

2011B1024

BL19B2

オーステナイト系ステンレス鋼表面での酸化被膜成長に伴う
界面近傍残留応力の変化
**Skin Residual Stress Measurements and Oxide Characterization by
Synchrotron X-ray Diffraction in Non-sensitized 316 Stainless Steel and
High Temperature Water Combination**

渡邊 真史, 米澤 利夫, 庄子 哲雄
Masashi Watanabe, Toshio Yonezawa, Tetsuo Shoji

東北大学 未来科学技術共同研究センター
New Industry Creation Hatchery Center, Tohoku University

軽水炉の構造材料における「鋭敏化によらない粒界応力腐食割れ」のメカニズムを探る研究の一環として、非鋭敏化低炭素 Type 316L オーステナイト系ステンレス鋼冷間加工材について酸化皮膜直下の残留応力測定を BL19B2 において課題番号 2011B1024 として実施した。結果的にはさらに課題番号 2012A1019 を実施し、これらを併せて総合的に比較検討することとなったが、本稿ではこのうち課題番号 2011B1024 に該当する部分の実験とその結果について報告する。

キーワード： 応力腐食割れ、X 線回折、表面近傍残留応力、侵入深さ一定法

背景と研究目的：

軽水炉冷却水環境中でのオーステナイト系ステンレス鋼における応力腐食割れは全て、結晶粒界に沿ってクロム炭化物が析出することで粒界近傍にクロム欠乏層が形成される、いわゆる「鋭敏化」によるものであると以前は考えられていた^[1]。しかし、近年、非鋭敏化低炭素 Type 316L オーステナイト系ステンレス鋼冷間加工材においても粒界応力腐食割れが起こり得ることが発見され^[2]、鋭敏化に起因しない粒界応力腐食割れのメカニズムについても早急に解明することが強く求められるようになった。

そのため、これまでに TEM (透過型電子顕微鏡) による断面観察等の実験的な努力がなされてきたが^[3]、その多くが事後的な破壊検査であり、断面作成プロセスや観察時の電子ビーム照射による悪影響も懸念され、いわば死体解剖である感が否めない。メカニズムを詳しく検討するにはそれだけでは不十分であり、状態を大きく損なうことのない非破壊測定、あるいは、高温高圧水中での in-situ 観察が必要となる。そこで当研究グループでは、放射光 X 線回折技術を利用して BL19B2 において侵入深さ一定法による酸化皮膜とステンレス鋼の界面近傍での残留応力測定を行うと共に、他のビームライン (BL13XU, BL22XU) でも酸化皮膜のキャラクタリゼーションを行い、応力腐食割れに先立つ表面での腐食の影響について継続的に検討することとした。

本課題はその一環としてなされたものであり、応力腐食割れの要因の一つである応力面について酸化皮膜形成による影響を調べようとするものである。

実験：

本課題の残留応力測定のために、非鋭敏化低炭素 Type 316L オーステナイト系ステンレス鋼冷間加工 (加工度 : 28%、1 方向マルチパス冷間圧延) 材から、厚み $10 \times 20 \times 5 \text{ mm}^3$ の板状試験片を作成した。測定対象とする面は粗さ 400 番の研磨から開始し、1000 番の研磨をした後、ダイヤモンドペーストを用いたバフ研磨により鏡面研磨仕上げを施すことで、表面近傍に圧縮残留応力を導入すると共に、侵入深さ一定法が可能となる正確な X 線入射角が達成できるような鏡面に加工した。

同じ手順でほぼ同時に作成した 3 枚の試験片のうち、1 枚を未浸漬試験片として保存し、他の 2 枚はそれぞれ軽水炉冷却水環境を模擬した高温純水中 (290°C) に 300 時間、および 1370 時間浸漬し、結果を比較することとした。なお、300 時間浸漬試験片の残留応力と酸化皮膜側の残留応力については一部のピークプロファイルの試験的な測定にとどまり、大部分を次回の課題番号

2012A1019 に持ち越すこととなった。総合的な結果についての考察は課題番号 2012A1019 の成果報告書において記述する。

測定は BL19B2 の多軸回折計を用いて行い、入射 X 線の波長は 17 keV、入射スリットは $3.0 \times 0.2 \text{ mm}^2$ とした。受光側には BL19B2 の標準のソーラーズリット(長さ 300 mm, ブレード間隔 0.25 mm) の前段と後段のそれぞれに幅 $12 \times 7 \text{ mm}^2$ の受光スリットをセットした。Type 316L オーステナイト系ステンレス鋼の残留応力測定は、酸化物の反射との重畳することが少ない 0 0 2 反射を測定対象とし、X 線侵入長を制御しながら行う「侵入深さ一定法」を用いた $\sin^2\psi$ 法^[4]で行い、残留応力の深さ依存性を $0.2 \mu\text{m}$ から $2.0 \mu\text{m}$ の範囲で測定した。「侵入深さ一定法」によれば多軸回折計において侵入深さ T は以下の式で表される。

$$T = \frac{\cos \chi \sin \omega}{\mu} \frac{\sin(2\theta - \omega)}{\sin \omega + \sin(2\theta - \omega)}$$

$$\cos \psi = \cos \chi \cos(\theta - \omega)$$

ここで、 ψ は一般的な残留応力測定法である $\sin^2\psi$ 法における ψ 角、 2θ , ω , χ は多軸回折計の角度、 μ は測定対象の吸収係数である。このうち、 T , μ , 2θ , ψ は測定対象をどのようなものにするかで決定される境界条件となる。この連立方程式を解くことで X 線の侵入深さを制御しつつ残留応力を測定することができる。なお、多くの場合解が 2 つ得られるが、本実験ではそれらを比較して試験片上での X 線照射面積がより大きい方を採用した。

$\sin^2\psi$ 法においては $\sin^2\psi$ 値が 0.1~0.6 の範囲の 5, 6 点で回折角 2θ の値を測定して残留応力を求めている。また、酸化皮膜内の残留応力は、X 線侵入深さを一定かつ予想される酸化皮膜の最大厚みより十分深く設定して測定した。スピネル型酸化物の場合には 0 2 2 反射、ヘマタイトなどのコランダム型酸化物が検出された場合には 0 1 -4 反射を測定対象として試みた。しかしながら、ヘマタイト 0 1 -4 反射についてはスピネル型酸化物と似た傾向は得られているものの、ピーク強度に比べてバックグラウンドのがたつきが幾分大きいため、詳しい検討から除外した。なお、実験上の系統誤差の可能性を排除するため、実験の前に LaB_6 粉末に関する同様の測定を行い、 $\sin^2\psi$ - 2θ プロットに有意な傾きが出ず、残留応力がほぼ 0 となることを確認した上で実験を開始している (図 1)。(なお、これらの実験条件は、課題番号 2011A1023 で予備的な測定を行った経験を踏まえて決定した。)

結果および考察：

本実験では、1370 時間浸漬試験片でスピネル型酸化物と少量のヘマタイトが検出された。また、化学熱力学的な計算から考えると Cr_2O_3 も生成する可能性がないわけではないが、これまでの課題による Type 316L オーステナイト系ステンレス鋼上の酸化物のキャラクター化では発見されておらず、存在するとしてもごく少量であると考えられる。

未浸漬試験片の残留応力について、X 線侵入深さ (酸化物との界面と比較して X 線強度が $1/e$ になる深さ) を $0.2 \mu\text{m}$ とごく浅くして測定した場合の Type 316L オーステナイト系ステンレス鋼 0 0 2 反射のピークプロファイル ($\sin^2\psi = 0.1$ および 0.6 の場合) と $\sin^2\psi$ - 2θ プロットをそれぞれ、図 2(a), (b) に示す。

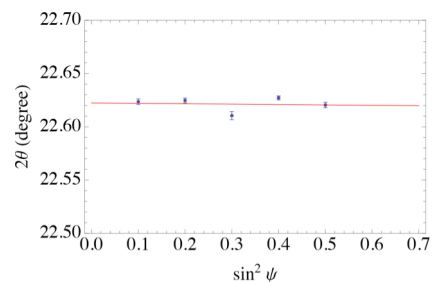


図 1. LaB_6 粉末に関する $\sin^2\psi$ - 2θ プロット。傾きがほぼ 0 であり、装置に起因する見かけ上の残留応力などはないことが確かめられる。

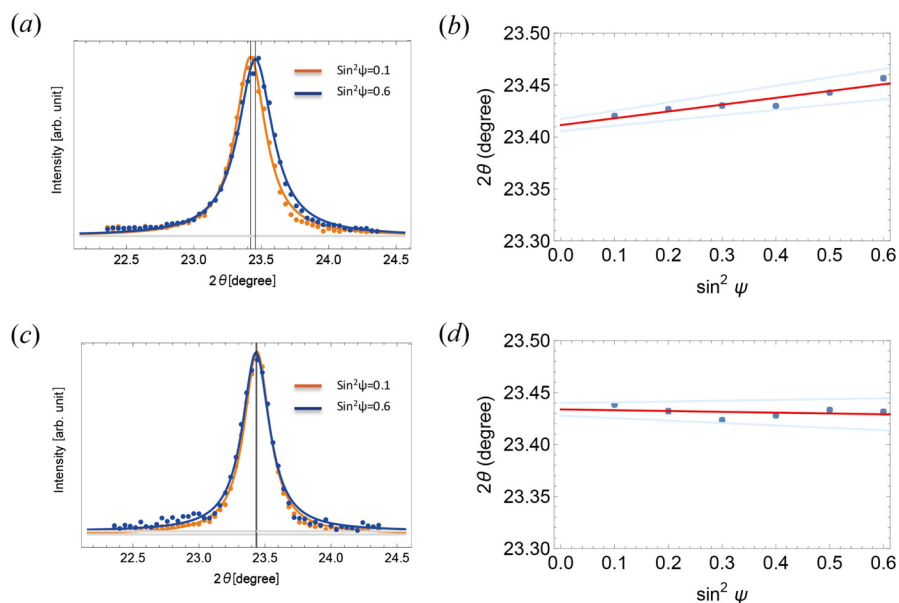


図2. X線侵入深さ $0.2 \mu\text{m}$ としたときの Type 316L オーステナイト系ステンレス鋼 002 反射のピークプロファイル ($\sin^2\psi = 0.1$ および 0.6 の場合) と $\sin^2\psi$ - 2θ プロット。ピークプロファイルはピークの形状を比較し易いようにピーク強度で規格化してある。(a) 未浸漬試験片の 002 反射のピークプロファイル、(b) 未浸漬試験片の $\sin^2\psi$ - 2θ プロット、(c) 1370 時間浸漬試験片の 002 反射のピークプロファイル、(d) 1370 時間浸漬試験片の $\sin^2\psi$ - 2θ プロット。 $\sin^2\psi$ - 2θ プロット中、水色線は confidence level = 0.7 の境界線。

未浸漬試験片の $\sin^2\psi$ - 2θ プロットの傾きから算出される残留応力は $-300 \pm 100 \text{ MPa}$ 程度（応力値が正值の場合が引張、負値の場合が圧縮）であり、表面近傍には研磨により圧縮残留応力が導入されていることが確かめられた。ここに酸化する時の体積膨張や冷却時の熱膨張率の違いなどの効果によって引張応力がプラスされると、研磨により導入されていた圧縮残留応力が弱められるか解消されてしまうことになる。そこで、次に 1370 時間浸漬試験片について同様の測定を行ったところ、ピークプロファイル ($\sin^2\psi = 0.1$ および 0.6 の場合) と $\sin^2\psi$ - 2θ プロットは図 2(c),(d) のようになり $35 \pm 70 \text{ MPa}$ 程度の小さい残留応力になっているという結果が得られた。

同様の測定を、X 線侵入深さを変えながら行った結果が図 3 である。酸化皮膜が形成された後は圧縮残留応力がほぼなくなっていることが分かる。ただし、母材の鋼の表面（酸化皮膜と Type 316L オーステナイト系ステンレス鋼の界面）は腐食が進むにつれて失われて内部へと後退する。このため、この後退量を断面 SEM 観察などから得られる酸化皮膜の厚み等の既存データから推定して補正する必要がある。（補正量は $0.4 \mu\text{m}$ ）この補正を行って未浸漬状態の表面を基準にした推定深さに対してプロットし直したのが図 3(b) である。（補正前のデータは図 3(a) 参照）

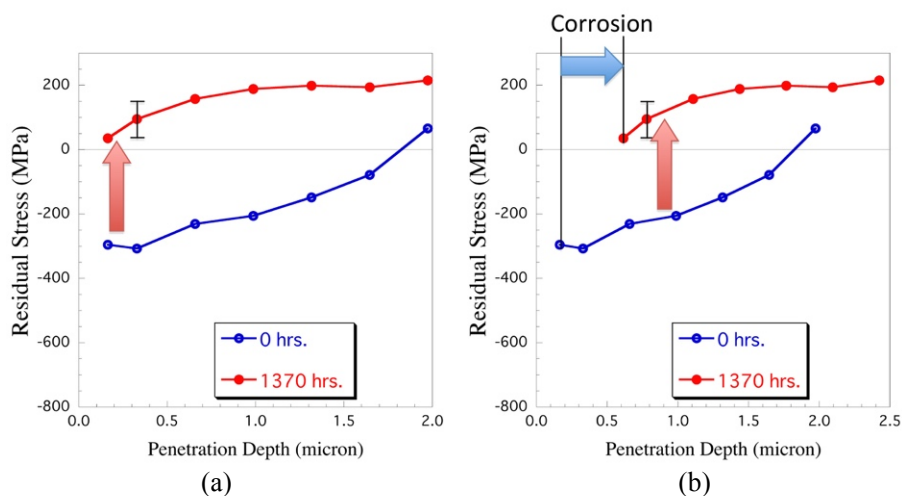


図3. 非鋭敏化低炭素 Type 316L オーステナイト系ステンレス鋼冷間加工材の残留応力の深さ依存性 (a) データから直接求められる値、(b) 腐食による界面の後退を考慮して補正した値。青線：未浸漬試験片、赤線：1370 時間浸漬の試験片。

一方、スピネル型酸化物の酸化皮膜内の残留応力測定時のピークプロファイル($\sin^2\psi = 0.1$ および 0.5 の場合)と $\sin^2\psi-2\theta$ プロットを図 4 に示す。ピーク半値幅に比べてピークセンターのシフト量は小さく精度的にはギリギリの感は否めないが、 $\sin^2\psi-2\theta$ プロットには一定の傾向が認められ、その傾きを応力に換算すると -350 ± 80 MPa 程度の圧縮残留応力という結果になる。

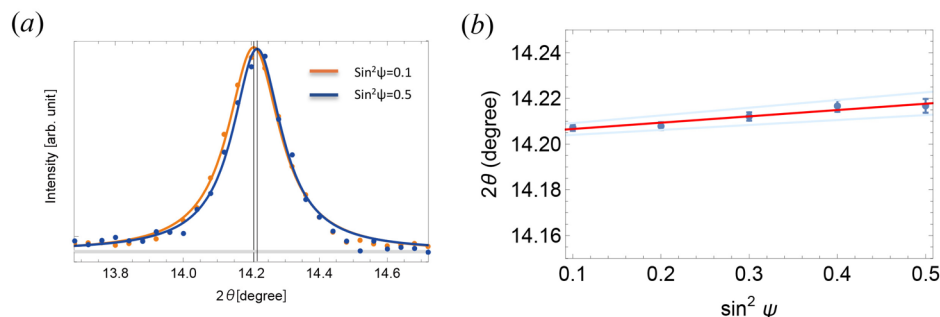


図 4. 1370 時間浸漬試験片の上に生成したスピネル型酸化物の(a) 0 2 2 反射のピークプロファイル ($\sin^2\psi = 0.1$ および 0.5 の場合。ピークプロファイルはピークの形状を比較し易いようにピーク強度で規格化してある。)、(b) $\sin^2\psi-2\theta$ プロット。 $\sin^2\psi-2\theta$ プロット中、水色線は confidence level = 0.7 の境界線。

図 3(b)からは、酸化皮膜形成後の母材側 Type 316L オーステナイト系ステンレス鋼では酸化皮膜直下で圧縮残留応力が 300 MPa 程度軽減されており、深くなっていくにつれて未浸漬試験片との差がなくなっていく傾向が見て取れる。酸化皮膜直下での母材側の残留応力変化量は酸化皮膜側の残留応力とほぼ一致している。母材側が酸化物との界面から強い影響を受けている可能性が示唆される。もし、上記の結果に加えて、界面の腐食による後退量は $0.1 \mu\text{m}$ 以下であると推定される 300 時間浸漬試験片についても同様の結果が得られれば、再現性が確認されるのに加え、残留応力変化の主たる要因は腐食によって表面付近の母材が失われるためではなく、生成した酸化皮膜と母材側の力学的な相互作用によるものであろうという推定もできる。また、浸漬初期の段階から母材側の圧縮残留応力が解消してしまう可能性も同時に確認されることになる。そこで今回の課題番号 2012A1019 では 300 時間浸漬試験片についてより詳しく測定することとした。

今後の課題：

今回の課題番号 2012A1019 では、深さ補正量がより少ない 300 時間浸漬試験片について、母材金属と酸化皮膜側の双方の残留応力についてより慎重に測定し、酸化皮膜形成による応力因子の変化についてより明確な議論ができるように努力することとした。応力腐食割れへの力学的な影響についての総合的な考察については今回の課題番号 2012A1019 の成果報告で詳しく記述する。

謝辞：

本研究は、科研費（研究課題番号：22360396）の助成を受けて行われた。また、研究の一部については産学共同研究の PEACE-E プロジェクトとして、東京電力株式会社、関西電力株式会社、東北電力株式会社、日本原子力発電株式会社、中部電力株式会社、株式会社日立製作所、三菱重工業株式会社、株式会社東芝、株式会社 IHI、仏国 Électricité de France、中国 Suzhou Nuclear Power Research Institute、米国 Electric Power Research Institute の財政的支援を受けている。

参考文献：

- [1] 小若正倫, 長野博夫, 吉川州彦, 三浦 実, 太田 邦雄, 永田三郎: 火力原子力発電, **32**, 1303 (1981).
- [2] 鈴木俊一, 熊谷克彦, 設楽 親, 水谷 淳, 坂下彰浩, 徳間英昭, 山下裕宣: 保全学, **3**, No.2, 65 (2004).
- [3] L.E Thomas and S.M. Bruemmer : *Corrosion* **56**, 572 (2000).

[4] 秋庭義明, 田中啓介, 鈴木賢治, 柳瀬悦也, 西尾光司, 楠見之博, 尾角英毅, 新井和夫: 材料, **52**, No.7, 764 (2004).

©JASRI

(Received: February 9, 2015; Early edition: May 25, 2016;
Accepted: June 24, 2016; Published: July 25, 2016)