

# 高温水中におけるオーステナイト系合金の高応力下酸化-2 表面硬化層の影響評価

Oxidation Behavior of Austenitic Alloys under High Stress Condition in High Temperature Water  
-Effect of Surface Hardened Layer-

東北大学      竹田 陽一   Yoichi TAKEDA      Member  
                 佐藤 崇之   Takayuki SATO  
                 庄子 哲雄   Tetsuo SHOJI      Member  
                 大地 昭生   Akio OHJI

Surface oxide behavior on alloys in high temperature plays an important role in the stress corrosion cracking (SCC) mechanism according to plausible existing SCC models. In this investigation, roughness analysis of oxide/alloy interface on stainless steels after exposure in oxygenated high purity water under high stress conditions. A special emphasis was placed on how the oxidation penetration localized and went through the surface hardened layer. It was pronounced that SCC initiation on hardened layer due to it helped to form much thicker oxide and localized oxidation penetration.

**Keywords:** Stress Corrosion Cracking, Oxide Film, Boiling Water Reactor, Stainless Steel

## 1. 緒言

原子力発電プラントにおいては応力腐食割れ(Stress Corrosion Cracking ;SCC)の発生が稼働率低下の一因となっている。このため、プラント健全性維持の観点から基礎的な酸化則や元素移動等の動力学に立脚した SCC 機構の理論的な構築が求められている。これまでの研究の成果より提案されている SCC 発生・進展モデルでは応力ならびに材料/環境界面における酸化が強く影響している。しかし、従来の実験的手法の多くは酸化皮膜の特性ならびに組成のみに着目したものが多く、応力が酸化挙動に及ぼす影響を加味した研究は少ない。また、過去の SCC 事例で割れの発生部位であった Cr 欠乏層や表面硬化層における酸化は SCC 発生の前兆的な挙動を示す可能性が高く、その加速酸化機構が解明されれば非破壊検査の分野において大きく貢献することが期待される。

本研究では、材料表面の酸化挙動が SCC 感受性に大きく影響を及ぼすと考え、オーステナイト系ステンレス鋼を供試材とし、高応力負荷条件に適する切欠き丸棒形状の試験片を用いた定応力下酸化試験を酸素富化高温純水中で行う。そして、各条件下における表面酸化に及ぼす応力ならびに表面硬化層の影響を調べる。

## 2. 供試材および実験方法

供試材として 316L ステンレス鋼 (以下、316L) および 304 ステンレス鋼に対して 620°C、27 時間の熱鋭敏化処理を施した鋭敏化 304 ステンレス鋼 (以下、304) を用いた。これらの化学組成を Table 1 に示す。本試験で適用した荷重ならびに表面仕上げ条件を Table 2 に示す。

Table 1 Chemical compositions of materials (wt %)

|      | C     | Si   | Mn   | P     | Ni   | Cr   | Mo   |
|------|-------|------|------|-------|------|------|------|
| 316L | 0.012 | 0.69 | 1.39 | 0.013 | 13.9 | 16.4 | 2.18 |
| 304  | 0.06  | 0.41 | 0.88 | 0.03  | 8.3  | 18.3 | -    |

Table 2 The conditions of tensile load and surface finishing

| number | Tensile load (kg) | Surface finishing of notch part |
|--------|-------------------|---------------------------------|
| a      | 30                | polished                        |
| b      | 26                | polished                        |
| c      | 30                | As lathed                       |

試験片形状は Fig. 1 に示す切欠き丸棒試験片とし、旋盤による製作後、試験片 a および b は 1 μm のアルミナ粒子を用いて硬化層除去のために切欠き底部を研磨した。試験片は Fig. 2 に示す定応力負荷治具によって荷重を大気中でそれぞれ負荷後、循環型オートク



また旋削仕上げの条件では酸化が  $1\mu\text{m}$  以上に渡り、入りこんで進行している部位が観察された。これらの酸化の侵入部位は  $5\mu\text{m}$  から  $50\mu\text{m}$  程度の間隔で分布していた。また、この侵入の形態として、(1)開口して内部に酸化、(2)幅が  $100\text{nm}$  程度の線状で侵入、(3)1 と 2 の複合の 3 つのケースに区分することが可能であった。Fig.6 に上述のケース(3)における形態の一例として鋭敏化 304 鋼の旋削仕上げ平滑部から得られた部位を示す。き裂開口部周辺において観察される酸化皮膜は周囲と同等かもしくはそれ以上の大きさで存在している。Fig.6(3)の反射イオン像より、表面硬化層と推定される層内でのみ入りこんだ酸化が存在していることが分かった。以上より、表面硬化層がとりわけ酸化感受性および割れ感受性を高める要因であることが推察される。これらの入りこんだ酸化部位と粒界との位置対応を調べる必要がある。加えて、透過型電子顕微鏡等により近傍の元素移動について詳細に評価する必要がある。

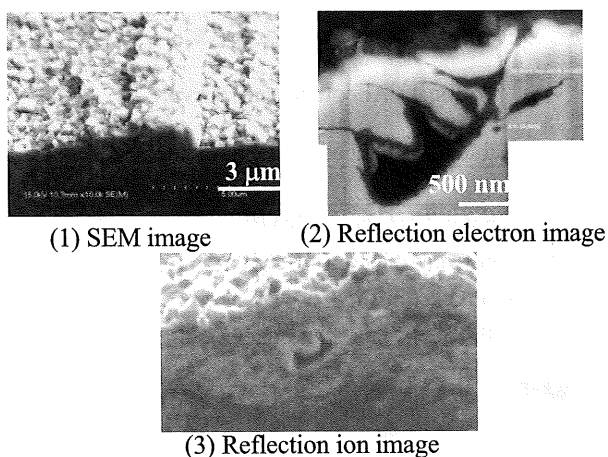


Fig.6 The crack of flat part of 304 specimen

### 3. 2 酸化皮膜／合金界面曲線の解析

試験片断面における皮膜／合金界面位置を Fig.7 に示す。断面を観察した反射電子像を結合することで得た Fig.7 (1)図において、皮膜／合金界面を平面座標の二値計測で幅約  $100\text{nm}$  間隔でプロットして得た界面曲線が Fig.7 (2)である。さらに 3 次の近似曲線を用いて界面曲線のうねりを除去したものが Fig.7(3)である。界面曲線は滑らかではなく、粗さをもって存在することが分かる。得られた他条件の界面についても同様な処理を行い、Fig.8 から Fig.10 に示す。

研磨で表面硬化層を取り除いた試験片(Fig.7 および Fig.9)では界面位置の振れ幅が小さいのに対し、硬化層を有する試験片(Fig. 8 および Fig.10)では界面位置が場

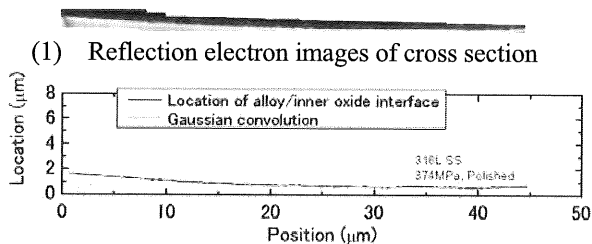
所ごとに大きく異なっている。旋削加工により酸化前表面が元々荒さを持っていることもあるが、うねりの除去後の界面からは数百  $\text{nm}$  単位で局所的に入りこんでおり、またそれらは鋭い形状を示していることが読み取れる。このことから、硬化層の存在しない合金表面においては一様に保護性の良好な皮膜が形成されており、その一方で硬化層上に形成される酸化皮膜においては場所毎の酸化速度が異なることが想定される。特に結晶粒径よりも小さな寸法範囲で存在する材料的な因子により比較的內方酸化を生じやすい箇所が存在しうることが推定できる。

各界面曲線から得られたアボット曲線を Fig.11 に示す。いずれの曲線においても接触面積が 20%から 80%まで直線的に急増しており、継続的にこの位置(プラト一部分)に存在する界面が多数を占めていることを示している。旋削仕上げ条件の試験片では  $X=100$  近傍での傾きの絶対値が大きく、合金内側に入り込んだ酸化部が鋭く成長していることが伺える。

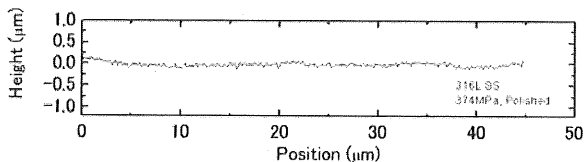
各界面曲線から求めた突出谷部深さ( $Rvk$ )を Table 3 に示す。突出谷部深さは、界面分布の大部分を占めるプラト一部分に従い全位置が分布すると仮定した場合に、その分布から外れる入り込み部の深さおよびその分布の程度を示す値である。この結果から旋削仕上げ条件や鋭敏化 304 鋼では顕著に入り込んだ酸化が進行していることが分かる。一方で、304 鋼平滑部においては SEM 観察では入り込んだ酸化箇所が多数観察されたにも関わらず  $Rvk$  は小さい値を示した。これはうねりを完全に除去できていないことが原因として考えられる。

酸化皮膜／合金界面位置分布の数値化により、旋削仕上げの試験片において合金側への不均質な酸化進行が認められた。機械加工により生じた表面硬化層は粒が微細化することが知られており、結晶粒界密度が比較的大きいことが知られている。このことから、硬化層においては粒界を経路とした拡散が生じやすいことや粒界近傍におけるひずみの集中箇所増加等の要因によって局所的な酸化速度増加が見込まれる。一方で、加古らによって行われた結晶粒径に着目した高温純水中定ひずみ試験においては、結晶粒径が大きいほど SCC 感受性が高くなるという結果を得ており、粒界密度が小さいほどひずみが粒界に集中しやすいため SCC が生じやすくなると考察している[1]。しかしながら、Wang らによって行われた高応力下酸化試験ではひず

みの集中によって生じたと考えられるすべり変形部において局所酸化やき裂発生を確認していない[2]。今回の試験においては粒界位置の特定は行っていないが、硬化層を有する試験片での合金側への不均質な酸化進行位置と粒界位置との対応が得られれば、割れの前駆過程としての酸化局在化の役割をさらに明確にすることが可能であると思われる。今後は試験時間をパラメータとした試験を実施し、局所的な内方酸化の発生・進行の時間依存性を調査する予定である。また、界面粗さ評価手法におけるうねり除去も課題として捉えている。



(2) Interface curve between oxide film and alloy



(3) Interface curve after removing wave undulation  
Fig.7 Interface between oxide film and alloy of 316L notch part (374MPa, Polished)

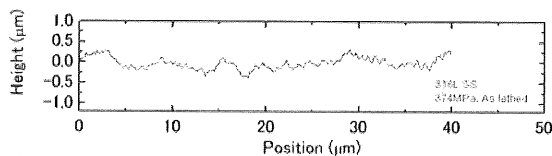


Fig.8 Interface curve between oxide film and alloy of 316L notch part after removing wave undulation (374MPa, As lathed)

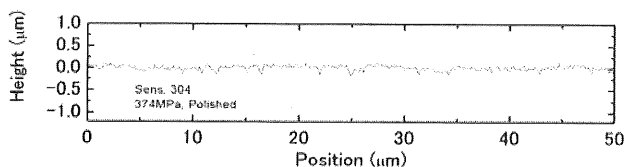


Fig.9 Interface curve between oxide film and alloy of 304 notch part after removing wave undulation (374MPa, Polished)

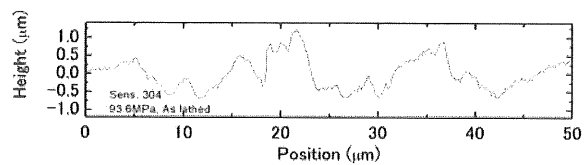


Fig.10 Interface curve between oxide film and alloy of 304 flat part after removing wave undulation (93.6MPa, Polished)

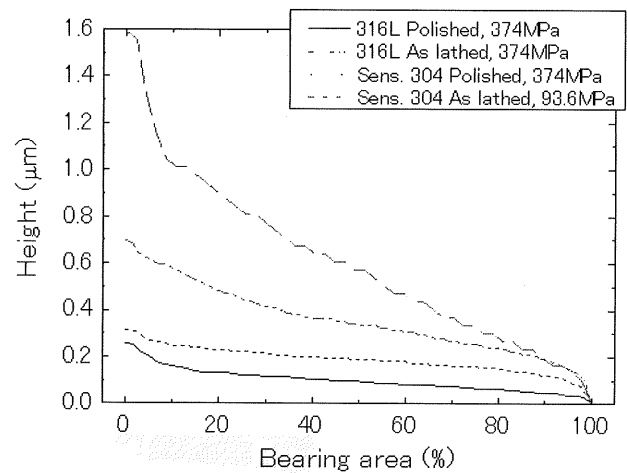


Fig.11 Abbott bearing curve

Table 3 Reduced valley height (Rvk)

|                                   | Rvk (nm) |
|-----------------------------------|----------|
| 316L a, notch (Polished, 374MPa)  | 23.70    |
| 316L c, notch (As lathed, 374MPa) | 93.81    |
| 304 a, notch (Polished, 374MPa)   | 63.95    |
| 304 a, flat (As lathed, 93.6MPa)  | 48.16    |

### 3. 結言

- 1) 316L ステンレス鋼においてより高い応力もしくは表面硬化層を有する条件で酸化皮膜が厚く成長することが認められた。
- 2) 鋭敏化304 ステンレス鋼において表面硬化層と思われる範囲内で入りくんだ形態の酸化が認められた。
- 3) 皮膜/合金界面曲線に対して粗さ解析を行うことで硬化層を有する条件や鋭敏化材では顕著に内方酸化が進行していることを定量的に示した。

### 謝辞

本報告は経済産業省 原子力安全保安院 高経年化対策強化基盤整備事業（経年劣化事象の解明等）の成果の一部を含む。

### 参考文献

- [1] 加古謙司ら, 電力中央研究所報告, (2008), Q07020
- [2] S. Wang, et. al., Corrosion 62, 8(2006): p.651