

論 文

304 ステンレス鋼の高温水中における粒界応力
腐食割れ防止に及ぼす酸素酸イオンの影響柘植 宏之*・村山順一郎*・長野 博夫*²Effect of Oxyanions on the IGSCC Inhibition of Sensitized
304 Stainless Steel in High Temperature Water

Hiroyuki TSUGE, Junichiro MURAYAMA, and Hiroo NAGANO

Synopsis:

Effect of oxyanions such as MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} , and CrO_4^{2-} on the intergranular stress corrosion cracking (IGSCC) of Type 304 stainless steel in high temperature water was studied. The results obtained are as follows:

1) Addition of such oxyanion as MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} , and CrO_4^{2-} suppresses IGSCC of sensitized Type 304 stainless steel in high temperature nonde-aerated water. The effectiveness of the inhibitive action by the oxyanion is ranked in the order of $\text{MoO}_4^{2-} > \text{WO}_4^{2-} > \text{CrO}_4^{2-}$.

2) The mechanism of IGSCC inhibition by MoO_4^{2-} ion for sensitized Type 304 stainless steel in high temperature water is considered as follows, i.e., the presence MoO_4^{2-} ion decreases the dissolution rate of Cr depleted zone at grain boundaries to the level of matrix by helping the formation of the Cr rich film containing MoO_3 or adsorbed MoO_4^{2-} ion on the surface of Type 304 stainless steel.

1. 緒 言

沸騰水型発電用原子炉 (BWR) の配管系に使用されてきた 304 ステンレス鋼管溶接継手の溶接熱影響部 (HAZ) に粒界型の応力腐食割れ (IGSCC)^{1)~5)} による損傷が発見されて以来, この環境における鋭敏化ステンレス鋼の SCC 研究が精力的に実施されてきた. この結果, BWR 環境における 304 ステンレス鋼の IGSCC は, 1) 溶接 HAZ における粒界でのクロム炭化物 (Cr_{23}C_6) の析出に伴う Cr 欠乏層の生成 (鋭敏化), 2) 溶接 HAZ における溶接残留応力の存在, 3) 一次側冷却水中に存在する溶存酸素の存在の 3 要因が重畳することによつて発生することが明確となつた.

そのため 304 ステンレス鋼配管に対して種々の溶接施工法の改良が検討され, 工場製作継手に対しては, 1) 固溶化熱処理⁶⁾ (SHT: クロム炭化物の固溶化及び溶接残留応力の低減), 2) 内面肉盛溶接法⁷⁾ (CRC: 308 ステンレス鋼を使用して 304 ステンレス鋼の溶接による鋭敏化領域の露出防止) および内面水冷溶接法⁸⁾ (HSW: 溶接時水冷によるパイプ内面の鋭敏化領域に圧縮応力の

発生) が適用され, 一方現場製作継手に対しては上記の CRC, HSW のほかに高周波加熱による溶接残留応力低減工法⁹⁾ (IHSI) が適用されている.

また将来の BWR の配管に対しては 304 ステンレス鋼に代わる配管材料の開発が進められ, 通常の溶接施工では鋭敏化しない原子力用 316 ステンレス鋼が開発されてる.

他方, 環境因子の改善による対策としては, 冷却水中の溶存酸素を制御するプラント起動時の脱気法²⁾ も適用されている. しかし環境側からの IGSCC 防止に対する研究あるいはその機構の研究はまだ十分であるとは言えない. また原子力用 316 ステンレス鋼を開発してきた過程において, Mo は鋭敏化を低温領域では長時間側に遅らせる効果のほかに, 304 ステンレス鋼を同程度に鋭敏化を生じさせても 316 ステンレス鋼の高温水中での IGSCC 感受性を低めることが明らかとなつた⁹⁾. この理由は高温水中で生成する表面皮膜の違いによるものと考えられる. Mo の室温付近での耐食性に及ぼす表面皮膜への効果は Mo が皮膜中に濃縮する場合と, Mo が MoO_4^{2-} イオンとして溶出し皮膜表面に吸着あるいは

昭和 58 年 2 月 24 日受付 (Received Feb. 24, 1983)

* 住友金属工業(株)中央技術研究所 (Central Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd., 1-3 Nishinagasuondori Amagasaki 660)

*² 住友金属工業(株)中央技術研究所 工博 (Central Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

沈澱性化合物として析出する場合があります，これらによって耐食性が向上すると説明されている^{10)~13)}。また MoO_4^{2-} 、 CrO_4^{2-} あるいは WO_4^{2-} などの酸素酸イオンは室温付近では冷却水による鋼の腐食防止のインヒビターとして使用されているが¹⁴⁾¹⁵⁾，温度が上昇するとその効果が減少することも考えられる。従つて酸素酸イオンの効果をさらに明確にするために， MoO_4^{2-} イオンおよびその他の酸素酸イオンを高温純水中に添加して，鋭敏化 304 ステンレス鋼の IGSCC 挙動の検討を行った。

2. 実験法

供試材は 4 インチ管 (114φ×8.6t) の SUS 304 ステンレス鋼を用いた。その化学成分を Table 1 に示す。

鋼管の固溶化処理は 1100°C/30 min 水冷で行い，試験片は鋼管を切断し，鋭敏化熱処理 (650°C/3 h 空冷) を施した後，切削加工により Fig. 1 に示す試験片に製作した。なお試験片表面は湿式エメリー紙 600 (ダブル U ベンド SCC 試験)，360 (CERTSCC 試験)，1200 (分極曲線測定) まで研磨を施した。

SCC 試験および分極曲線測定には電気伝導度 0.1 μS/cm 以下，Cl⁻ イオン濃度 0.05 ppm 以下の脱イオン水を用いた。試験溶液は大気飽和で溶存酸素濃度 8 ppm とし，酸素酸イオンとして MoO_4^{2-} 、 WO_4^{2-} 、 CrO_4^{2-} イオンをナトリウム塩の形で添加し，イオン濃度範囲は $3 \times 10^{-5} \text{ M} \sim 3 \times 10^{-1} \text{ M}$ で実験を行った。

ダブル U ベンド法 SCC 試験には 1.5 l のインコネル製静水型オートクレーブを用い，100 h ごとに液を更新し，250°C，500 h の試験を行った。SCC 感受性の評

価は内側試験片の中央縦断面における最大応力腐食割れ長さを測定することにより行つた。

CERT 法 SCC 試験には内容積 2 l のインコネル内張り 316 製静水型オートクレーブを用い，250°C，溶存酸素濃度 36 ppm (常圧酸素飽和)，歪み速度 $4.17 \times 10^{-6} / \text{s}$ で引張試験を行つた。一部歪み速度の耐 SCC 性への影響の検討のために歪み速度を $4.17 \times 10^{-7} / \text{s} \sim 4.17 \times 10^{-5} / \text{s}$ に変化させた。SCC 感受性の評価は試験後の破断面の SCC 破面率あるいは最大応力時の歪み量を測定することにより行つた。

高温電気化学測定には内容積 3 l のインコネル内張り 316 製オートクレーブを用い，飽和カロメル電極 (SCE) を照合電極とする外部照合法により，250°C 溶液中での陽分極曲線の測定を行つた。純水中での分極曲線は困難なため中性塩によつて電気伝導度を増加させた 0.05M Na_2SO_4 溶液を使用した。他の酸素酸イオン添加溶液は電解質を添加せずにして使用した。溶液の脱気は 80°C に溶液温度を上昇し，Ar ガスによつて行つた。分極測定は溶液温度が 250°C (昇温時間 3 h) に安定し，さらに試験片の腐食電位 (E_{Corr}) が安定する (昇温後 30 min) のを待つて開始した。電位掃引速度は 20 mV/min を使用した。

また表面皮膜分析は IMMA (Ion Microprobe Mass Analyser : ARL 社製) を用いて行つた。

3. 実験結果

3.1 供試材の組織

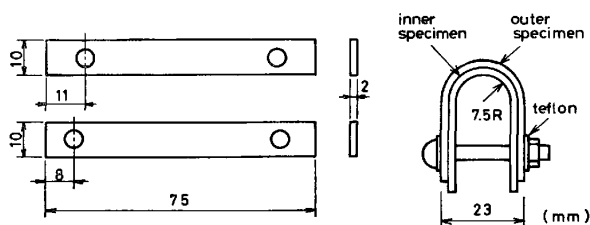
供試材の鋭敏化熱処理による組織変化を抽出レプリカ法の電子顕微鏡により観察した結果を Photo. 1 に示す。溶体化熱処理 (1100°C/30 min 水冷) の状態では粒界に析出物は認められないが，鋭敏化熱処理 (650°C/3 h，30 h 空冷) を施すと粒界に析出物が現れ，鋭敏化熱処理時間が長いほど析出物が成長することがわかる。この析出物は Cr_{23}C_6 であつて，この粒界析出物の近傍に Cr 欠乏層が形成されることが 304 ステンレス鋼に IGSCC を生じる大きな要因となつている。以後の試験は主として 304 ステンレス鋼の 650°C/3 h 空冷の鋭敏化熱処理材を用いて行つた。

3.2 耐 SCC 性に及ぼす酸素酸イオンの影響

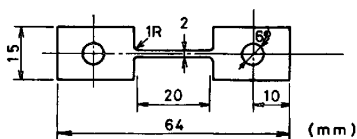
304 鋼の高温水中の IGSCC に及ぼす酸素酸イオンの影響を Fig. 2, Fig. 3 に示す。Fig. 2 はダブル U ベンド試験の結果で，イオンを添加しない場合は鋭敏化 304 ステンレス鋼 (650°C/3 h) は 830 μ の IGSCC を示す。イオン添加を行うと IGSCC は減少し，その効果は $\text{MoO}_4^{2-} \rightarrow \text{WO}_4^{2-} \rightarrow \text{CrO}_4^{2-}$ の順で，IGSCC 防止

Table 1. Chemical composition (wt%).

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo
SUS 304	0.050	0.44	1.58	0.027	0.006	9.3	18.4	—



a) Double U-bend specimen



b) CERT specimen

Fig. 1. SCC test specimens.

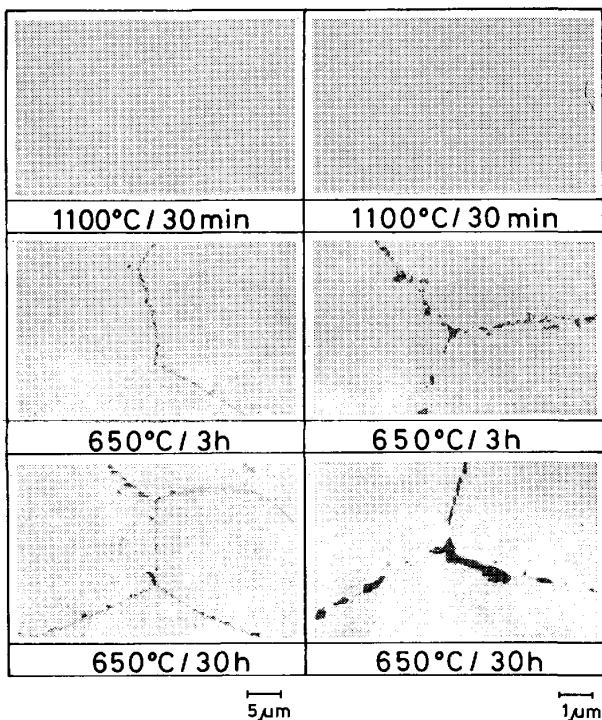


Photo. 1. Carbide precipitation at the grain boundaries of 304 stainless steel as a function of heat treatment condition (Extraction replica).

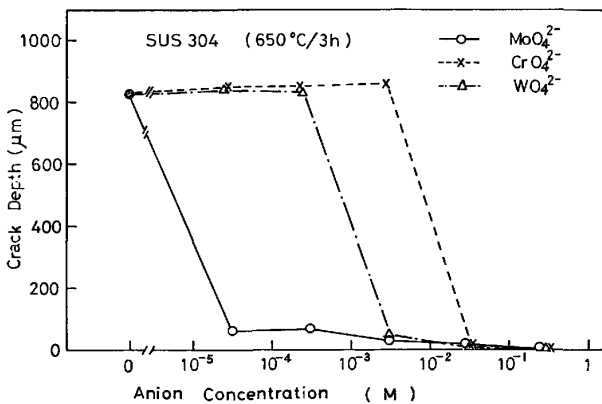


Fig. 2. Effect of oxyanions on the IGSCC inhibition of sensitized 304 stainless steel in high temperature water (double U-bend method, nondeaerated, 250°C, 500h).

効果の最も大きい MoO_4^{2-} イオンでは濃度 $3 \times 10^{-5} \text{ M}$ ですでに効果が現れる。添加イオン濃度 $3 \times 10^{-1} \text{ M}$ ではいずれの添加イオンでも IGSCC を完全に防止できる。

Fig. 3 は CERT 試験の結果で、縦軸は CERT 試験後の試験片の粒界応力腐食割れ破面率である。この結果もほぼダブル U ベンド試験の結果と同様で MoO_4^{2-} イオンの IGSCC 防止効果が大きい。添加イオン濃度 $3 \times 10^{-2} \text{ M}$ でいずれの添加イオンでも IGSCC を防止で

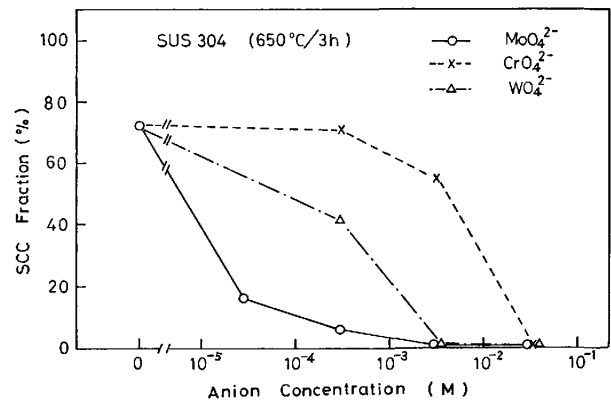


Fig. 3. Effect of oxyanions on the IGSCC inhibition of sensitized 304 stainless steel in high temperature water (CERT method, D. O. 36ppm, 250°C, strain rate of $4.17 \times 10^{-6} \text{ /s}$).

きる。

代表的な CERT 試験後の破面の走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真を Photo. 2 および Photo. 3 に示す。 MoO_4^{2-} イオン濃度の増加により、破面周辺部の IGSCC 破面が減少していることが認められる。Photo. 3 の添加イオン濃度 $3 \times 10^{-3} \text{ M}$ ではほぼ完全に IGSCC が防止される。ダブル U ベンド試験および CERT 試験により、304 ステンレス鋼の IGSCC は酸素酸イオン MoO_4^{2-} 、 WO_4^{2-} 、 CrO_4^{2-} イオンなどを添加することにより防止できることが明らかとなったが、その中で最も SCC 防止効果の大きい MoO_4^{2-} イオンについてその機構の検討を次に行つた。

3.3 IGSCC に及ぼす電気伝導度及び pH の影響

(1) MoO_4^{2-} イオン含有溶液の電気伝導度及び pH

Fig. 4 にダブル U ベンド試験前後の MoO_4^{2-} イオン含有溶液のイオン濃度と電気伝導度或は pH の関係を示す。 MoO_4^{2-} イオン濃度の増加に伴って、電気伝導度及び pH は上昇し、濃度 $3 \times 10^{-1} \text{ M}$ の溶液の SCC 試験前の電気伝導度は $2 \times 10^4 \mu\text{S/cm}$ 、pH は 7.7 と上昇する。

(2) IGSCC に及ぼす電気伝導度の影響

Fig. 5 に 304 ステンレス鋼 (650°C/2h) の高温高圧水中の IGSCC に及ぼす電気伝導度の影響について、中性塩である Na_2SO_4 で電気伝導度を調整した溶液を用いた CERT 試験の結果を示す。縦軸は CERT 試験における最大応力時の歪み量を示し、この値が低いほど SCC 感受性が高いことを示す。この結果によれば電気伝導度を増加すると SCC 感受性が增大することがわかる。 $1 \times 10^2 \mu\text{S/cm}$ 以上では特に SCC 感受性が增大し電気伝導度 $8.2 \times 10^3 \mu\text{S/cm}$ (添加 Na_2SO_4 濃度 $5 \times 10^{-2} \text{ M}$) では試験後の IGSCC 破面率は 100% を示した。

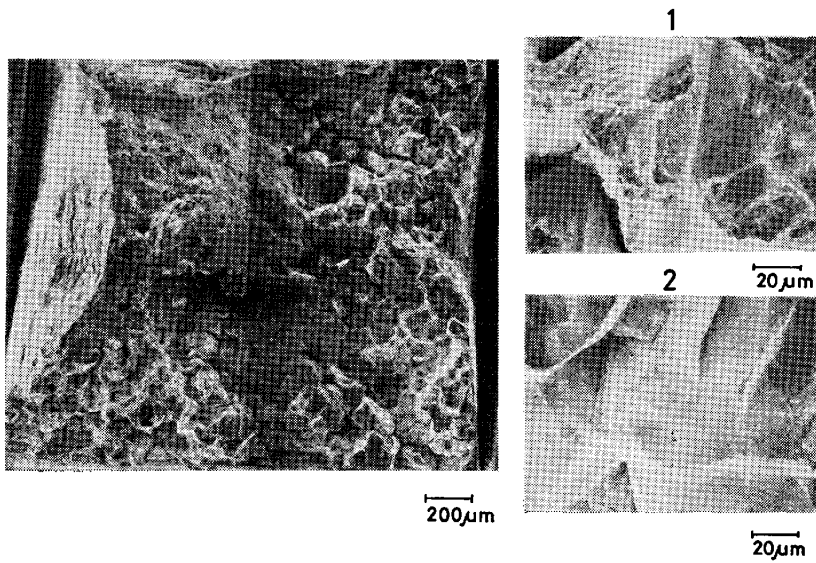


Photo. 2. Scanning electron micrographs of sensitized 304 stainless steel fracture surface after CERT in high temperature pure water (304, 650°C/3h, 250°C, D. O. 36 ppm, strain rate of 4.17×10^{-6} /s).

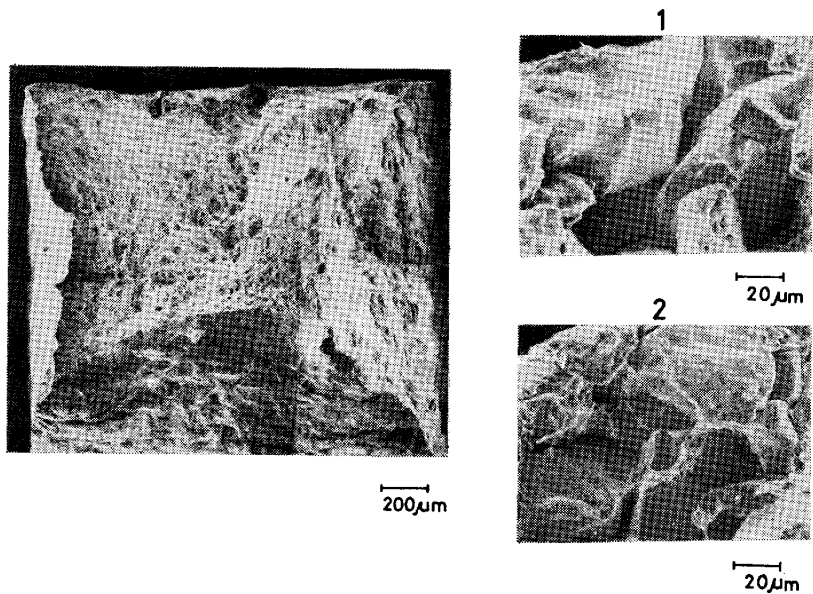


Photo. 3. Scanning electron micrographs of sensitized 304 stainless steel fracture surface after CERT in high temperature water with 3×10^{-3} M MoO_4^{2-} addition (304, 650°C/3h, 250°C, D. O. 36 ppm, strain rate of 4.17×10^{-6} /s).

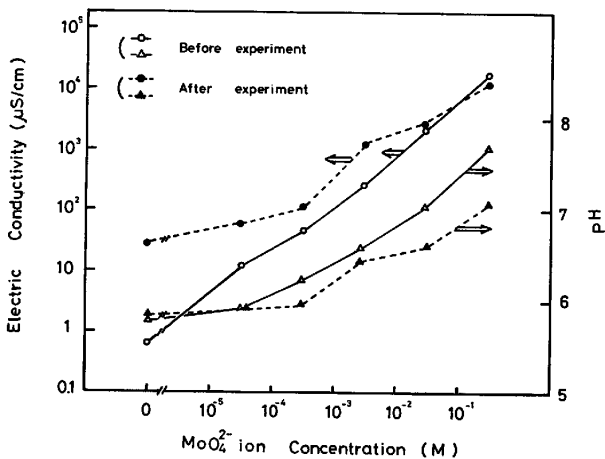


Fig. 4. Electric conductivity and pH changes of water as a function of MoO_4^{2-} ion concentration (measured at room temperature).

(3) IGSCC に及ぼす pH の影響

Fig. 6 に 304 ステンレス鋼 (650°C/3 h) の高温高圧水中の IGSCC に及ぼす pH の影響について、CERT 試験で検討した結果を示す。pH の調整には酸性側では H_2SO_4 、アルカリ性側では NH_4OH あるいは NaOH を用いた。酸性側の pH 4 では IGSCC 感受性は著しく増加した。アルカリ性側では pH 8 (NaOH 調整)、pH 10 (NH_4OH 調整) では IGSCC 感受性はわずかに増加したが、それ以上の pH では減少した。このような pH と SCC の関係は表面皮膜の安定性と鋼の溶解速度とに影響されると考えられる。

以上の電気伝導度および pH の影響を検討した結果、電気伝導度の上昇あるいは弱アルカリ性溶液 (試薬添加による電気伝導度の上昇効果が大きいと考えられる) に

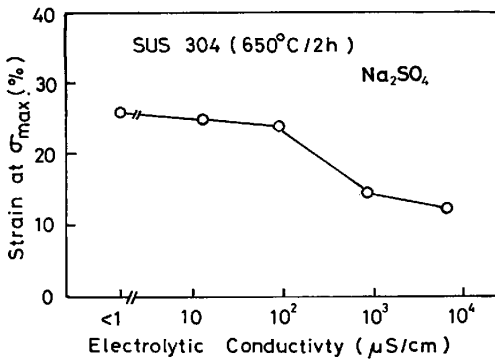


Fig. 5. Effect of electrolytic conductivity on the IGSCC of sensitized 304 stainless steel in high temperature water with Na_2SO_4 addition (CERT method, 250°C , D. O. 36 ppm, strain rate of $4.17 \times 10^{-6}/\text{s}$).

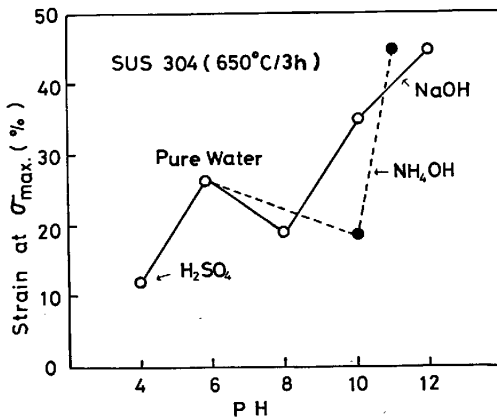


Fig. 6. Effect of pH on the IGSCC of sensitized 304 stainless steel in high temperature water adjusted with H_2SO_4 , NaOH or NH_4OH (CERT method, 250°C , D. O. 36 ppm, strain rate of $4.17 \times 10^{-6}/\text{s}$).

よる IGSCC 加速効果が明らかとなった。

この結果と MoO_4^{2-} イオン含有溶液中の SCC 試験結果を比較すると、Fig. 4 で示した様に MoO_4^{2-} イオン添加による試験溶液の電気伝導度の上昇及び pH 値のわずかな上昇は高温水中の鋭敏化 304 ステンレス鋼の IGSCC 加速要因であるが、それにもかかわらず MoO_4^{2-} イオン添加により、IGSCC が防止される。この事実は MoO_4^{2-} イオン自体の効果と考えられる。

3.4 MoO_4^{2-} イオン含有高温水中の分極挙動

MoO_4^{2-} イオン含有溶液中の SCC 防止機構を検討するために 304 ステンレス鋼および粒界 Cr 欠乏層を考慮した 12Cr-11Ni 材、8Cr-11Ni 材を用いて、 $5 \times 10^{-2} \text{ M}$ Na_2SO_4 溶液中（純水中では電気伝導度が $0.1 \mu\text{S}/\text{cm}$ 以下と低いので分極測定が困難なため、中性塩である Na_2SO_4 で電気伝導度を増加させた溶液）および $3 \times 10^{-2} \text{ M}$ MoO_4^{2-} イオン含有溶液中で陽分極曲線の測定を

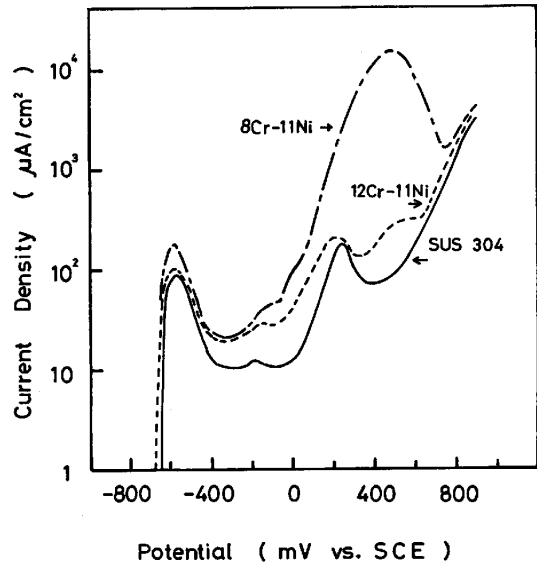


Fig. 7. Anodic polarization curves for Fe-xCr-11Ni alloys and 304 stainless steel in deaerated water with $5 \times 10^{-2} \text{ M}$ Na_2SO_4 addition at 250°C (scan rate of $20 \text{ mV}/\text{min}$).

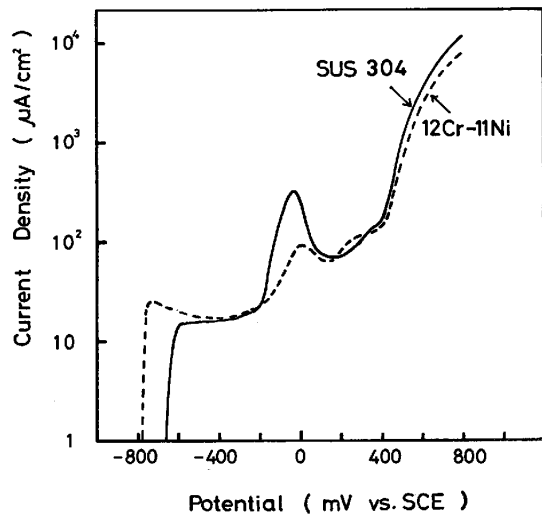


Fig. 8. Anodic polarization curves for 12Cr-11Ni and 304 stainless steel in deaerated water with $3 \times 10^{-2} \text{ M}$ MoO_4^{2-} ion addition at 250°C (scan rate of $20 \text{ mV}/\text{min}$).

行つた。

Fig. 7 に示す $5 \times 10^{-2} \text{ M}$ Na_2SO_4 溶液中の陽分極曲線において、12Cr-11Ni 材および 8Cr-11Ni 材の不動態領域での電流密度は 304 ステンレス鋼の値に比較して高い。この不動態領域での電流密度の差が鋭敏化 304 鋼の IGSCC を発生する一因であると考えられる。Fig. 8 に示す $3 \times 10^{-2} \text{ M}$ MoO_4^{2-} イオン含有溶液では -700 mV (vs. SCE) 付近にある活性溶解の電流密度のピークが消滅すること、また -50 mV 付近に皮膜の生成に関連すると考えられる過不動態溶解の電流密度のピ

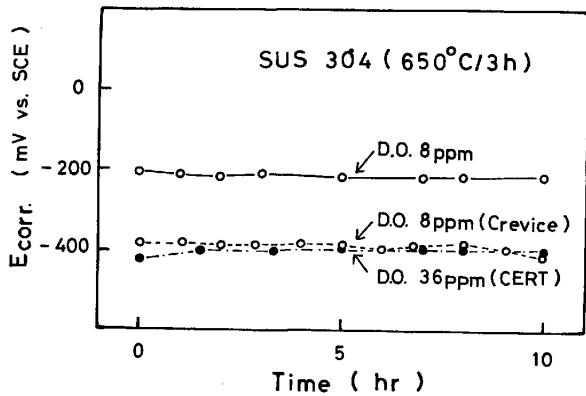


Fig. 9. Corrosion potential for sensitized 304 stainless steel in high temperature water with $5 \times 10^{-2} M$ Na_2SO_4 at $250^\circ C$.

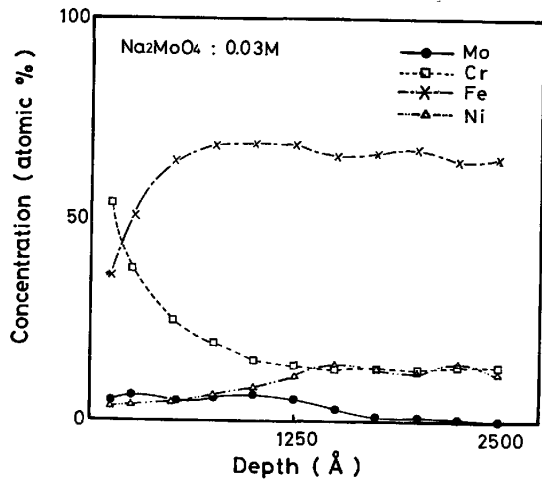


Fig. 10. IMMA analyses of the inner double U-bend specimen surface film of 304 stainless steel in high temperature water with $3 \times 10^{-2} M$ Na_2MoO_4 addition ($250^\circ C$, 500 h).

ークが出現する。 MoO_4^{2-} イオン含有溶液では CERT 試験およびダブルUバンド試験での腐食電位であるそれぞれ $-400 mV$, $-200 mV$ (vs. SCE) 付近 (Fig. 9) の 304 ステンレス鋼の電流密度と 12Cr-11Ni 材のその値がほぼ等しく、この結果が MoO_4^{2-} 含有溶液中での鋭敏化 304 ステンレス鋼の IGSCC 防止の一因であると考えられる。

3.5 表面皮膜分析

Fig. 10, Fig. 11 に MoO_4^{2-} 含有溶液中の 304 ステンレス鋼の表面皮膜の IMMA 分析を示す。分析結果から 304 ステンレス鋼のダブルUバンド内側 (隙間側) 試験片の表面皮膜に Mo の存在が膜厚 1500 Å まで確認できる。またダブルUバンド外側試験片の表面皮膜においてもわずかではあるが表面皮膜の溶液界面近傍に Mo の存在が確認できる。表面皮膜は添加 MoO_4^{2-} イオン濃度の上昇に従って、膜厚は減少する。この結果は添加 MoO_4^{2-}

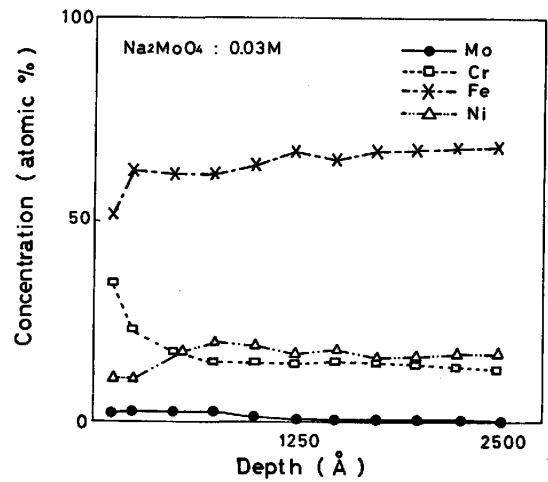


Fig. 11. IMMA analyses of the outer double U-bend specimen surface film of 304 stainless steel in high temperature water with $3 \times 10^{-2} M$ Na_2MoO_4 addition ($250^\circ C$, 500 h).

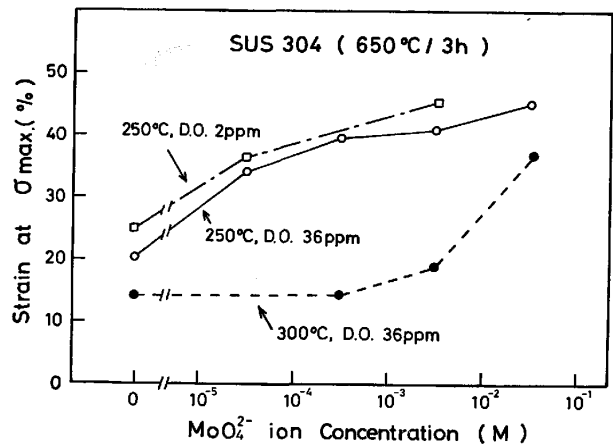


Fig. 12. Effect of MoO_4^{2-} ion concentration on the IGSCC of sensitized 304 stainless steel in high temperature waters at different temperatures and oxygen levels (CERT method, strain rate of $4.17 \times 10^{-6} / s$).

イオン濃度の上昇により、304 ステンレス鋼表面での腐食が抑制され、Mo の表面吸着、あるいは酸化層内に微量 Mo が存在することによる緻密な皮膜が形成されることを示していると考えられる。

3.6 IGSCC 抑制に及ぼす酸素酸イオンの濃度と高温水の溶存酸素濃度および温度との関係

Fig. 12, に鋭敏化 304 ステンレス鋼 ($650^\circ C/3 h$) の IGSCC に及ぼす MoO_4^{2-} イオンの濃度と高温水中の溶存酸素濃度および温度の関係を CERT 試験を用いて検討した結果を示す。 MoO_4^{2-} イオン含有溶液において溶液温度が $300^\circ C$ になると $250^\circ C$ の場合と比較して、 MoO_4^{2-} イオンによる IGSCC 防止効果は劣化し、イオンによる防止効果が明らかとなる濃度は $3 \times 10^{-3} M$ 以

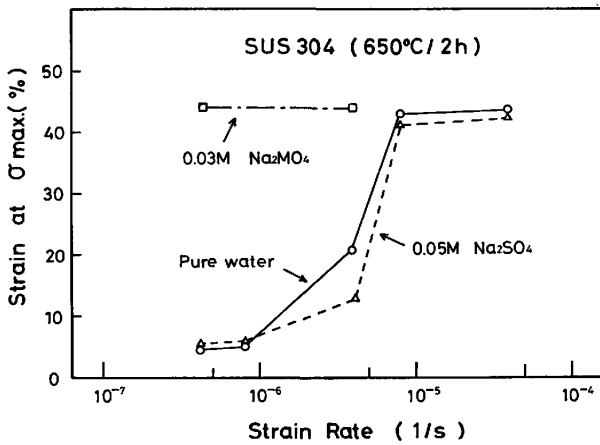


Fig. 13. Effect of strain rates on the IGSCC of sensitized 304 stainless steel in high temperature water (CERT method, 250°C, D. O. 36 ppm).

上である。250°Cにおける溶存酸素の影響については、酸素飽和 (D. O. 36 ppm) の場合より、D. O. 2 ppmの方がわずかに SCC 感受性は低くなるが、イオンによる IGSCC 防止効果はほとんど変化がない。

以上のように酸素酸イオンによる鋭敏化 304 ステンレス鋼の IGSCC 防止効果は 300°C になると劣化するがそれでも添加イオン濃度 $3 \times 10^{-2} M$ ではその効果は著しい。

3.7 歪み速度の影響

Fig. 13 に鋭敏化 304 ステンレス鋼の酸素酸イオン含有高温水中の CERT 試験での IGSCC に及ぼす歪み速度の影響を示す。前述の CERT 試験結果はすべて $4.17 \times 10^{-6} / S$ の歪み速度で行ったが、歪み速度が $4.17 \times 10^{-6} / s$ より早くなると SCC 感受性は減少し、歪み速度が遅くなると SCC 感受性は増大する。しかし MoO_4^{2-} イオン含有高温水 (MoO_4^{2-} イオン濃度 $3 \times 10^{-2} M$) においては歪み速度を $4.17 \times 10^{-7} / s$ と遅くしても鋭敏化 304 ステンレス鋼の IGSCC を防止できる。

4. 考 察

各種酸素酸イオンを添加した高温水中の鋭敏化 304 ステンレス鋼の IGSCC 挙動を検討した結果、 MoO_4^{2-} イオンについては、添加イオン濃度 $3 \times 10^{-2} M$ 以上で IGSCC の防止効果が著しいことが明らかとなった。その IGSCC 防止機構は

- 1) Mo を含有する緻密な表面皮膜の形成
- 2) 粒界近傍の Cr 欠乏層の溶解速度を Cr 量 18% の粒内の溶解速度まで引き下げることによる粒界選択溶解の抑制

にあると考えられる。BWR 配管用 304 ステンレス鋼の代替材として Mo を含有する原子力用 316 ステンレ

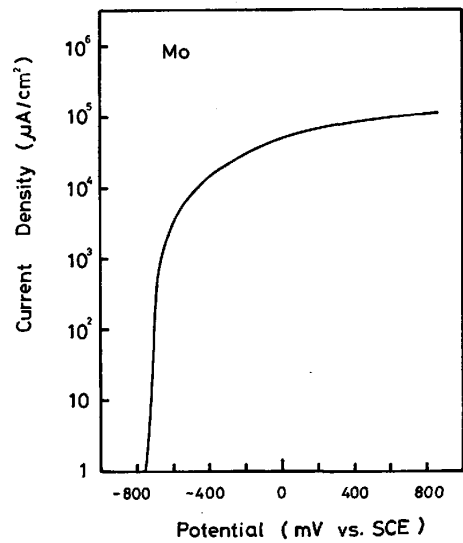


Fig. 14. Anodic polarization curve for Mo metal in deaerated water with $5 \times 10^{-2} M Na_2SO_4$ addition at 250°C (scan rate of 20 mV/min).

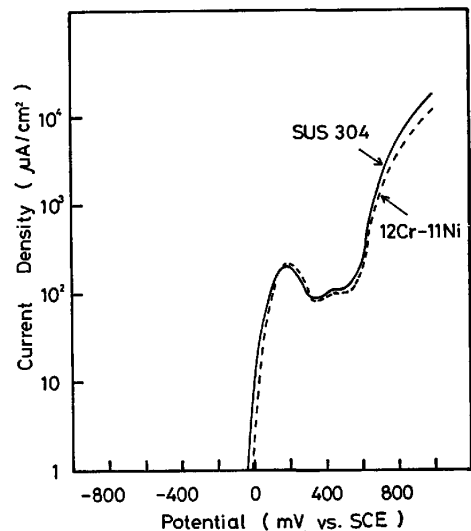


Fig. 15. Anodic polarization curves for 12Cr-11Ni and 304 stainless steel in deaerated water with $3 \times 10^{-2} M Na_2CrO_4$ addition at 250°C (scan rate of 20 mV/min).

ス鋼の開発を行つたが、Fig. 14 に示すように高温水中では金属 Mo は不動態領域を持たず、活性溶解を呈する。この金属 Mo が溶解したときの高温水中でのイオン形は MoO_4^{2-} である。316 系ステンレス鋼が高温純水中で同程度に鋭敏化を施しても 304 系ステンレス鋼と比較して IGSCC 感受性が低い事実は 316 系ステンレス鋼に含有される Mo が MoO_4^{2-} イオンとなつて溶出し、鋼表面の溶解反応に影響を与え、 MoO_4^{2-} イオン含有高温水中における IGSCC 防止機構と同様の機構が働いていると考えられる。また他の酸素酸イオンの IGSCC 防

止機構については WO_4^{2-} イオンは高温水中の陽分極曲線がほぼ MoO_4^{2-} イオンと同等であることから、 MoO_4^{2-} イオンと類似の機構が考えられる。 CrO_4^{2-} イオンについては Fig. 2 で示すようにダブルUベンド試験結果においては、微量の添加では IGSCC 感受性を若干増加させる。このことは CrO_4^{2-} イオンによつて腐食電位が上昇することに対応していると考えられる。しかし $3 \times 10^{-2} \text{ M}$ 程度添加すると鋭敏化 304 ステンレス鋼の IGSCC を防止する。Fig. 15 に示すように $3 \times 10^{-2} \text{ M}$ CrO_4^{2-} 溶液中の陽分極曲線では CrO_4^{2-} イオンは明らかに酸化剤として作用しているが、304 ステンレス鋼（粒内に相当する）と 12Cr-11Ni 材（Cr 欠乏層に相当する）の分極曲線がほぼ一致し、粒内および Cr 欠乏層部の溶解速度が同程度になるため、粒界の選択溶解を抑制することが IGSCC 防止効果の一因であると考えられる。

5. 結 言

304 ステンレス鋼の高温水中における IGSCC に及ぼす酸素酸イオンの影響を検討し、以下の結果を得た。

1) MoO_4^{2-} イオン、 WO_4^{2-} イオン、 CrO_4^{2-} イオンを非脱気高温純水中に添加することにより、鋭敏化 304 ステンレス鋼の IGSCC を防止できる。250°C におけるダブルUベンド試験では IGSCC を完全に防止できる添加イオン濃度は $3 \times 10^{-1} \text{ M}$ であり、CERT 試験では $3 \times 10^{-2} \text{ M}$ である。また IGSCC 抑制順序は $\text{MoO}_4^{2-} \rightarrow \text{WO}_4^{2-} \rightarrow \text{CrO}_4^{2-}$ である。

2) 電気伝導度の増加、あるいは弱アルカリ性溶液では 304 ステンレス鋼の SCC 感受性は増大する。しかし MoO_4^{2-} イオン添加では溶液の電気伝導度を著しく増加させ、弱アルカリ性溶液となるが 304 ステンレス鋼の IGSCC を防止する。

3) MoO_4^{2-} イオン含有高温水での 304 ステンレス鋼

の IGSCC 防止は、12Cr-11Ni 材（Cr 欠乏層相当）の溶解電流密度を溶体化 304 ステンレス鋼（粒内相当）まで減少させ粒界選択溶解を抑制するためと考えられる。これは Mo の表面吸着あるいは微量 Mo を含有した緻密な表面皮膜の形成に依存し、その結果 IGSCC が防止される。

4) 試験溶液温度が 300°C になると酸素酸イオンによる IGSCC 防止効果は減少するが、添加イオン濃度 $3 \times 10^{-2} \text{ M}$ では防止効果は著しい。

5) MoO_4^{2-} イオン含有高温水では CERT 試験における歪み速度を遅くしても 304 ステンレス鋼の IGSCC 防止効果は変化しない。

文 献

- 1) 日本溶接協会：原子力調査団報告書，JWS AE-7601
- 2) 安藤良夫：原子力工業，24 (1978) 9, p. 9
- 3) M. J. POVICH and R. E. SMITH: Paper Presented to NACE/79 Paper (1979) 235
- 4) 小若正倫：科学，25 (1976), p. 27
- 5) 明石正恒：防食技術，29 (1980), p. 142
- 6) 三木 実，浜田邦雄，伊藤久雄，佐々木良一，北村一郎：日立評論，60 (1978) 2, p. 13
- 7) 田中伸治，梅本忠宏，条 亮一：石川島播磨技報，19 (1979), p. 139
- 8) 梅本忠宏，田中伸治：石川島播磨技報，18 (1978), p. 29
- 9) 小若正倫，長野博夫，吉川州彦，三浦 実，太田邦雄，永田三郎：住友金属誌，34 (1982), p. 85
- 10) J. W. JOHNSON, C. H. CHI, C. K. CHEN, and W. J. JAMES: Corrosion, 26 (1970), p. 238
- 11) E. A. LIZLOVS: Corrosion, 32 (1976), p. 263
- 12) T. KODAMA and J. R. AMBOROSE: Corrosion, 33 (1977), p. 155
- 13) J. N. WANKLYN: Corros. Sci., 21 (1981), p. 211
- 14) W. ROBERTSON: J. Electrochem. Soc., 98 (1951), p. 94
- 15) K. K. CHEW and D. R. GABE: Corrosion Prevention and Control, 26 (1979) 4, p. 5