

令和 5 年 6 月 12 日現在

機関番号：82110

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05390

研究課題名(和文)高温水クレビス環境におけるステンレス鋼の腐食局在化学動に及ぼす合金元素の影響解明

研究課題名(英文)Effect of alloying elements on localized corrosion of stainless steel in a simulated crevice environment in high temperature water.

研究代表者

相馬 康孝 (Soma, Yasutaka)

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 原子力科学研究所 原子力基礎工学研究センター・研究職

研究者番号：90832402

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、高温高圧水中におけるステンレス鋼のすき間内で形成される腐食性環境をバルクスケールで再現した環境(クレビス模擬環境)において、各種Fe基合金の腐食の局在化現象に及ぼす合金元素の影響を調べた。この結果、288 KにおけるpH約3.1のクレビス模擬環境においては、Fe-xCr-20Ni (x=16.4, 19.8, 22.9, 24.3, 25.9 wt.%)のうち、x=16.4で粒界腐食が発生したが、それ以上のCr濃度では粒界腐食が抑制されることが分かった。また、Fe-16.5Cr-20Ni-yMo (y=3.0, 6.0 wt.%)ではMo濃度にかかわらず、粒界腐食が確認された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、高温高圧水中におけるFe-Cr-Ni合金の応力腐食割れ(SCC)の進展には、き裂内部で形成される腐食性環境(クレビス環境)によってもたらされる粒界局部腐食が関連すると考え、同環境をバルクで模擬し、腐食挙動に及ぼす合金組成(Cr及びMo)の影響を調べたものである。本研究で明らかとした合金中のCrが粒界局部腐食を抑制する傾向は、同元素がSCCの進展に及ぼす傾向(既往研究)と一致している。この結果は、き裂進展とクレビス環境における局部腐食の関連性を示唆するものであり、SCCのメカニズムの一端を明らかとするとともに、今後の耐SCC合金の開発などで社会的意義があると考えられる。

研究成果の概要(英文)：In this study, the effects of alloying elements on the localized corrosion of various Fe-based alloys were investigated in a simulated corrosive environment formed in the crevice of stainless steel in high-temperature and high-pressure water (crevice environment). The results showed that in the simulated crevice environment with a pH at 561K of about 3.1, intergranular corrosion occurred at x = 16.4 among Fe-xCr-20Ni (x = 16.4, 19.8, 22.9, 24.3, and 25.9 wt.%), while with the higher Cr concentration (19.8) the intergranular corrosion was suppressed. Intergranular corrosion was also observed for Fe-16.5Cr-20Ni-yMo (y= 3.0, 6.0 wt.%) regardless of Mo concentration.

研究分野：原子力材料、腐食科学

キーワード：沸騰水型軽水炉 応力腐食割れ ステンレス鋼 局部腐食 すき間腐食 電気化学

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

軽水炉環境に代表される 300 近傍の高温高压水中においては、高純度の水質であっても、ステンレス鋼が応力腐食割れ (SCC) 感受性を示す。この現象のメカニズムの解明は、軽水炉のみならず、あらゆる圧力容器の安全上極めて重要である。高温水 SCC の本質は、き裂内部における酸化 (腐食) の局在化にあるとされる<sup>1)</sup>一方、なぜ局在化が起きるのかは不明であった。き裂内部の腐食環境は、「クレビス環境」として知られ、き裂外部より腐食性が高いことが従来から指摘されているが、研究代表者は最近、腐食性が従来予測より更に高いことを実測によって明らかにすることに成功した<sup>2,3)</sup>。そこで本研究では、判明した「真のクレビス環境」を、各種電気化学測定が可能となるマクロスケールにて再現し、ステンレス鋼系合金の腐食の局在化学挙動を調べると共に、それを抑制する合金組成 (特に Cr 及び Mo の効果) を明らかとする。続いて、耐腐食局在化合金の耐 SCC 性を評価することにより、腐食局在化と SCC との関連性を明らかとし、SCC メカニズムの本質は、「クレビス環境を原因とした腐食の局在化」にあることを、その対策とセットで示す。この試みが成功した場合、波及効果は、高温高压水中においてステンレス鋼を使用する分野に広く及ぶことが期待される。

### 2. 研究の目的

クレビス環境におけるステンレス鋼の腐食挙動が不明な現状を受け、本研究の第一の目的は、マクロスケールで再現したクレビス模擬環境において、ステンレス鋼系合金の腐食挙動を調べることとした。第二の目的として、当該クレビス環境において、腐食の局在化を防ぐことができる合金組成を Cr 及び Mo に着目して調べることとした。これにより明らかとした、腐食の局在化が起きない合金は、推定されるメカニズム (図 1) から、耐 SCC 性に優れていると考えられる。そこで、第三の目的として、耐腐食局在化性と耐 SCC 性 (既存データ) を比較・評価し、その関連性を明らかとする。特に、従来その原理が曖昧であった Mo の効果を、耐腐食局在化性の観点から分析する。耐腐食性と耐 SCC 性の関連が明確であれば、SCC メカニズムの解明となり、科学的に正しい SCC 対策や、メカニズムに基づいた新規材料の開発が可能となり、その波及効果は、軽水炉のみならず、高温高压水中においてステンレス鋼系合金を使用する分野に広く及ぶことが期待される。

### 3. 研究の方法

#### (1) 試験片

表 1 に製作した試験片の化学組成を示す。Fe-Cr-Ni 合金のうち、Cr 濃度を变化させた 5 鋼種、及び Mo 濃度を变化させた 2 鋼種をそれぞれ制作した。前者は以後、x=16.4、19.8、22.5、24.3、及び 25.9 と呼称し、後者は y=3.0、及び 6.0 と呼称する。各種合金素材は高純度スパッタリングターゲット製造用装置を用い、原料を真空高周波溶解後、熱間鍛造、及び熱間圧延 (圧延率 >50%) した。製作した合金は試験片形状 (約 12×w 12×t 2 mm) に加工後、試験面をコロイダルシリカにより研磨し、各種腐食、電気化学試験に供した。

#### (2) クレビス模擬環境

表 2 にクレビス模擬環境の詳細を示す。クレビス模擬環境としては、I と II の 2 水準とした (以下、模擬環境 I 及び II と呼称)。いずれの模擬環境も、温度 288、圧力 8 MPa、Cl<sup>-</sup>濃度約  $2.8 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  ([Cl<sup>-</sup>]<sub>bulk</sub>=10 ppb) のバルク水中浸漬したステンレス鋼すき間内において実測されたすき間内溶液導電率 ( $\sigma_{\text{crev}288}$ ) を再現するように、HCl と NaCl を混合させ、更にすき間内の酸素枯渇状況を模擬するため、H<sub>2</sub>濃度を 10 ppb とするように Ar-H<sub>2</sub>混合ガスをバブリングし

表 1 試験片の化学組成

	C	Si	Co	Cu	V	Ni	Cr	Mo	Fe
x=16.4	<0.001	ND	ND	ND	0.001	19.8	16.4	-	Bal.
x=19.8	<0.001	ND	ND	ND	0.001	19.7	19.8	-	Bal.
x=22.9	0.001	ND	ND	ND	0.001	19.8	22.9	-	Bal.
x=24.3	<0.001	ND	ND	ND	0.001	19.8	24.3	-	Bal.
x=25.9	<0.001	ND	ND	ND	0.001	19.7	25.9	-	Bal.
y=3.0	<0.001	ND	ND	ND	ND	19.9	16.5	3.0	Bal.
y=6.0	0.001	ND	ND	ND	ND	19.7	16.4	6.0	Bal.

表 2 クレビス模擬環境の詳細

Condition	$\sigma_{\text{crev288}} / \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	pH <sub>288</sub>	[Cl <sup>-</sup> ] / mol·kg <sup>-1</sup>
I	380	4.41	5×10 <sup>-4</sup>
II	1600	3.13	1.85×10 <sup>-3</sup>

た溶液である。模擬環境 I は外界溶存酸素濃度 [O<sub>2</sub>]<sub>bulk</sub> が 300 ppb 近傍で形成され、すき間内に局部腐食が発生しない場合としては最大の  $\sigma_{\text{crev288}} = 380 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  に対応する<sup>3)</sup>。模擬環境 II は、[O<sub>2</sub>]<sub>bulk</sub> = 30 ppm における楔形すき間の最狭隘部で形成され、粒界型局部腐食が発生する領域で測定された  $\sigma_{\text{crev288}} = 1600 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  に対応する<sup>2)</sup>。各溶液の 288 中における pH 値 (pH<sub>288</sub>) の算出には熱力学計算ソフト (OLI studio) を用いた。

### (3) 高温水腐食試験

腐食試験にはオートクレーブ (SUS310 製、内容量 0.39 dm<sup>3</sup>) を装備した高温水循環装置を用いた。水質は(2)に示した環境が達成されるように、水質調整タンクに適当な混合比の NaCl と HCl の混合溶液を導電率制御により自動添加した。流速は 15 dm<sup>3</sup>·h<sup>-1</sup> とし、288、8 MPa まで昇温を行った。浸漬腐食試験片は PTFE 樹脂でオートクレーブと絶縁し、約 50 h 浸漬した。電気化学試験としてはアノード分極曲線の測定を行った。試験片は PTFE 樹脂製治具に固定し、裏面に PTFE 被覆した SUS316L リード線をスポット溶接した。対極には試験片と同じ鋼材を、参照電極には圧力平衡型外部照合電極 (Ag/AgCl, 0.1M KCl) をそれぞれ使用し、電位は 288 における水素電極 (SHE) 基準に換算した。昇温開始から約 50 h 経過したのち、10 mV·min<sup>-1</sup> の速度で自然電位から -50mV 低い電位から貴側に分極した。

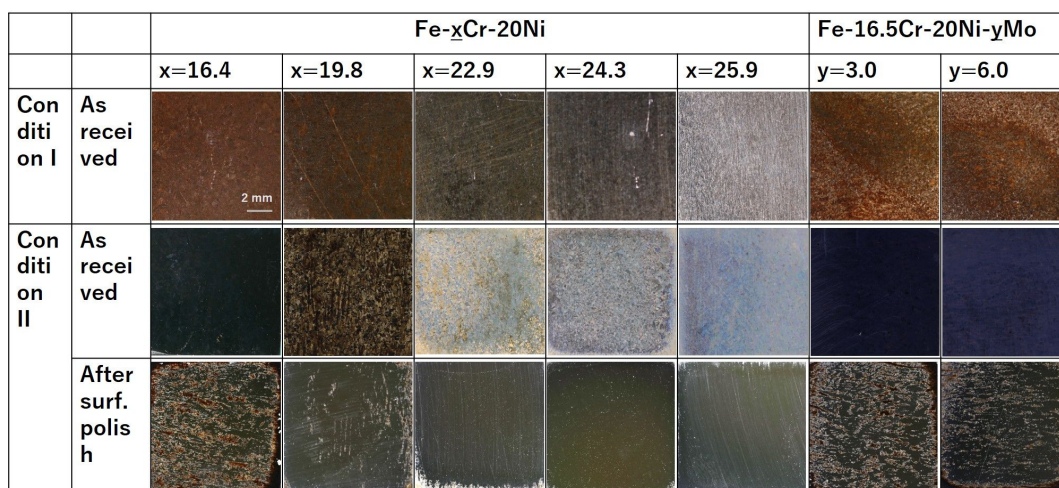


図 1 クレビス模擬環境 I 及び II (288、脱気酸性環境) に 50 h 浸漬後の各種 Fe-Cr-Ni-Mo 合金の外観写真

## 4. 研究成果

### (1) クレビス模擬環境における腐食挙動

図 1 に模擬環境 I、及び II における腐食試験後の試験片の外観写真を示す。模擬環境 I ではいずれの試験片の酸化皮膜が生成し褐色に変色しているが、Cr 濃度の上昇と共に皮膜は薄くなり、特に x=25.9 では金属光沢が見られた。一方、Mo が変色度合いに及ぼす影響は顕著ではなかった。また、模擬環境 I ではすべての試験片で局部的な腐食は見られなかった。一方、模擬環境 II では、試験後そのままの状態 (As-received) で模擬環境 I と比較すると全体的に色調が暗くなり、厚い表面皮膜が生成していることが分かった。そこで表面皮膜を研磨により除去 (ダイヤモンドペースト、粒子径 3 μm、研磨時間約 30 s) したところ、図 1 の最下段に示すように、x>22.9 以上では金属光沢が見られたが、それ以外では比較的深い腐食による浸食が見られた。図 2 に表面皮膜除去後の x=16.4、19.8、y=3.0、及び 6.0 の光学顕微鏡による拡大像を示す。x=16.4 においては、結晶粒内と共に粒界に局部的な腐食が起きていることが分かった。一方、

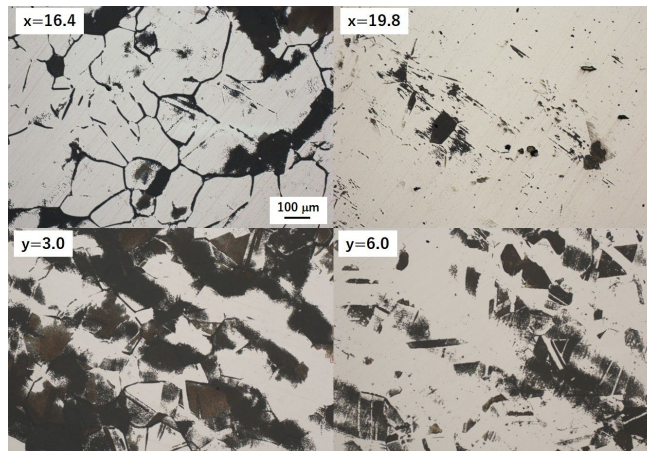


図2 腐食試験後の表面酸化皮膜を研磨除去した後の光学顕微鏡像

x=19.8 では粒内に軽微な腐食が見られるが、粒界腐食は見られなかった。y=3.0、及び 6.0 でも x=16.4 と類似した粒界の腐食が見られたが、その程度は特に y=6.0 において比較的軽微であった。

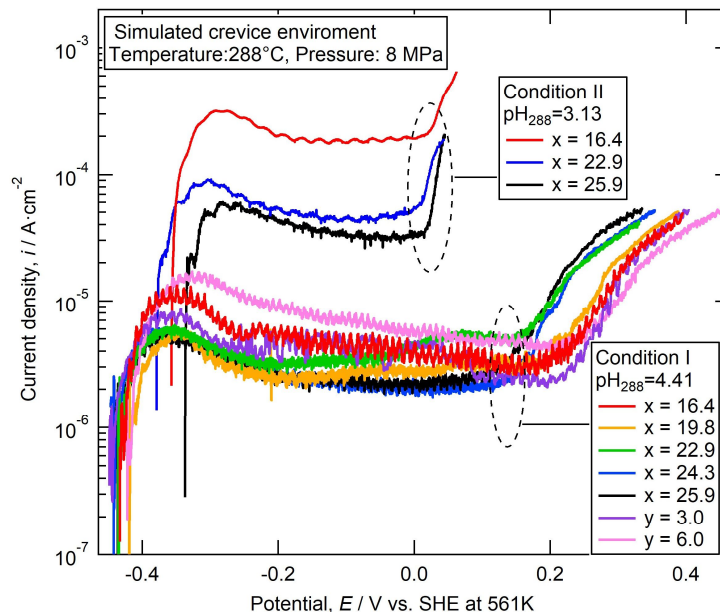


図3 クレビス模擬環境 I 及び II における各種合金のアノード分極曲線 (288 °C、8 MPa、DH10 ppb 酸性環境)

図3に模擬環境 I、及び II における各種試験片のアノード分極曲線を示す。模擬環境 I においては合金組成が分極曲線に与える影響は比較的小さく、いずれも-0.34 V 近傍に小規模な電流ピークを示したのちに、高電位側では不動態に類似した電流の低い領域が現れ、0.15 V 以上では Cr の過不動態溶解とみられる電流値の増加が測定された。-0.34 V 近傍のピーク及び不動態域における電流値は Cr 濃度の上昇によりやや減少、過不動態溶解電流は Cr 濃度の上昇により増大する傾向がそれぞれ見られた。模擬環境 II では模擬環境 I と比較して電流値が大きく上昇し、x=16.4 では-0.26 V において  $300 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  を超えるピークを示し、-0.16 ~ 0 V では電流値がやや減少するものの、 $190 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  前後の高い電流値を示した。Cr 濃度の上昇と共に電流値は大きく減少し、x=22.9 及び 25.9 の-0.1 近傍における電流値はそれぞれ 45、及び  $32 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  であった。なお、模擬環境 II におけるこれ以上の分極曲線測定は試験装置自体の腐食損耗により実施できなかった。

#### (2) 合金元素の効果、及び本研究と既往の SCC 試験との比較

既往の Fe-xCr-20Ni に対する SCC 発生試験においては、x=22.9 以上で発生が抑制されることが示されている<sup>4)</sup>。本研究においても、x=22.9 以上でクレビス模擬環境 II における局部腐食発

生が抑制される結果となっており、Cr 濃度の上昇による耐食性改善効果は類似している。Mo は、SCC き裂深さを増加させると報告されている<sup>5)</sup>が、クレビス模擬環境における耐食性に対しては、悪化させるまではないが少なくとも改善効果は顕著ではないと判定される。このように、特に Cr の効果においては、耐 SCC 性とクレビス模擬環境における耐食性の改善傾向がよく一致したことから、本研究の背景に示した酸性度の高いクレビス環境における結晶粒界の局部腐食が SCC の進展における重要な過程であることを示唆している。

### (3) 本研究の今後の展開など

図 2 に示した粒界型の局部腐食は、クレビス試験片内部、並びに実機 SCC き裂内部で見られたものと類似している。このことは、表 2 の模擬環境 II は SCC 内部の腐食環境を再現可能であることが確認されたとともに、316L ステンレス鋼相当の Cr 濃度では、288 における pH が 3 以上と常温と比較すると酸性度の低い領域で局部腐食感受性を示すことが分かった。今後は、Cr が粒界腐食を抑制する原理や、クレビス模擬環境における応力重畳時の破壊挙動など、より SCC の本質に迫るメカニズム解明に挑戦したい。

### <参考文献>

- 1) 高経年化対策強化基盤整備事業 応力腐食割れ検討会 SCC メカニズム解明ロードマップ策定検討タスクフォース 成果報告書 (2011) .
- 2) 相馬康孝, 小松篤史, 上野文義, 材料と環境, 67, 381 (2018).
- 3) Y.Soma, A. Komatsu, and C. Kato, Corrosion, 78, 503, (2022).
- 4) 神崎学, 竹田貴代子, 正木康浩, 工藤赳夫, 材料と環境, 64, 8 (2015) .
- 5) 榊原洋平: 第 53 回材料と環境討論会講演予稿集, D209, 447 (2006) .

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 相馬康孝、加藤千明
2. 発表標題 高温水クレビス模擬環境におけるFe-Cr-Ni合金の電気化学的性質
3. 学会等名 腐食防食学会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------