件		RUN No.	試験結果	備考
脱気	打切			
○	5%	10	き裂発生せず	不働態皮膜が等方的
○	破断	11	明らかなき裂	孔食が幾つか横方向に連結したような帯状のき裂が無数
○	破断	15	き裂の可能性あり	不働態皮膜の欠陥が横方向に広がる
○	破断	25	明らかなき裂	No.11よりシャープなき裂
×	5%	26	明らかなき裂	殆ど開口していない線状のき裂多数存在し、合体している
×	破断	27	明らかなき裂	破面にもSCCが認められる

表4-2-8 SSRT試験結果のまとめ

ひずみ 速度	1 mol/L [HCO ₃ ⁻ + CO ₃ ²⁻]					2 mol/L [HCO ₃ ⁻ + CO ₃ ²⁻]				
	No.	電位 (mV vs. SCE)	試験方法	脱気	SCC	No.	電位 (mV vs. SCE)	試験方法	脱気	SCC
2.5×10 ⁻⁶ /s	12(1MRun5)	-650	破断	○	×	10(2MRun4)	-650	5%	○	×~(△)
	14(1MRun7)	-750	破断	○	◎	11(2MRun5)	-650	破断	○	◎
						15(2MRun6)	-650	破断	○	○
						25(2MRun16)	-650	破断(8.3E-6)	○	◎◎◎
						26(2MRun17)	-650	5%	せず	◎◎◎
						27(2MRun18)	-650	破断	せず	◎
8.3×10 ⁻⁷ /s						21(2MRun12)	-650	5%	○	△
						23(2MRun14)	-650	破断	○	◎◎◎~◎
8.3×10 ⁻⁸ /s	1(-)	-600	5%	せず	△	6(2MRun2)	-650	5%	せず	◎
	2(-)	-650	5%	せず	×~(△)	8(2MRun3)	-650	5%	○	×
	5(1MRun2)	-750	5%	せず	×~(△)	19(2MRun10)	-450	5%	○	×
	9(1MRun4)	-650	5%	○	△	24(2MRun15)	-650	5%	○	○~◎
						28(3MRun1)	-650	5%(3mol/L)	○	

- ◎◎◎ 明らかなSCC
- ◎ マクロ的なき裂が多数観察される
- 皮膜の一部に引っ張り軸に垂直方向に成長した亀裂らしきものが認められる
- △ ほぼ等方的な結晶に覆われている
- × 割れが全く見られない

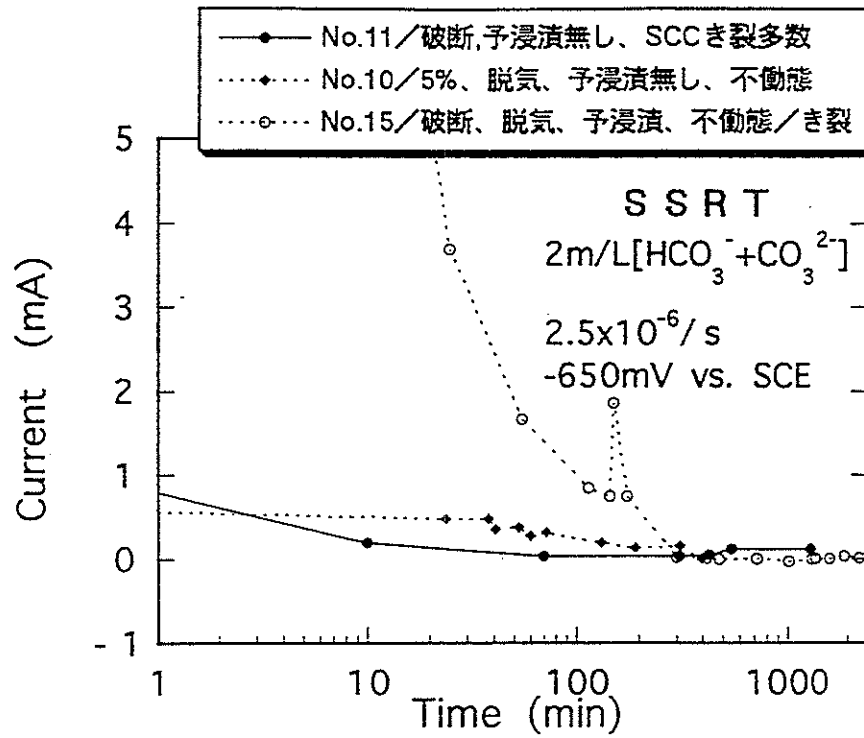


図4-2-1 90℃、2 mol/L [NaHCO₃+Na₂CO₃]環境でのParkinsと
 同じ条件でのSSRT試験における電流-時間関係

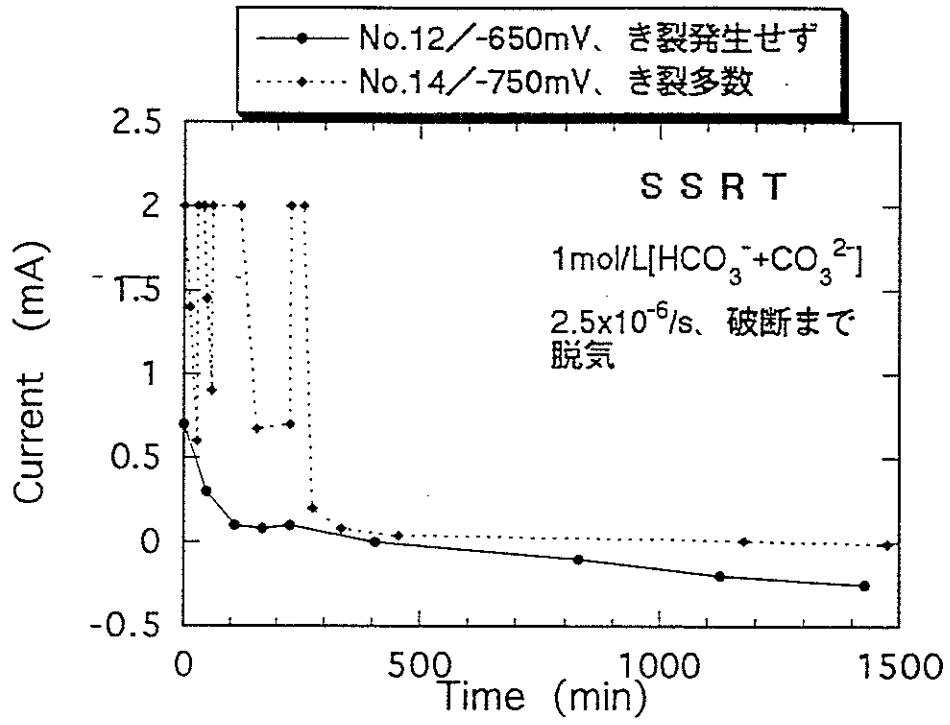


図4-2-2 90℃、1 mol/L[NaHCO₃+Na₂CO₃]環境での
 SSRT試験における電流-時間関係

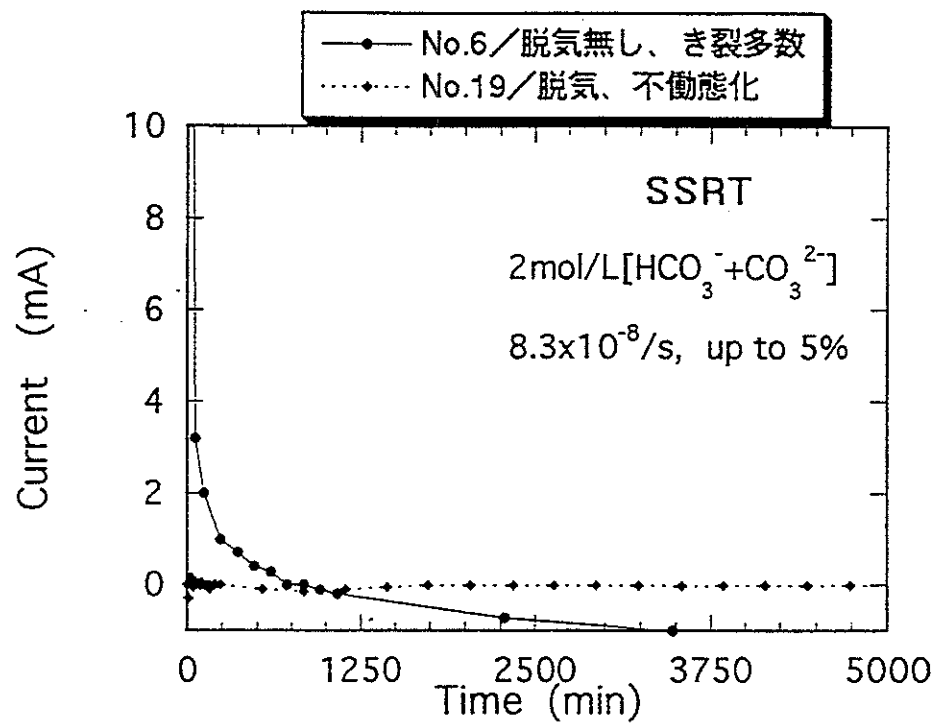


図4-2-3 90℃、2 mol/L [NaHCO₃+Na₂CO₃]環境での
SSRT試験における電流-時間関係 (脱気の影響)

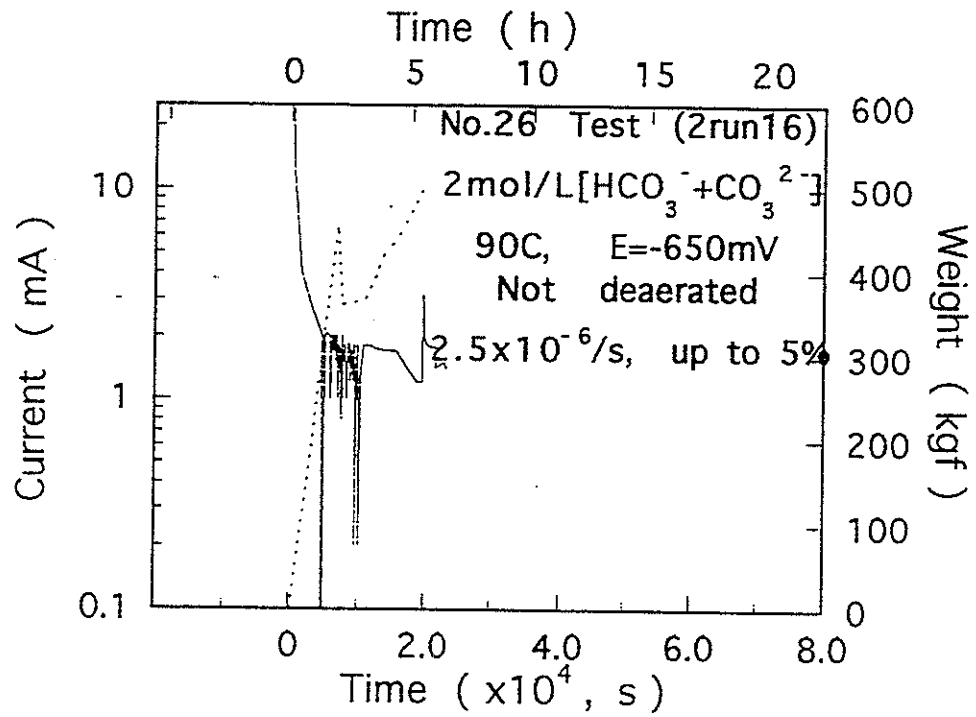


図4-2-4 No.26条件におけるSSRT試験中の電流-時間曲線
および荷重-時間曲線の重ね書き

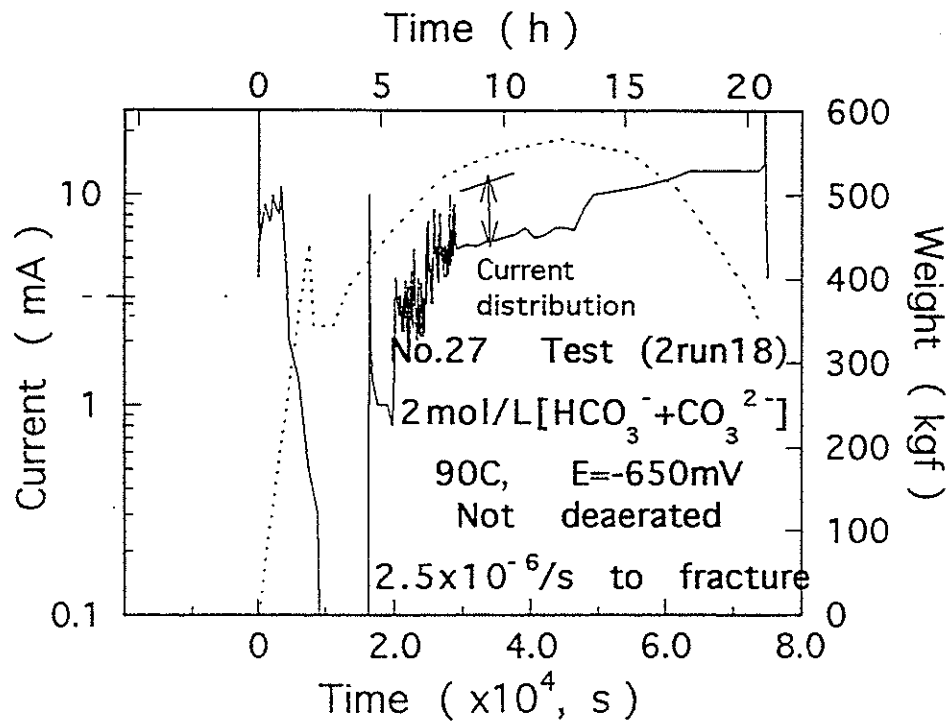


図4-2-5 No.27条件におけるSSRT試験中の電流-時間曲線
および荷重-時間曲線の重ね書き