

Title	Effect of Environmental Factors on the IGSCC of Sensitized Type 304 Stainless Steel
Author(s)	張, 勝寒
Citation	大阪大学, 1999, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/41416">https://hdl.handle.net/11094/41416</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</a> をご参照ください。

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名	張 勝 寒
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第 14629 号
学位授与年月日	平成11年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 工学研究科材料開発工学専攻
学位論文名	Effect of Environmental Factors on the IGSCC of Sensitized Type 304 Stainless Steel (鋭敏化304ステンレス鋼の粒界応力腐食割れに及ぼす環境因子の効果)
論文審査委員	(主査) 教授 柴田 俊夫  (副査) 教授 原 茂太 教授 菊地 靖志

#### 論文内容の要旨

本研究は原子炉環境を模擬した高温純水中における鋭敏化304ステンレス鋼の粒界応力腐食割れ (IGSCC) に及ぼす環境水化学因子の影響を系統的に調べ、水化学因子による IGSCC 抑制と加速効果およびその機構を明らかにすることを目的として行なわれたものであり、全9章より構成されている。

第1章では、原子炉安全技術の確立の重要性と、原子炉構造材料としてのステンレス鋼の応力腐食割れ、および応力腐食割れに及ぼす環境因子に関する既往の研究を総括するとともに、本研究の目的を述べている。

第2章では、本研究において用いた鋭敏化304ステンレス鋼、溶液条件および低ひずみ速度応力割れ試験法について述べている。

第3章では、高温純水中の  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  濃度の増加とともに、IGSCC き裂伝播速度は大きく、またき裂数は少なくなり、一方  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  濃度が一定の場合には、時間とともに、き裂伝播速度は小さく、き裂数は多くなることを見出している。き裂伝播速度のき裂数および  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  濃度依存性を多数き裂モデルに基づく物質移動式により説明している。

第4章では、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  の添加がき裂発生時間を長くし、き裂発生頻度を小さくすることによって、この系の IGSCC 感受性を減少させることを明らかにしている。 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  のき裂発生抑制はき裂核の箇所での pH 低下の抑制と、また皮膜中の金属イオンと結合して皮膜を強化する効果に基づくとしている。

第5章では、溶液導電率を一定にした  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \text{Na}_2\text{SO}_4$  混合溶液中において、IGSCC 挙動を調べ、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  濃度と  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  濃度との比、および  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  濃度の増加がき裂発生時間を長くし、平均き裂発生頻度を小さくすることにより、この系のき裂発生および IGSCC 感受性を減少させることを明らかにしている。一方、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  濃度の増加はき裂発生時間を短くし、平均き裂発生頻度を大きくすることで、この系の IGSCC 感受性を増加させることを示している。き裂発生を加速する臨界  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  濃度は  $10^{-5} \text{ kmol/m}^3$  であり、この臨界濃度以下の濃度領域では、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  の IGSCC 抑制効果が有効に働くことを見出している。さらにき裂伝播速度は溶液導電率によって支配されることを明らかにしている。

第6章では、溶液 pH および緩衝能の増加は IGSCC き裂発生時間を長くし、平均き裂発生頻度を小さくし、一方、き裂伝播にほとんど影響を及ぼさないことを見出し、これらを発生したき裂核における pH 低下の抑制効果によって説明している。

第7章および第8章では、純水中への微量アニオンおよびカチオンの添加がき裂発生時間及び平均き裂発生頻度に

大きな影響を及ぼすことを示し、これらの効果を不動態皮膜の結合水モデルおよび HSAB（硬いおよび柔らかい酸塩基）則により、説明している。

第9章では、本論文の総括を述べている。

### 論文審査の結果の要旨

304ステンレス鋼は原子炉の主要構造材であり、この鋼の粒界応力腐食割れ（IGSCC）の防止は原子力発電所の信頼性向上にとって極めて重要である。最近原子炉の水化学環境因子をコントロールして材料の腐食あるいは環境脆化を防止する水化学技術が重要視されてきている。本研究はIGSCCのき裂発生に着目して、系統的に水化学環境因子を検討したものであって、主な結果は以下のとおりである。

- 1) CCDカメラ付き低ひずみ速度試験装置を用いて、種々の微量アニオンおよびカチオンを含む高温水中において、鋭敏化304ステンレス鋼のIGSCCのき裂発生頻度、き裂発生時間、き裂伝播時間およびき裂成長速度を定量的に解析することに成功している。
- 2)  $\text{SO}_4^{2-}$ 濃度の増加とともに、IGSCC感受性が増大し、これはき裂伝播速度の増大とき裂数の低下によって生じることを見出している。またき裂伝播速度のき裂数および $\text{SO}_4^{2-}$ 濃度依存性は多数き裂モデルに基づいて物質移動式により説明している。
- 3)  $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ はき裂発生時間を大きくし、き裂発生頻度を小さくさせることによって、IGSCCを抑制することを明らかにしている。 $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ のき裂発生抑制効果はき裂核の箇所でのpH低下を抑制し、また皮膜中の金属イオンと結合して不動態皮膜を強化することによって生じることを明らかにしている。
- 4) 溶液導電率を一定にした $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ 混合溶液中におけるIGSCC挙動を調べ、 $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ と $\text{SO}_4^{2-}$ との競合過程を解析している。 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 濃度と $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 濃度との比の増加および $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 濃度の増加はき裂発生時間を長くし、平均き裂発生頻度を小さくさせることにより、この系のき裂発生およびIGSCC感受性を減少させることを明らかにしている。さらに、き裂伝播は溶液導電率によって支配されることを明らかにしている。
- 5) 溶液pHあるいは溶液緩衝能の増加はき裂発生時間を長くし、平均き裂発生頻度を小さくさせるが、き裂伝播にほとんど影響を及ぼさないことを見出している。溶液pHおよび溶液緩衝能の増大はき裂核におけるpH低下を抑え、これによってき裂発生が抑制されることを明らかにしている。
- 6) 高温純水中IGSCC感受性に及ぼす微量アニオンおよびカチオンの効果を系統的に検討し、これを不動態皮膜の結合水モデルおよびHSAB（硬いおよび柔らかい酸塩基）則により説明できることを示している。すなわち硬さの大きいアニオン、およびカチオンは不動態皮膜からの脱プロトンを加速することによって耐食性に富む皮膜の形成を促進しIGSCC発生を抑制するモデルを提出している。

以上のように、本論文は原子炉構成材料として重要なステンレス鋼について、粒界応力腐食割れ（IGSCC）に及ぼす原子炉水環境因子の影響を系統的に検討し、 $\text{SO}_4^{2-}$ イオンなどの加速効果や $\text{OH}^-$ や $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ イオンの抑制効果を見出すとともに、これを不動態皮膜の結合水モデルとHSAB則によって合理的に説明できることを示している。これらの成果は環境因子制御によるステンレス鋼のIGSCC抑制技術の基盤となるものであって、材料工学とくに環境材料学の発展に寄与するところが大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。