

低炭素ステンレス鋼表面硬化層の腐食特性に関する研究

根本義之、中野純一、上野文義、近藤啓悦、三輪幸夫、近江正男*、塚田隆

日本原子力研究所 エネルギーシステム研究部 材料試験炉部*

1. 研究目的

原研では、平成 14 年度に BWR 実機ひび割れ部の材料サンプルについて、照射後試験施設で各種材料検査を行い、実機材のひび割れについて詳しく調べる機会を得た。その結果、シュラウド材においてき裂は結晶粒内から発生し、結晶粒界で進展している事が明らかとなった^{1,2)}。これらのき裂の発生にはシュラウド表面の加工層の存在が関係しているものと考えられたが、その詳細についてはまだ明らかになっていない。本研究では、実機炉心シュラウド・サンプル材を含む低炭素ステンレス鋼を対象に応力腐食割れ(SCC)試験および電気化学的腐食試験、原子間力顕微鏡(AFM)観察を行った。電気化学的腐食試験後の加工層部分での表面の凹凸の詳細を AFM によりナノ・レベルで調べることにより、局所的な腐食特性について従来の手法では得られなかった知見を取得し、SCC 発生・進展機構の解明に資することを目的として研究を行った。

2. 実験方法

SUS304L および SUS316L 低炭素ステンレス鋼に実機炉心シュラウド製作時の表面加工を模擬するフライス加工を加え、供試材表面から深さ 100~200 μm 程度の硬化層を導入した。これらの材料の化学組成を Table 1 に示す。加工硬化層の有無による SCC 発生への影響を確認するため、加工硬化層導入材と未加工材について、塩化マグネシウム溶液中³⁾及び塩化カルシウム溶液中での SCC 試験を行った。試験溶液の濃度および試験温度を Table 2 に示す。各鋼材を任意の寸法に切断、各溶液に浸漬し、所定の時間経過後、試験片の任意の場所を切断し、断面の金属組織観察を行った。その他、試験の詳細については「JIS G0576 ステンレス鋼の応力腐食割れ試験方法」に準拠した。

また加工層模擬材およびシュラウド材において電気化学的腐食試験を行った。試験片準備の概要を Fig. 1 に示す。試験片はその加工層断面において腐食試験を行うため、導電線を溶接した後、樹脂に埋め込み、断面を鏡面にまで研磨した。腐食試験に用いた溶液は 1 規定硫酸水溶液に 0.01mol/l のチオシアン酸カリウムを加えた酸性溶液である。腐食試験中は溶液の温度を 30 $^{\circ}\text{C}$ とした。参照電極としては銀・塩化銀電極(Ag/AgCl)を使用した。ポテンショスタットによって-0.6~+1.0V(vs. Ag/AgCl)の範囲で0.1V/minの掃引速度で電位を掃引し、アノード分極曲線の取得を行った。その後、材料の腐食状態の詳細を評価するために、AFM 観察を行った。また、腐食電位と優先腐食の発生場所の関係などについて検討を行うため、活性域の電位(-0.2~0V)および、不動態域の電位(+0.5~+0.7V)の範囲で電位を掃引しながらの腐食試験を行い、腐食試験後の表面状態の AFM 観察を行った。この

観察には、原研大洗研ホットラボのホットセル内に設置された AFM (SII 製 Nanopics2000) を使用した。AFM 観察では粒界やすべり線部分でのナノ・スケールでの腐食挙動に着目し、実機炉心シュラウド表面において、どの部位が SCC 発生箇所となり得たのかについて、詳細な解析を行い議論することとした。

3. 結果

SUS304L および SUS316L の加工層模擬材における 42%塩化マグネシウム試験では、表面硬化層で SCC が発生することが確認された (Fig. 2)。また SUS316L 加工層模擬材断面において電気化学的腐食試験を行い、 $-0.6 \sim +1.0\text{V}$ の電位範囲でのアノード分極曲線を取得した。腐食試験後の試料表面の AFM 観察の結果、腐食が表面硬化層においてより優先的である様子が観察され、特にすべり線と考えられる箇所での優先的な腐食が観察された (Fig. 3)。また炉心シュラウド材断面の表面硬化層近傍での同様の腐食試験においても、腐食が表面硬化層において優先的である様子が観察され、特にすべり線と考えられる箇所での優先的な腐食が観察された。腐食挙動の電位依存性について検討するため、活性域の $-0.2 \sim 0\text{V}$ および、不動態域の中でも過不動態域よりの $+0.5 \sim +0.7\text{V}$ の電位の範囲で、 $0.1\text{V}/\text{min}$ で電位を掃引させ腐食試験を行った。その結果、不動態域($+0.5 \sim +0.7\text{V}$)では表面硬化層においても母層部分においても特に優先的な腐食等が見られなかったのに対し、活性域($-0.2 \sim 0\text{V}$)の電位範囲での腐食試験においては、表面硬化層におけるすべり線近傍での特徴的な腐食が観察された (Fig. 4)。また粒界部分が粒内に比較して腐食されずに板状に残っている部分も一部に観察された。

以上の結果から、炉心シュラウドに使用された SUS316L 低炭素ステンレス鋼では、表面硬化層において粒界より粒内のすべり線部分での腐食が優先的であり、それが粒内からの SCC 発生の一因となった可能性が考えられた。

謝辞

本研究はBWR電力7社委託による(社)腐食防食協会の「高温純水における低炭素ステンレス鋼のSCCメカニズム研究」の一環として実施されたものである。また、実機サンプルをご提供頂いた東京電力(株)に感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 東京電力(株), 福島第二原子力発電所3号機シュラウド下部リングのひびについて, 2001年8月.
- 2) 日本原子力研究所, 福島第二原子力発電所3号機シュラウドサンプル(2F3-H6a)に関する調査報告書(受託研究), JAERI-Tech 2004-044 (2004).
- 3) 小若正倫:“金属の腐食損傷と防食技術”, p.325,(1983).

Table 1 Chemical composition of the materials (mass%)

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Co
SUS304L	0.009	0.58	0.85	0.020	0.001	9.78	18.43	–	0.05
SUS316L	0.008	0.43	0.83	0.023	0.001	12.55	17.54	2.11	0.02
Shroud sample	0.017	0.5	0.88	0.024	0.003	12.46	16.48	2.18	–

Table 2 SCC testing parameters

Solutions	Concentrations (%)	Temperatures	Testing times length (h)				
			6	9	48	98	168
Magnesium-chloride	42	>100°C	○	○	–	○	–
	25	>100°C	–	–	–	○	○
Calcium-chloride	40	80°C	–	–	–	○	○
	30	80°C	–	–	○	–	–

* ○ : After test observation proceeded, – : Observation has not been proceeded

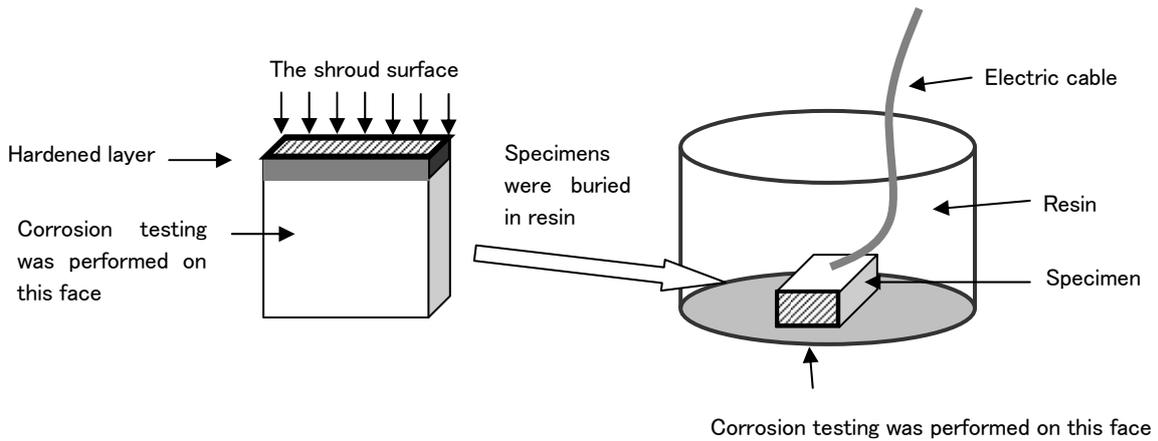


Fig.1 Illustration of the specimen preparations

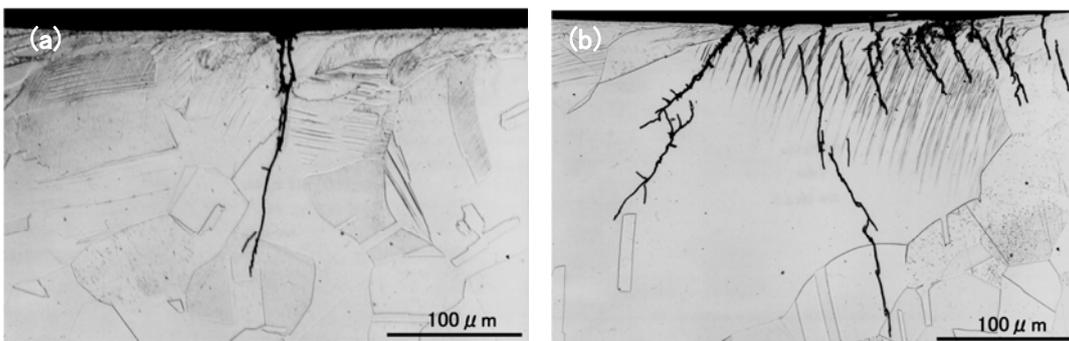


Fig.2 Optical micrographs of the specimens tested in 42% Magnesium-chloride for 6 hours.

(a) SUS304L, (b) SUS316L

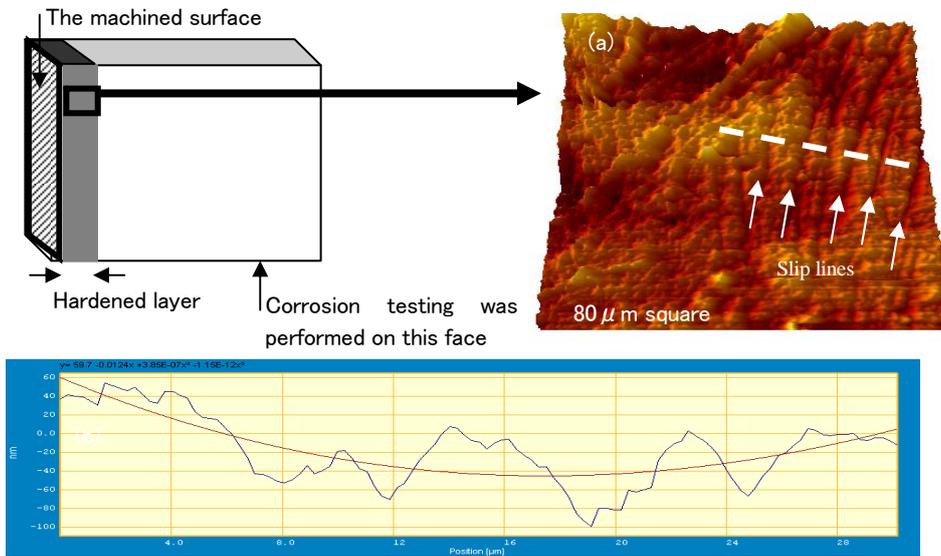


Fig. 3 (a) Results of AFM observation after electro-chemical corrosion testing on the SUS316L specimen which had been carried out surface machining. (b) The height distribution along the line drawn in the fig.3(a).

3 specimens were taken for corrosion test

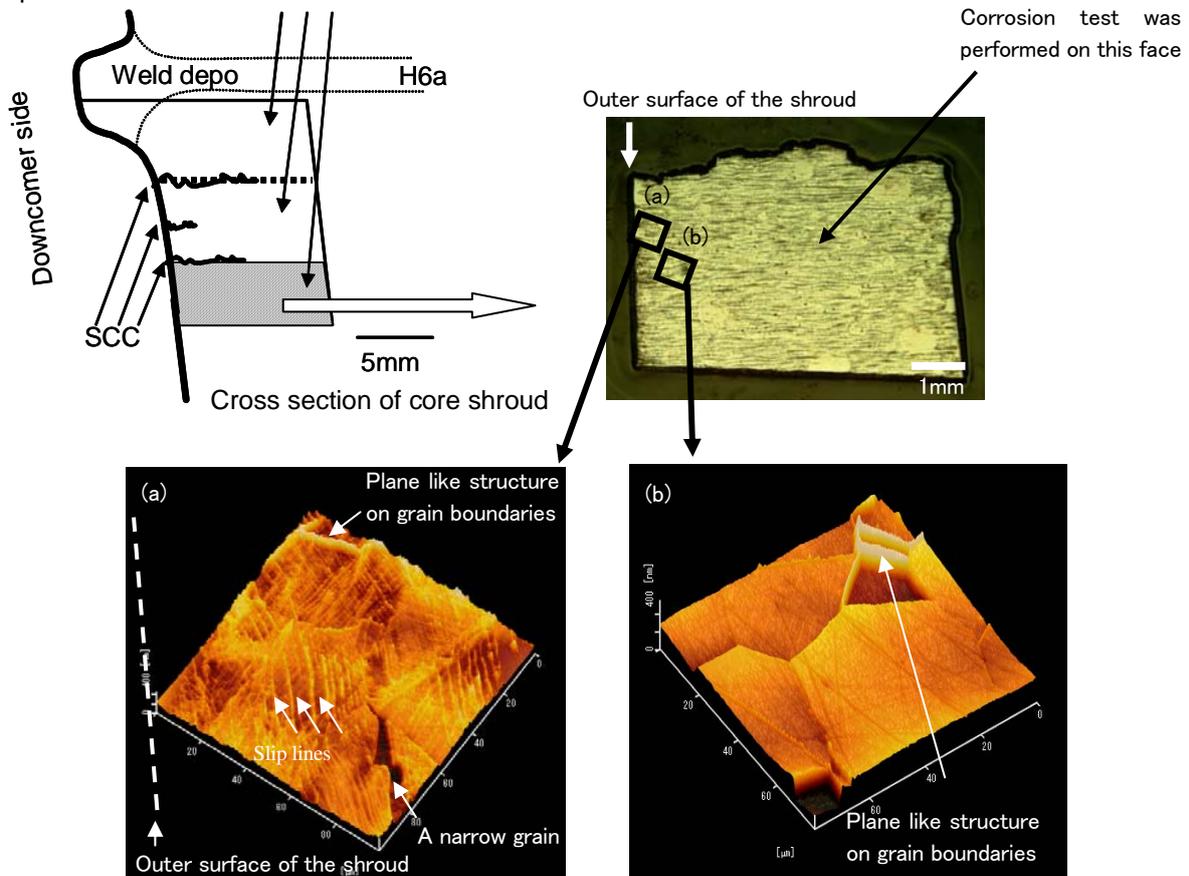


Fig. 4 AFM topography observed after corrosion test on the cross sectional area of the shroud specimen. (a) Hardened layer near the surface. (b) Matrix layer.