

論文の内容の要旨

論文題目 不動態金属のすきま腐食、応力腐食割れ発生条件の検討

氏名 中山 元

1. はじめに

不動態金属のすきま腐食、応力腐食割れ (SCC) 生起条件、および SCC 発生寿命予測モデルの開発を目的として

- 1) 低合金チタンの中性塩化物環境系の腐食すきま生起臨界条件
- 2) 炭素鋼のアルカリ環境における腐食すきま生起臨界条件
- 3) 鋭敏化ステンレス鋼の中性塩化物環境における SCC 生起臨界条件
- 4) 鋭敏化ステンレス鋼の中性塩化物環境における SCC 発生寿命予測モデル
- 5) 炭素鋼の高温高圧水環境における SCC 感受性評価
- 6) Ni 基合金の高温高圧水環境における SCC 感受性評価

について、各々の検討を行なった。

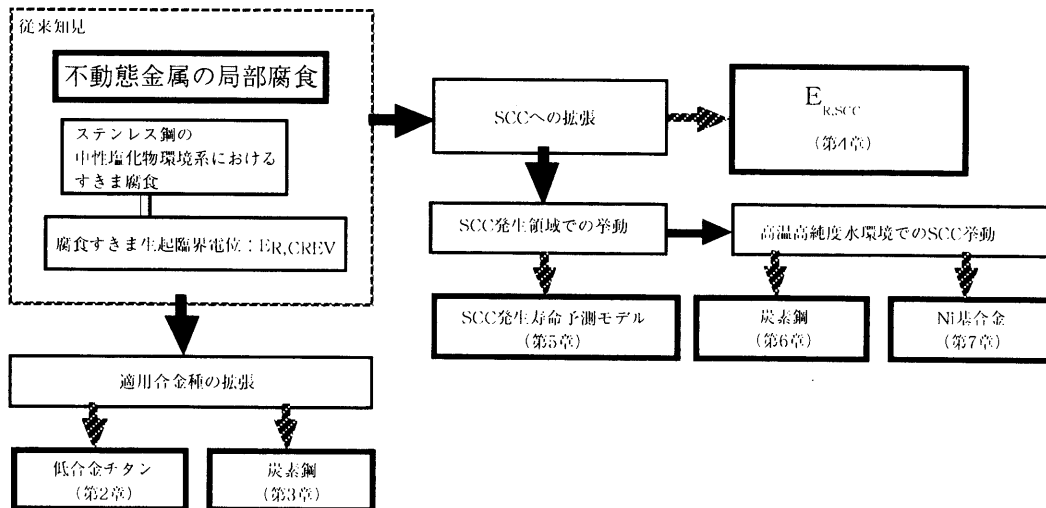


図1 本論文の構成と、各章の関係

2. 自然水環境における低合金チタンおよび炭素鋼のすきま腐食 (第2章、第3章)

高レベル放射性廃棄物(HLW)地層処分用オーバーパック (処分容器) 候補材料の選定を念頭にpH、温度、塩化物濃度などをパラメーターとして選定し、不動態化する条件、および孔食、すきま腐食の発生条件を求めた。図1に低合金チタンの腐食領域図、図2に炭素鋼の腐食領域図を、表1に成果をまとめて示す。

表1 自然水中における低合金チタン、炭素鋼の不動態/すきま腐食挙動とHLW処分環境の比較

	HLW 処分環境	低合金チタン	炭素鋼
pH	◎ 中性-弱アルカリ性 深地層地下水	◎ 自然水の範囲で $E_{K(Ti,V)}$ はpHに依存しない	◎ pH_{it} は0.4以上のアルカリ環境で不動態化 不動態溶解或て孔食、すきま腐食を起こす
炭酸・重炭酸濃度	1mM/L [HCO ₃ ⁻]程度	-	◎ 濃縮して高濃縮になれば pH_{it} 低下
ベントナイト	緩衝材として存在	-	◎ 孔食、すきま腐食発生領域を広げる
塩化物濃度	◎ 10ppm~3.5% (海水)	◎ $E_{K(Ti,V)}$ は塩化物濃度に大きく依存 Ti-Gr.1の下限限界塩化物濃度低い	◎ pH_{it} 上昇
温度	◎ 100~55℃	◎ $E_{K(Ti,V)}$ は温度腐蝕に大きく依存 Ti-Gr.1は60℃以上ですきま腐食感受性を示す	◎ pH_{it} 低下
合金種	-	◎ $E_{K(Ti,V)}$ は合金種に大きく依存 Pdの添加によってすきま腐食を起さない領域が拡大できる	-
HLW 処分への適用	-	◎ Ti-Gr.1はHLW環境ですきま腐食感受性を示す Ti-Gr.17(Ti-0.06Pd)はすきま腐食感受性を示さない(相違材料)	△ 炭素鋼はHLW環境で不動態化する可能性がある(処分位置水の質による) 不動態溶解或てすきま腐食感受性を示す 処分環境で不動態化が前提される限りは、オーバーバック材料として推奨しない

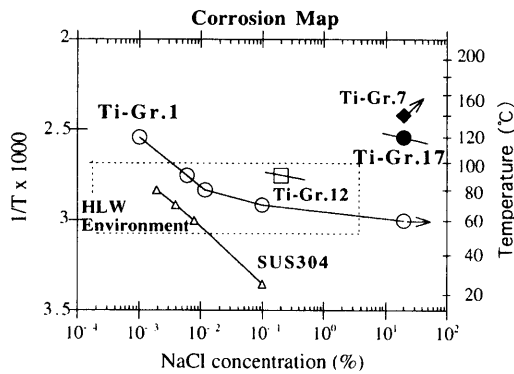


図2 低合金チタンの腐食領域図 (温度-塩化物濃度)

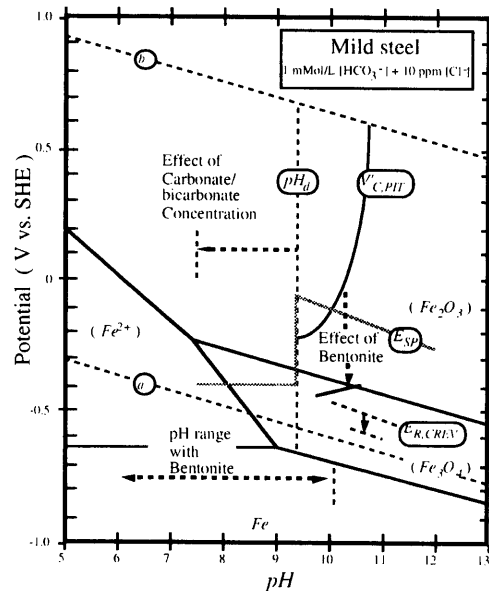


図3 炭素鋼の腐食領域図 (実測電位-pH 図)

3. ステンレス鋼の中性塩化物環境における SCC 生起臨界、および寿命予測 (第4章、第5章)

溶接による鋭敏化 (溶接入熱による粒界のCr 欠乏層の生成)、溶接残留応力、および塩化物の存在によって起きる SCC の生起臨界条件を、進展しつつあるき裂が再不動態化する電位 E_{RSCC} として求めた。 E_{RSCC} は図4に示すように鋭敏化度Raが大きくなるにつれて低下し、腐食すきま再不動態化電位 $E_{K(Ti,V)}$ に比べて約100mV低い。SCC 発生寿命はばらつく。図5に示す様に同一条件の定荷重試験によって求めた破断寿命を指数分布モデルで

整理し、SCC 発生寿命下限値 (最短寿命) a を求めた。SCC 発生寿命の各種加速因子をパラメータとして、 a との関係式をあてはめ、寿命予測係数(Life-Prediction Model Index, LPMI)を得た。

$$LPMI = f_{(Crevice)} \cdot f_{(Potential)} \cdot f_{(Applied\ Stress)} \cdot f_{(Chloride\ concentration)} \cdot f_{(Degree\ of\ sensitization)} \cdot f_{(Temperature)}$$

$$= [fc \cdot (E - E_{RSCC})]^{-1} \cdot (S_T/S_y - 0.5)^2 \cdot ([Cl])^{0.5} \cdot Ra^{4.1} \cdot \exp(6.8 \times 10^{-2} T) \quad (1)$$

LPMI を用いて、既知の寿命分布 (実線) から予測した別の条件での寿命分布 (点線) と、検証試験結果 (○) を図6に示すように、検証のため実施した2本の定荷重試験の破断寿命は予測した範囲に収まっている。

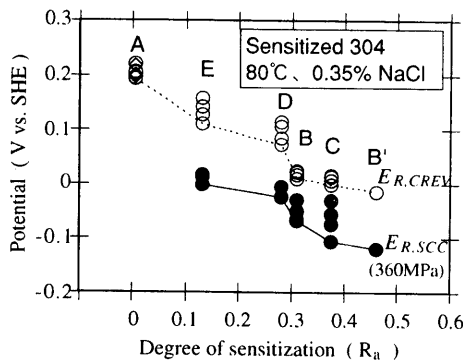


図5 E_{RSCC} の鋭敏化度依存性、および E_{RCREV} との比較

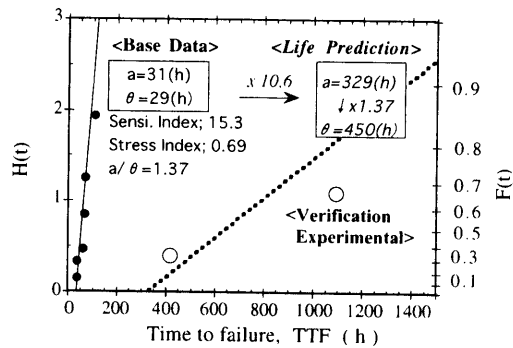


図6 SCC 発生寿命の指数分布モデルによる整理、および、寿命予測モデルによる予測と検証

4. 高温高純度水環境における炭素鋼、およびNi 合金の SCC 感受性評価 (第6章、第7章)

沸騰水型原子炉 (BWR) は、ステンレス鋼、炭素鋼、Ni 合金などで構成されている。ステンレス鋼に比べて知見の少ない炭素鋼、およびNi 合金の、それぞれの使用部材の環境条件における SCC 感受性を評価した。

図7に隅肉溶接部を模擬した炭素鋼の SCC 領域図 (材料の硬さ Hv 試験温度関係) を、図8にNi 基溶接金属の SCC 感受性の電位 (溶存酸素濃度で制御) 依存性を、表2に成果のまとめを示す。

表2 高温高純度水環境における炭素鋼、およびNi 合金の SCC 感受性

		実機での位置付け	炭素鋼	Ni 合金Alloy600&82
供試材	母材	溶接曝露部HA2	*1	・SA (固溶) +600°C/24h でSCC感受性が高い
	肉盛溶接	肉盛溶接部	*1	・W (溶接) +615°C/1h+450°C/200h でSCC感受性が高い
	継手溶接	溶接継手	*1	*1
	単ビード	すみ肉溶接	・Hv>400でIGSCC	*2
温度 (試験温度)	定常運転; 288°C 熱交換器; 288°C~150°C	・190°C前後で脆い割れ多数発生 ・288°C前後で鋭い割れ多数発生 ・250°C以下でIGSCC ・高温ほど柔らかくても (低Hv) TGSCC 感受性を示す	(288°C一定)	
電位/DO	定常運転; 0.2ppmDO程度 (~-0.2V程度)	(8ppm/+0.2Vの加速条件)	・+0V以上では表面から直接き裂が発生し、SCC感受性が高い ・電位低下と共にSCC感受性が低下し、SCC発生下限電位は-0.6V ・-0.4V前後ではピット底から応力腐食き裂が発生する ・HWC (水素注入運転) によっても、SCC感受性を完全に無くすることは出来ない、SCC感受性は著しく低下する)	

*1; 実機に存在する重要な問題であるが、本論文の対象外、 *2; 原則として、実機に存在しない。(鉛筆対象外)

IGSCC; 粒界応力腐食割れ, TGSCC; 粒内応力腐食割れ

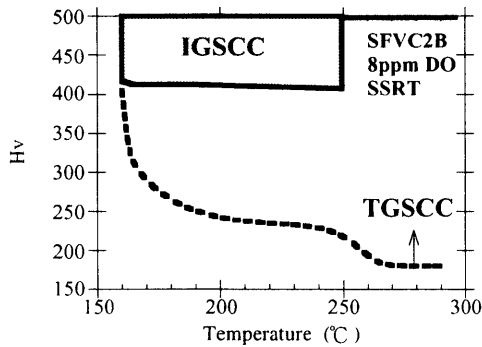


図6 単ビード試験片のSCC感受性の試験温度、および、溶接入熱による硬さ依存性 (IGSCC; 粒界SCC, TGSCC; 粒内SCC)

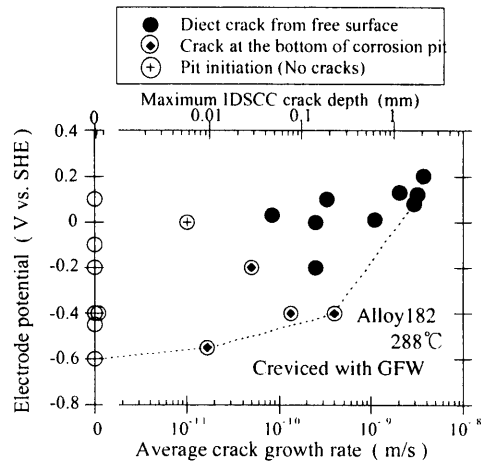


図7 Ni基溶接金属のSCC感受性におよぼす電位(環境の酸化・還元性)依存性

5. まとめ

不動態金属のすきま腐食、応力腐食割れ発生条件を体系的に整理した。本論文のまとめを表3に示す。

表3 本論文における成果のまとめ

	学問的な成果	実機への適用性、および、今後の課題
2章	低合金チタンのすきま腐食発生境界条件 ・ E_{KCHV} 手法を低合金チタンに拡張 ・すきま腐食発生領域(温度・塩化物濃度マップ)を作成	・HLW 地層処分用オーバーパック候補材として、Pd を節約した Ti-Gr.17(Ti-Q06Pd)を推奨 (すきま腐食の発生を許容しない材料選定)
3章	アルカリ環境における炭素鋼のすきま腐食発生境界条件 ・ $pH > pH_{crit} = 9.4$ で不動態化する ・不動態領域で、孔食、すきま腐食感受性を示す ・ベントナイト透過水の pH は6.5~10.3と pH_{crit} を挟む ・ベントナイトが孔食、すきま腐食の萌芽時の再不動態化を妨げる	・HLW 処分位置の pH が全面腐食領域にある pH_{crit} 以下でない限り、オーバーパックは局部腐食が起る ・局部腐食を定量的に評価して使用するためは、さらに多くの検討が必要である (オーバーパック材料として推奨しない)
4章	鈍化ステンレス鋼の応力腐食割れ発生境界条件 ・ E_{KCHV} 概念をSCCに拡張した ・進展しつつあるき裂が再不動態化する条件として E_{SCC} とした ・ E_{SCC} は E_{KCHV} と比べて100mV低い	・SCC発生下限条件が明確になった ・各種材料、環境応用できる
5章	鈍化ステンレス鋼のSCC発生寿命予測モデル ・同一条件で6本以上の定荷重試験を行い、破断寿命を指数分布モデルで整理して、SCC発生下限寿命を求めた ・加速因子依存関係式を掛合わせたSCC発生寿命モデルを開発	・BWR環境におけるステンレス鋼、Ni基合金のSCC発生寿命予測モデルの開発 ・気相環境におけるステンレス鋼のすきま腐食発生寿命予測モデルの開発(水門などに適用)
6章	炭素鋼の高温高純度水環境におけるSCC感受性 ・ $Hv > 400$ 以上の単ビード溶接母材は250°C以下でIGSCCが発生 ・190°Cでおおきき裂が多数発生し、288°Cでは少数の深き裂になる	・BWRの定常運転温度以下の部分で、 $Hv > 400$ の高硬さが実現すれば、IGSCC感受性を示す可能性もある (ダイヤフラム式熱交換器の筒体溶接部など)
7章	Ni基合金の高温高純度水環境におけるSCC感受性 ・鈍化した材料は+0.2Vの酸素富化加電環境でSCC感受性が高い ・電位の低下とともにSCC感受性が低下し、-0.6VでSCCを起さない ・高電位側では表面から直接き裂が入るのに対して、低電位側ではピットが発生し、そのピット底からき裂が発生する	・溶接、压力容器のためのSR熱処理、288°C/40年の運転による鈍化を受けたAlky-600、および溶接金属のAlloy 182はSCC感受性が高い ・HWC(炉水への酸素注入による環境改善)条件における-0.4V程度でもSCC感受性を示す(SCC感受性が高い)
総括	不動態金属のすきま腐食、応力腐食割れ発生条件の検討を行った ・全面腐食・不動態遷移条件を明確にした ・すきま腐食、SCC発生条件を明確にした ・SCC発生寿命予測モデルを開発した ・SCC感受性を評価した	成果を以下のプラントの廃止、管理に適用出来る ・HLW オーバーパック材料の選定 ・水に接する機器構造物材料のすきま腐食、SCC発生の可能性の判断、およびSCC発生寿命予測 ・BWR 構造材料のSCC感受性評価と感受性低減対策