

# 高温水中で生成するSUS316の表面皮膜およびIGSCCき裂先端の分析

## Analysis of IGSCC Crack Tip and Oxide Film on SUS 316 Generated under High Temperature Water

寺地 巧 (Takumi Terachi)\* 藤井 克彦 (Katsuhiko Fujii)\* 有岡 孝司 (Koji Arioka)\*

**要約** PWRの1次系模擬環境下において、強い冷間加工を加えたSUS316のIGSCC感受性がSSRT試験により確認されている。またその感受性は、溶存水素濃度およびほう酸濃度などの水化学環境の影響を受けることが報告されている。そこで強い冷間加工を加えたSUS316を用いPWRの1次系模擬環境下においてSSRT試験を行い、TEMおよびAESによりIGSCCき裂先端と表面皮膜について詳細分析を実施した。

その結果、以下のことが明らかになった。(1)試験片表面の皮膜は、溶解再析出により成長した $\text{Fe}_3\text{O}_4$ による外層と $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ を主成分とする緻密な粒の内層を構成し、皮膜と母材の境界ではNiが濃化する。(2)き裂内には溶解再析出により成長した $\text{Fe}_3\text{O}_4$ が存在する。(3)粒界破面上の皮膜は試験片表面の1/10程度と薄く、また粒界面によっても粒状析出物の量に大きな差を生じる。(4)き裂先端部では微細なCrリッチ酸化物が存在し、反応フロントにあたる領域ではNiが濃化する。このNi濃化領域の生成は、き裂先端部においてFeとCrが選択的に溶出したことが原因と考えられ、このことからき裂進展には腐食が影響すると推察される。

**キーワード** き裂先端, 皮膜, SUS316, SCC, PWR, TEM

**Abstract** Recent studies on IGSCC by slow strain rate technique (SSRT) testing under simulated PWR primary water condition showed that IGSCC occurred on cold deformed SUS 316. Also the susceptibilities were reported to be influenced by water chemistry such as dissolved hydrogen and boric acid concentration. In this work high-resolution characterization of the crack tips and the oxide films have been carried out to make clear the role of water chemistry on IGSCC.

From detailed observation, the following results were observed: (1) The oxide film formed on SUS 316 after the SSRT was composed with two layers. The outer layer mainly consisted of large particles of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , and the inner layer fine particles of  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ . In addition, Ni enriched matrix was observed under the oxide film. (2) The grained  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  was also recognized inside the crack by redeposit. (3) The oxide film on the fracture surface was thinner than that formed on the specimen surface, and the amount of corrosion products was different each other faces of grain boundaries. (4) Crack tip area was filled with corrosion products that consisted of Cr rich oxide. And Ni enriched and high dislocation density areas were observed near the crack tip. It is thought that the Ni enrichment is caused by selectively dissolutions of Fe and Cr at the crack tip, and hence the corrosion would affect the propagation of the IGSCC.

**Keywords** Crack tip, film, SUS316, SCC, PWR, TEM

## 1. 緒言

加圧水型軽水炉 (pressurized water reactor, PWR) の1次系環境下において、600合金が粒界型応力腐食割れ (inter granular stress corrosion cracking, IGSCC) 感受性を有することは以前から知られていたが<sup>(1)</sup>, ステンレス鋼については実機での事例が酸素滞留部に限られていたため、IGSCC感受性は小さいと考えられていた。しかし、近年になって強い冷

間加工材を用いた感受性評価試験が低歪速度引張試験 (slow strain rate technique, SSRT) により行われ<sup>(2)(3)(4)</sup>, ステンレス鋼もIGSCC感受性を有していることが確認されている。更にこのIGSCC感受性は、水質中のほう酸濃度やリチウム濃度および溶存水素濃度などの影響を受けることが報告されている<sup>(2)(3)</sup>。

一方、近年の水化学処理技術の進歩により、被ばく低減を目的とした亜鉛注入やアンモニアの添加など、技術の多様化が進んでおり、発電所毎の高度な

\* (株)原子力安全システム研究所 技術システム研究所

水質管理が行われつつある。更に、沸騰水型軽水炉 (boiling water reactor, BWR) では高経年化に伴う炉内構造物のSCCが話題を集めている。高度な保全技術を確立するためには、技術の多様化による負の影響や想定外事象についての予測性向上が必要不可欠であり、構造材と冷却水の相互作用と言った基礎的事象への理解を深めることが要求されている。

現在IGSCCメカニズム解明には様々な手法が用いられており、透過型電子顕微鏡 (transmission electron microscope, TEM) によるき裂先端の直接観察もその一つとして知られている。この手法はき裂先端の化学組成や微細構造など最も基本的かつ重要な情報が得られるので、き裂の詳細分析に大変有効である。そのため、既に600合金のき裂先端分析については、Bruemmer<sup>(5)</sup> やTitchmarsh<sup>(6)</sup> およびFujii<sup>(7)</sup> による報告例が存在する。ただし、非鋭敏化ステンレス鋼についてはThomas<sup>(8)</sup> による照射材の観察に限られており、未照射材の観察例は存在しない。

材料と水化学環境の相互作用を理解する手法としては、表面に形成した皮膜の分析が有効であり、高温高压水中におけるステンレス鋼の分析も多くの研究者により取り組まれてきた<sup>(9-13)</sup>。その結果、皮膜は2層構造を有しており、Cr濃度の高い緻密な内層が耐食性に有効であると考えられている。ただし、皮膜断面を直接評価する手法は近年確立された技術であり<sup>(14)(15)</sup>、高温高压水中で生成する皮膜の層構造を明確に示したものは殆ど存在しない。

本研究では、PWRの1次系を模擬した環境で強い冷間加工を加えたSUS316にき裂を生成させ、TEMおよびオージェ電子分光装置 (Auger electron spectroscope, AES) によりき裂断面と酸化皮膜について断面方向からの詳細分析を実施した。

## 2. 実験方法

### 2.1 供試材

研究に用いた供試材はSUS316である。表1に化学成分値を示す。供試材の溶体化処理条件は1150℃、10min熱処理後水冷である。

表1 供試材の化学組成 (wt%)

C	Cr	Mo	Ni	Mn	Si	P	S	Fe
0.049	17.1	2.1	12.0	1.5	0.45	0.027	0.005	Bal.

### 2.2 き裂サンプルの作成 (SSRT試験)

液循環式のオートクレーブを用い、PWRの1次系を模擬した環境 (320℃, 500ppm B+2 ppm Li + 30cc/kg H<sub>2</sub>O DH<sub>2</sub>) において、戸塚らにより開発された促進SSRT試験<sup>(16)</sup>を実施した。試験片形状を図1に示す。促進SSRT試験では試験片中央部へ冷間加工による予歪みを加えることで、冷間加工部に複数の微小き裂を含むSCCを生成させることができる。そのため、微小き裂の発見が容易であり、き裂先端の加工に有利である。

試験片表面は予め#1000のエメリー紙で湿式研磨を行い、アセトンとエタノールにて脱脂を実施した。試験は歪み速度  $1 \times 10^{-7}$ /s において、試験片が破断に至るまで行った。試験時間は約500hであった。

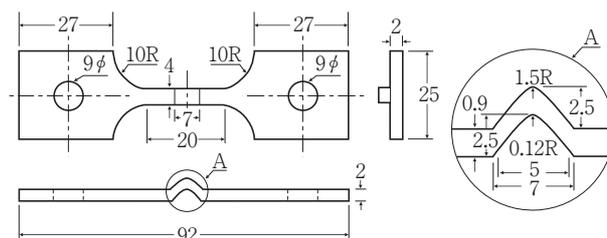


図1 試験片の形状

### 2.3 断面観察用サンプルの加工

未破断の微小き裂を含む試験片を1 mm×1 mm×200 μm程度になるようダイヤモンドカッターにて切り出した後、機械研磨により30 μmまで薄く加工した。次に集束イオンビーム加工装置 (focused ion beam, FIB) にて、スパッタリングを実施することにより研磨面を整え、き裂全景を含む断面方向からの観察を実施した。

更に、詳細分析を実施する目的で、FIBを用い藤井らが確立した手法<sup>(14)</sup>によりTEM分析用試料の薄膜化を行った。この手法ではき裂先端や表面などの特定の領域をTEM観察用の薄膜に加工することが可能であるため、き裂先端などの局所観察に有利である。

## 2.4 き裂および表面皮膜の分析

き裂および表面皮膜双方において、全体の傾向に関するマクロ情報の取得には、電界放射型走査電子顕微鏡 (FE-SEM) と AES を用いた。AES による深さ方向の分析条件を表 2 に示す。

一方、微小領域の観察には電界放射型透過型電子顕微鏡 (FE-TEM) を用い、電子線回折法とエネルギー分散分光法 (energy dispersive spectroscopy, EDS) を併用することにより、詳細なキャラクターゼーションを実施した。TEM 観察は (株) 日立製作所製 HF3000 により加速電圧 300kV にて行い、EDS には (株) ノーラン社製 Voyager V4 を使用した。

表 2 AES 分析の測定条件

測定器		アルバックファイ社製 SAM-680
電子銃条件	加速電圧	10kV
	電流	10mA
イオン銃 (Sputter用)	イオン種別	Ar <sup>+</sup>
	加速電圧	2kV
	スパッタ面積	1mm×1mm
スパッタレート (SiO <sub>2</sub> )		26.5nm/min

## 3. 結果と考察

### 3.1 表面皮膜の詳細分析

#### 3.1.1 FE-SEMによる観察

FE-SEMによる表面皮膜構造の観察結果を図 2 に示す。皮膜の表層は正 8 面体の粒状酸化物で覆われており、その粒径は 0.2 μm ~ 3 μm であった。

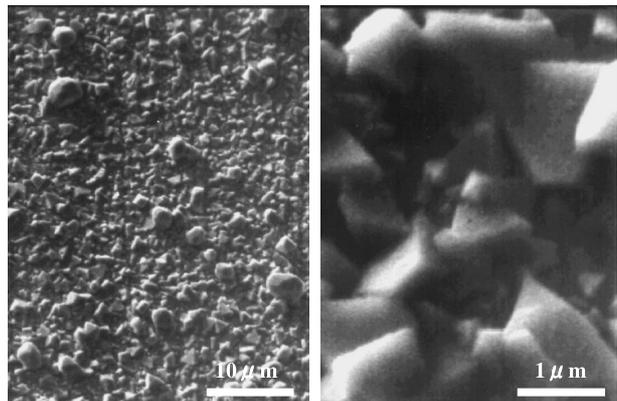
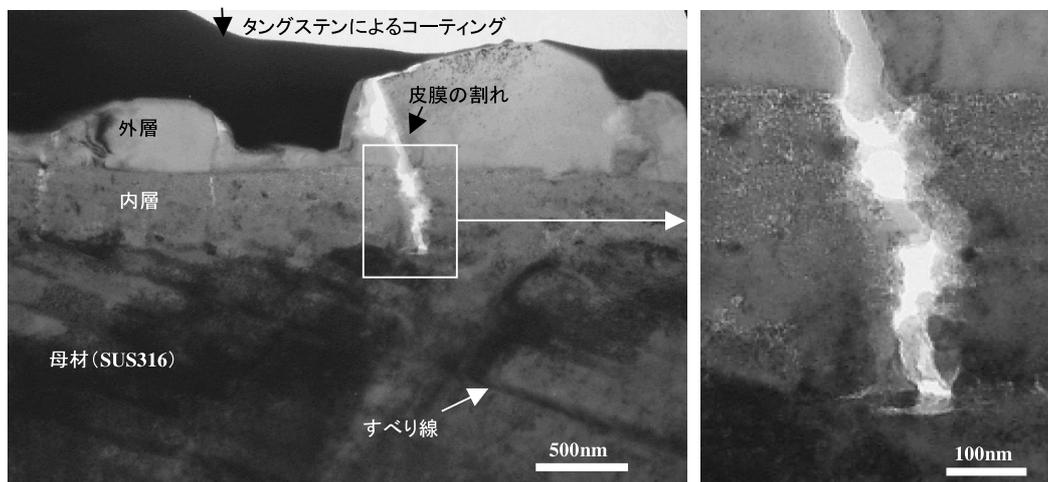


図 2 FE-SEMによる表面皮膜構造観察結果

#### 3.1.2 TEMによる断面観察

試験片表面に生成した表面皮膜の、断面方向からの TEM 観察結果を図 3 に示す。TEM 像から表面皮膜は外層と内層の 2 層構造であることがわかる。外層は粒状の析出物であり、溶解再析出により成長したと考えられ、内層は 500nm 程度の膜状の構造であることが観察された。



(a) 皮膜断面の TEM 像

(b) 皮膜の割れ領域の拡大図

図 3 TEMによる表面皮膜の詳細断面観察結果

一方、表面皮膜の一部に割れが認められた。割れ部の拡大図を図3 (b)に示す。割れ先端部における開口幅は40nm程度と大きく、割れ入り口における開口幅と大差無いことから、皮膜がある程度の厚さまで成長した後、大きく開口したと考えられる。

皮膜直下の母材には結晶格子が滑ることによって発生したと考えられる、すべり線状のコントラストが観察された。

### 3.1.3 TEM/EDSによる組成分析

図4は表面皮膜のEDSによる元素マッピング像である。また、図5、図6に同様の領域におけるEDSによる線分析、点分析結果を示す。いずれの分析結果からも、外層はFeを主成分とする酸化物であり、内層はCrとFeの酸化物であることが確認された。また、表面皮膜と母材の境界領域では、Niが濃化していることが観察された。図5の線分析の結果から、Niの濃化は金属材料中（母材中）での事象であり、その領域は50~70nmであることがわかる、また、図6から最大約27at%まで濃化していることが確認できた。

本研究で用いた供試材はSUS316であり、SUS304との大きな違いはMoの添加によって耐食性を向上させている点である。そのため、Moは皮膜中に取り込まれ、それを安定させることが予想された。しかし、図6の点分析結果では、皮膜中にはMoが殆ど存在せず、むしろNiと同様に境界部で濃化していることが確認できた。

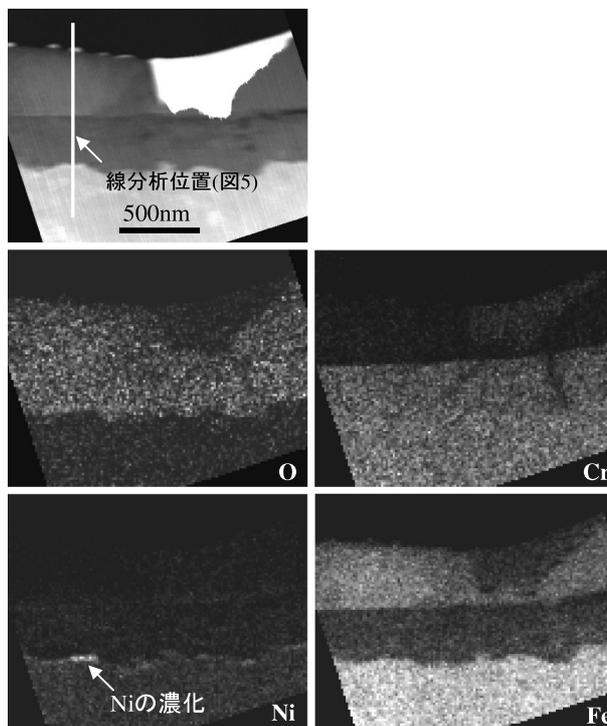


図4 表面皮膜断面のEDSによる元素マッピング像

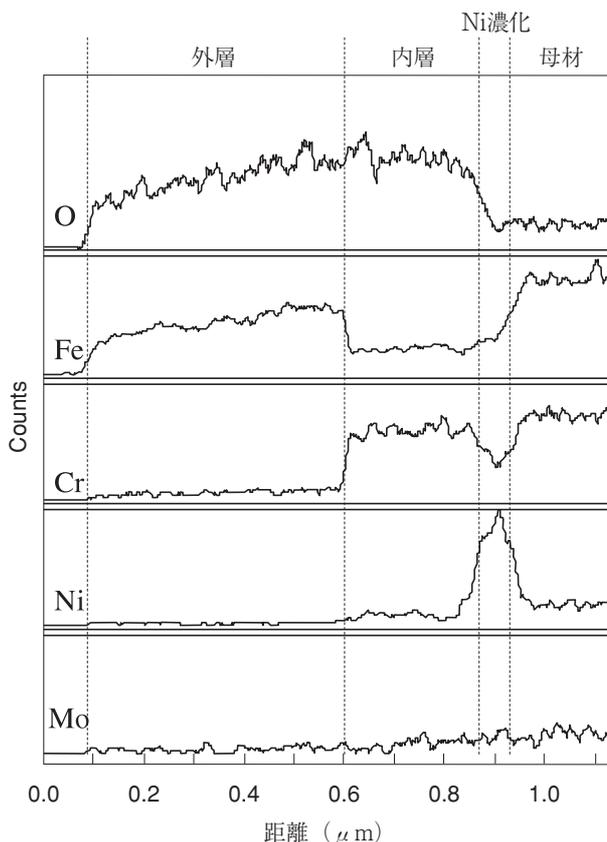


図5 表面皮膜断面のEDSによる線分析結果

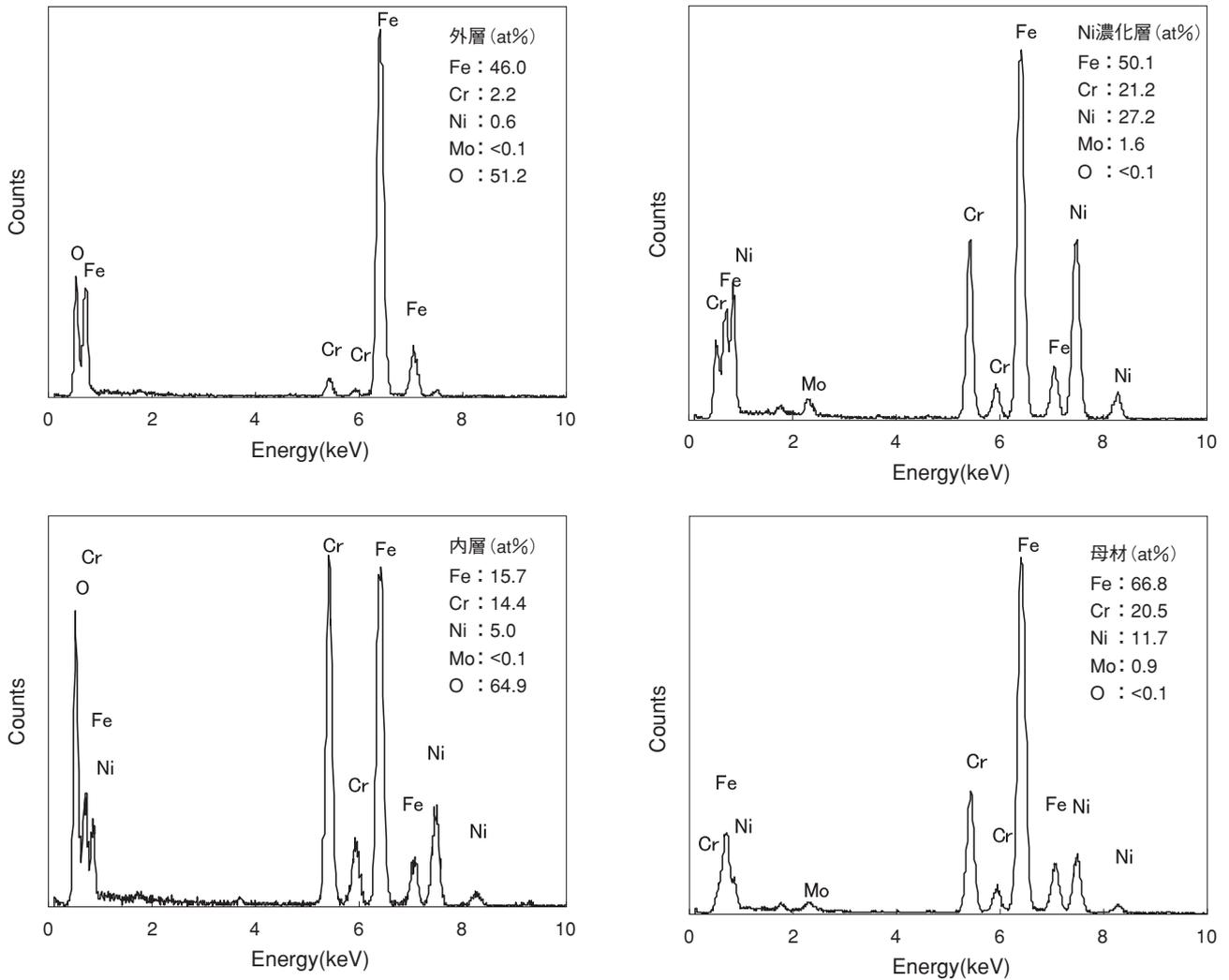
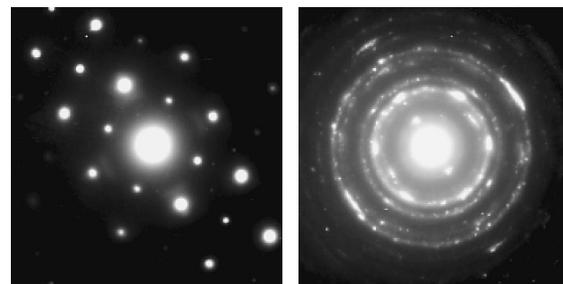


図6 表面皮膜断面のEDSによる点分析結果

### 3.1.4 表面皮膜の電子線回折

表面皮膜の電子線回折結果を図7に示す。電子線回折による構造解析では、外層と内層の双方がスピネル型構造の酸化物であることが確認された。ただし、外層はスポット状、内層はリング状の回折像を示しているため、外層は単一の結晶粒で構成されており、内層は微細粒が密集した構造をしていることがわかった。このことから、外層皮膜は溶解再析出により成長した単一結晶であり、内層と異なる成長機構であると考えられる。



(a)外層皮膜 スピネル型構造のスポット (b)内層皮膜 スピネル型構造のリング

図7 電子線回折による表面皮膜分析結果

### 3.1.5 AESによる深さ方向分析

FIBで加工を実施するTEM観察は、広範囲を薄膜化することが困難であるため、観察領域が $8\ \mu\text{m}$ 程度に限定される。そのため、局所的なデータとなり、皮膜全体の傾向を見誤る可能性がある。そこで、 $50\ \mu\text{m}\times 50\ \mu\text{m}$ 程度の比較的広範囲におよぶ領域についてAESによる深さ方向分析を実施した。表面方向から $\text{Ar}^+$ によりスパッタリングし、AES分析を実施した結果を図8に示す。この分析手法では表層に存在する粒状析出物の影響が大きく、不均一な層構造を評価するには至らなかった。しかしこの分析結果から、皮膜中にNiが約3at%、Crが約5at%含まれていることが明らかとなった。これは、図6に示したEDSによる分析結果において、外層皮膜にNiが殆ど存在しないとする分析結果と異なる特徴である。つまり、局所的な分析では外層はFe酸化物であると評価されるが、広域のデータからはNi、Crも外層に若干量存在することが確認された。

一般にAES分析における皮膜厚さ評価には、酸素濃度が表層から半分になるスパッタリング時間が使用されている。本分析における $\text{SiO}_2$ 換算のスパッタレートは $26.5\text{nm}/\text{min}$ であり、酸素濃度が表層の半分になるスパッタリング時間から皮膜厚さを概算すると約 $930\text{nm}$ となる。この値はTEMによる断面観察結果と概ね一致している。

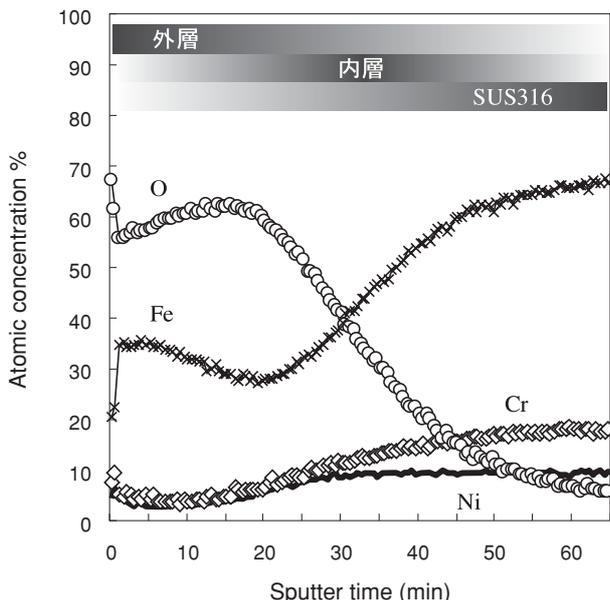


図8 AESによる皮膜の深さ方向分析

### 3.1.6 AESによる断面方向からの分析

有岡らによれば、溶液中のほう酸がステンレス鋼のPWSCC感受性を改善するとしている<sup>(2)</sup>。そのため皮膜の分析には、ほう酸が皮膜中に取り込まれることを考慮する必要がある。オージェ電子は重元素より軽元素から放出される割合が高く、ほう素などの軽元素分析にはEDSより優れた感度を有している。そこで、AESにより断面方向から表面皮膜分析を実施した。図9はその分析結果である。ほう素のオージェ電子エネルギーは約 $178\text{eV}$ であるが、外層・内層いずれの分析結果にもピークは確認されなかった。ただし、この測定条件における検出限界は $1\sim 0.1\text{at}\%$ 程度であると考えられ、それ以下の濃度で存在する可能性は否定できない。

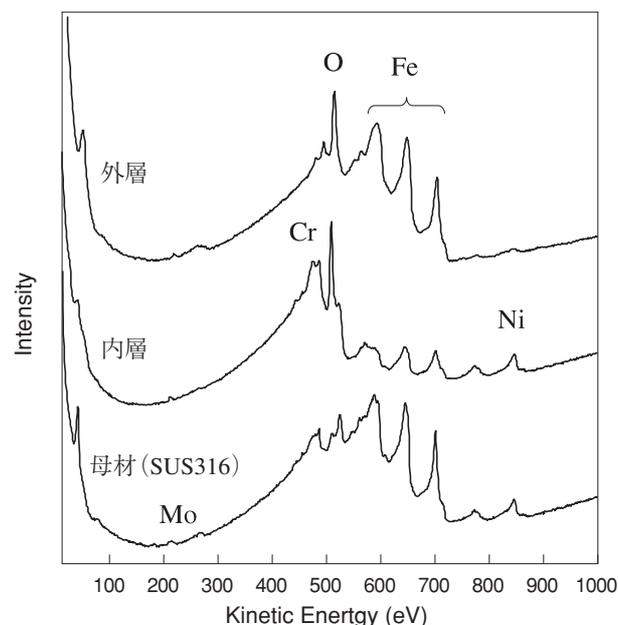


図9 AESによる皮膜分析結果

### 3.1.7 表面皮膜構造について

種々の分析手法により評価した結果から、表面皮膜構造は図10の模式図で示すことができる。

TEMによる観察から、表面皮膜の外層はFeを主体とした酸化物であり、その厚さは結晶一つ分に相当することがわかった。そのため、皮膜の外層は $\text{Fe}_3\text{O}_4$ を主成分としていると推定できる。ただし、母材成分であるNiとCrについても、外層に僅かながら含まれていることがAESにより確認された。スピネル型構造の酸化物は非化学量論組成を取り、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 中に $\text{Ni}\cdot\text{Cr}$ が混在した状態( $\text{FexCryNizO}_4$ )を構成する

ことが知られている。しかし、EDSで分析した外層中のFe濃度は高く、Niは殆ど含まれていなかった。そのため、 $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ に近い組成の析出物が混在していると考えられる。なお、実機プラントにおけるクラッドの主成分は $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ であり、この環境中で $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ が生成することは証明されている<sup>(17)</sup>。

表面皮膜の内層は、Fe,Crによるスピネル型酸化物であり、 $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ を主体としてしていると考えられる。また、電子線回折結果とTEM観察から緻密な粒が密集した構造であることが確認された。PWR 1次系環境下におけるステンレス鋼表面での反応は、水素の酸化還元反応が支配的であり、腐食電位は $-830\text{mV}$ 程度である<sup>(18)(19)</sup>。この環境におけるFe・Cr・Niの3元素において熱力学的に最も安定な物質は $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ であり<sup>(20)</sup>、内層皮膜と一致する。

断面方向からの分析結果からは、皮膜と母材の境界でNiが濃化していることが観察された。このNiの濃化は母材中での現象であるため、母材成分の拡散速度と熱力学的な安定性の違いが、Niの濃化を引き起こしたと考えられる。つまり、Fe・Crが先に溶解し、Niが母材中に取り残されたと考察できるが、確証を得るには定量的な評価が必要である。

ステンレス鋼の耐食性には、Crリッチな酸化皮膜の寄与が大きいと考えられている。この点に於いて今回の観察結果は従来からの知見と合致しており、緻密かつ安定な内層が母材の酸化を防いでいると考えられる。

KimはBWRの水素注入環境条件（HWC, 150ppb DH, 15ppb DO）で生成するSUS316の表面皮膜について分析しており、その条件では $\text{Fe}_3\text{O}_4$ による外層と $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ を主体とした緻密な内層が構築されることを報告している<sup>(9)</sup>。これは本研究で観察されたPWR条件での皮膜と概ね一致しており、両環境における表面での電気化学反応は、定性的には差がないといえる。

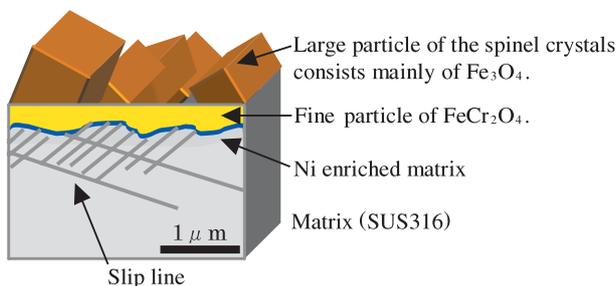


図10 表面皮膜構造の模式図

## 3.2 き裂の詳細分析

### 3.2.1 き裂起点部の観察

図11に試験片表面に生成したき裂起点部の観察結果を示す。き裂は粒界に沿って発生した未破断のIGSCCであり、開口幅は $8\ \mu\text{m}$ 程度である。観察結果から、試験片表面とき裂内では腐食生成物の量に大きな差があることがわかった。高温高圧水中においても、金属表面の仕上げ状態によって腐食挙動が変化することは既に報告されている<sup>(13)</sup>。そのため、試験片表面の研磨面と粒界面では、研磨面の方が腐食されやすいと理解できる。つまり、IGSCC破面内では試験片表面より腐食量が少ないと考えられる。なお、同一のき裂内でも粒界面により腐食生成物の量に差があることが観察された。

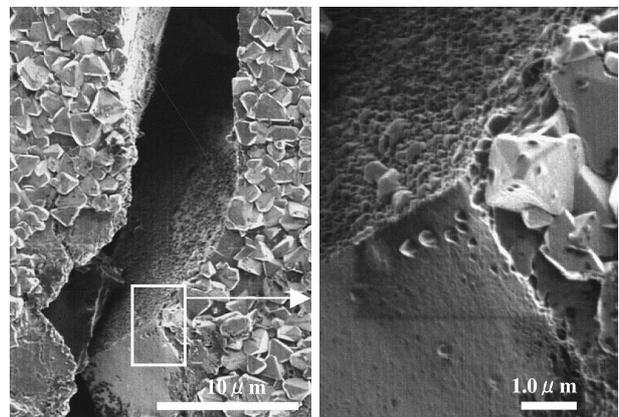


図11 き裂起点部のFE-SEM像

### 3.2.2 AESによるき裂断面の観察

FIBにより加工したき裂断面のFE-SEM像を図12に示す。き裂は結晶粒界に沿って進展したIGSCCである。図12(b)から、き裂の内面は酸化物が多い面と少ない面で構成されており、皮膜が片面側で選択的に成長していることがわかる。また、皮膜の薄い面には、あたかもき裂進展に伴って生成したかに見える、すべりステップ状の様相が認められた。

図13に図12(b)領域内のAESによる元素マッピング像を示す。FeとCrの元素マッピング像から、皮膜が厚い面はFeを主体とした外層と、Crリッチな内層による2層構造を形成していることが確認できた。これは試験片表面の皮膜構造と概ね一致する。

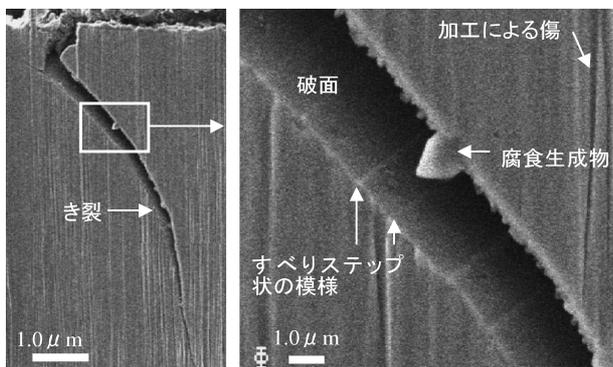


図12 き裂断面のFE-SEM像

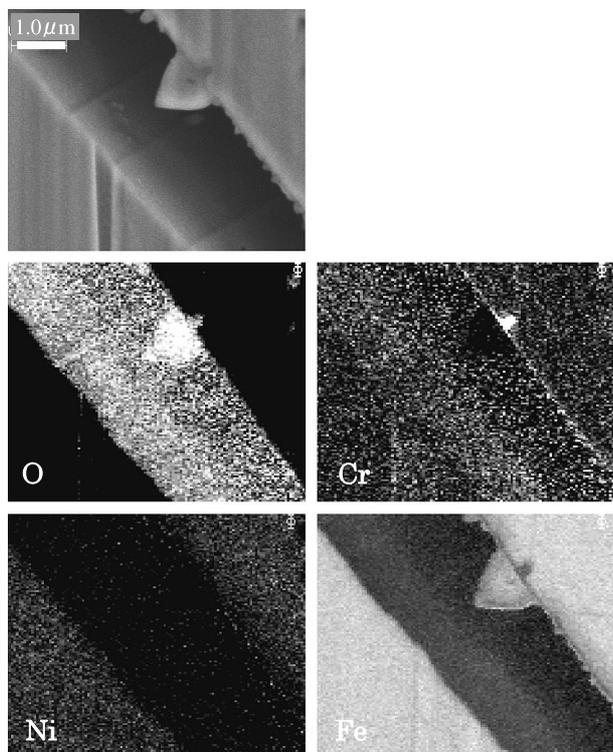
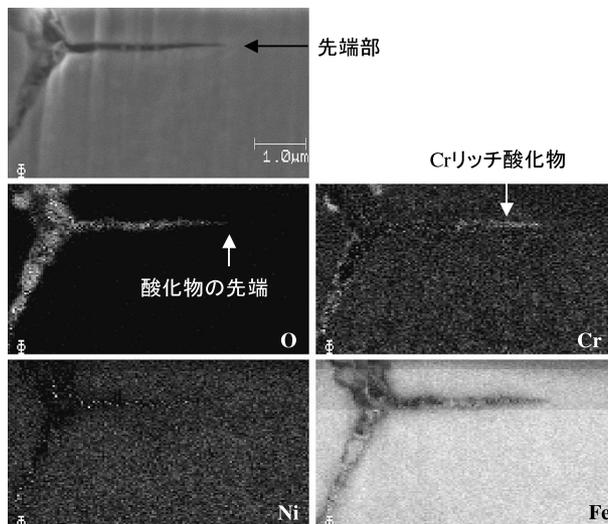


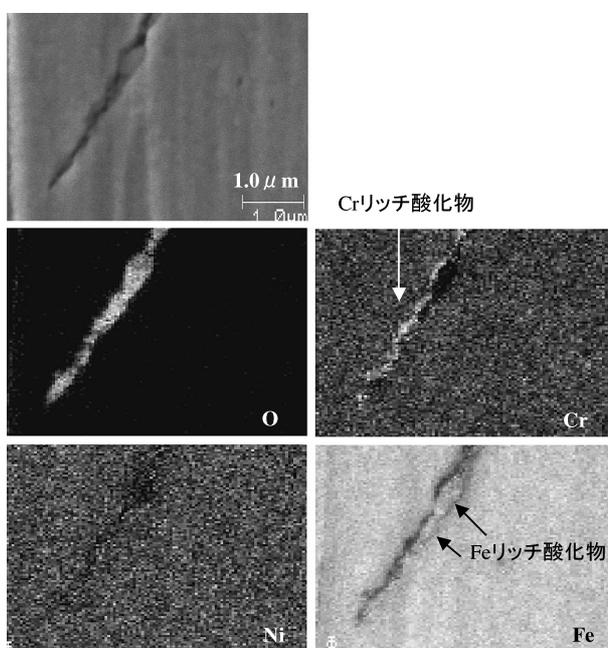
図13 き裂断面のAESによる元素マッピング像

図14(a)は粒界の三重点から3 μm程度進展したき裂断面のAESによる元素マッピング像である。600合金では粒界に沿った内部酸化が報告されているが<sup>(7)</sup>、このき裂先端は酸化物の先端と一致しており、内部酸化は認められない。き裂内の酸化物はFeリッチなものが多いが、母材と接触している領域ではCrリッチな酸化物が比較的多く確認された。特に、き裂先端から1.5 μmの領域におけるCr濃度上昇は顕著である。

図14(b)は図14(a)の三重点から、図中の左下に進展したき裂の先端部である。こちらもFeリッチな粒状の酸化物と、Crリッチな酸化物が同様に観察された。ただし異なる特徴として、き裂の片側（図中での左側）にCrが多く存在することが確認できた。



(a)



(b) (a)中の3重点から図中の左下に進展したき裂先端部

図14 き裂先端部のAESによる元素マッピング像

### 3.2.3 き裂断面のTEM分析結果

き裂断面のTEM分析結果を図15に示す。き裂は約200nm開口しており、両側の破面で約40nmの皮膜が観察された。ただし、粒状の腐食生成物が存在するのは図中左側の破面に限られていた。

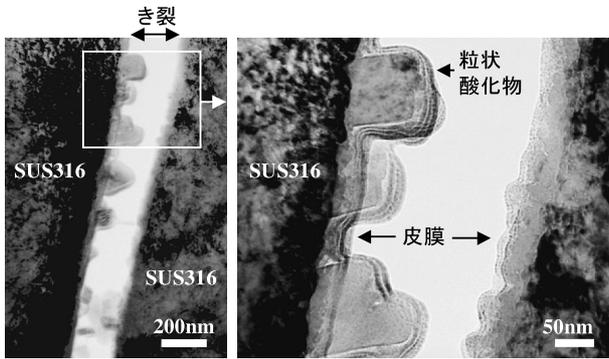


図15 き裂断面のTEM像

### 3.2.4 き裂先端のTEM分析

き裂全景のSIM (Scanning Ion Microscope) 像を図16(a)に示す。き裂の起点部には2 μmの段差が存在し、起点から9 μmのき裂内部においても、段差が認められた。段差の発生には、粒界すべりが影響していると考えられる。

図16(b)はき裂先端部のTEM像である。き裂内には、き裂開口幅と同じ粒径の腐食生成物が多数観察された。その内の一つについての電子線回折像を図16(b)中に、またEDSによる組成分析結果を図17に示す。電子線回折とEDSによる分析結果から、き裂内に存在する粒状の腐食生成物はスピネル型構造のFeを主成分とする酸化物であることが確認された。そのため、粒状の酸化物は溶解再析出により成長したFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>であると考えられる。これは表面皮膜に形成された外層と同じ物質である。

更なき裂先端部を拡大したものと、同じ領域のEDSによる元素マッピング像を図18に示す。先端部周辺の500nm程度の領域では、る転位の集積が認められ、き裂先端付近まで酸化物が存在することが確認できた。一方、反応フロントの領域では、Niの濃化が観察された。図19はこのNi濃化領域のEDSによる点分析結果である。この領域では酸素が存在せず、Niと同様にMo濃度が上昇していることが確認された。き裂先端部におけるNiの濃化はBruegger<sup>(5)</sup> や藤井<sup>(7)</sup> によるNi基合金の観察でも確認されている。

図18のき裂先端部を更に拡大したものを、図20に示す。図から、先端部周辺に存在する酸化物が、2 ~ 3 nm程度と非常に微細な構造を取ることが確認された。

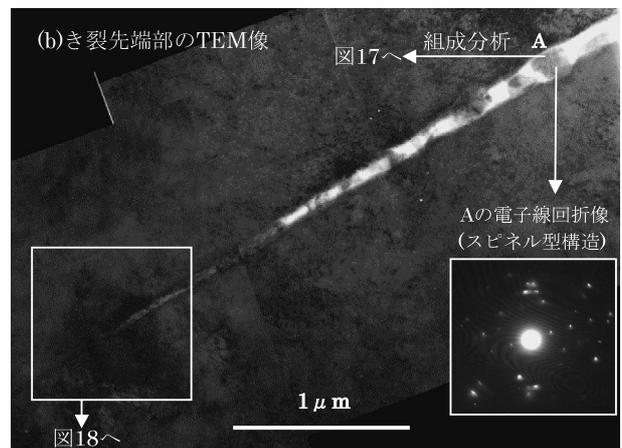
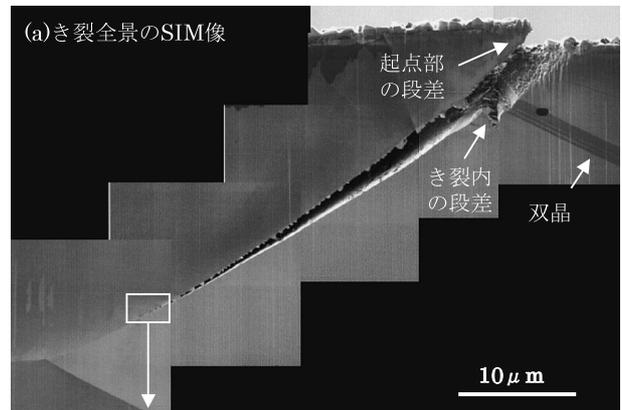


図16 き裂全景のSIM像(a)およびその先端部のTEM像(b)と電子線回折像(c)

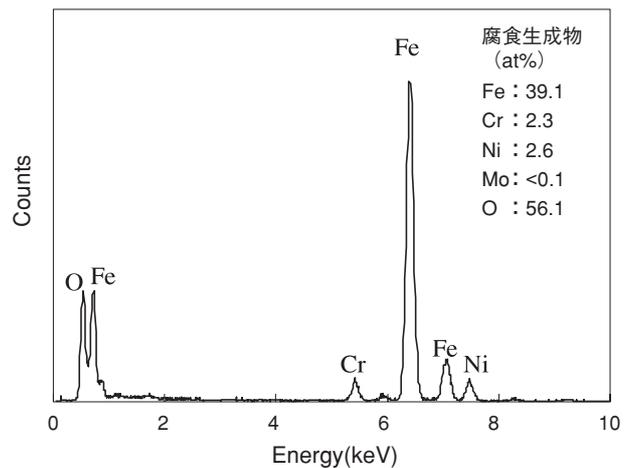


図17 き裂内腐食生成物のEDSによる組成分析結果

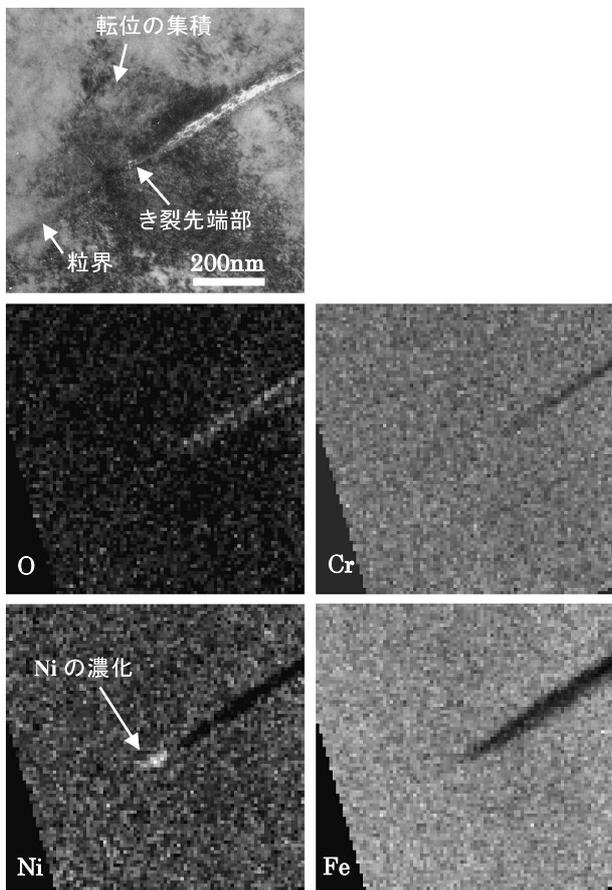


図18 き裂先端部のTEM像とEDSによる元素マッピング像

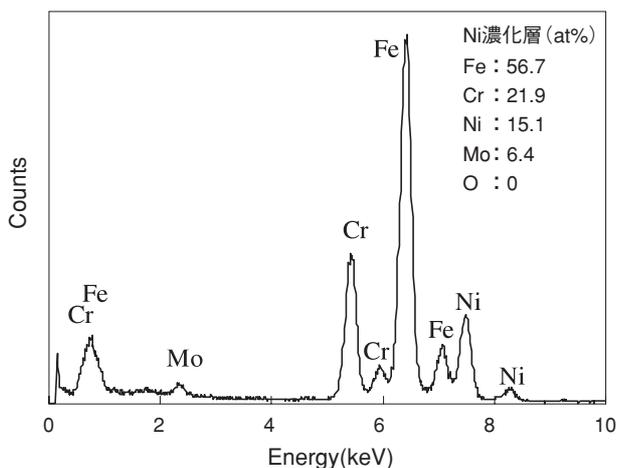


図19 Ni濃化領域のEDSによる組成分析結果

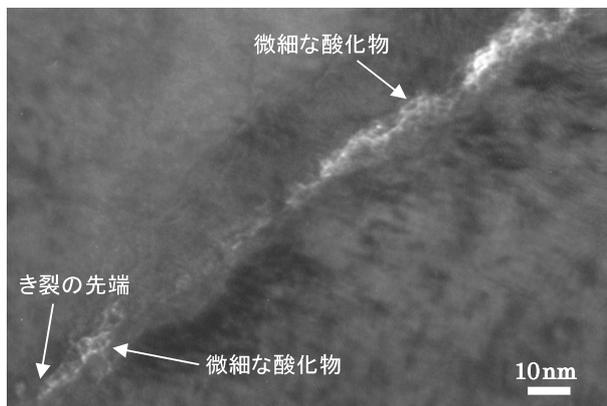


図20 き裂先端部のTEM像

### 3.2.5 き裂形態について

TEMおよびAESを用いたき裂断面方向からの観察結果から、ステンレス鋼のIGSCCき裂を図21に示す模式図で表すことができる。き裂内に析出した粒状の腐食生成物は $Fe_3O_4$ であり、表面皮膜の外層と同一の形態であった。内層皮膜は約40nmと薄く、構造の同定には至らなかったが、表面と同様にCrリッチな酸化物であることが確認された。そのため、試験片表面とき裂内では、同一構造の皮膜を形成すると推定される。

BWRの様に酸素を含む環境では、き裂先端と試験片表面の間で電位差を生じることが知られている。しかし、本研究により観察されたき裂の内側と表面の皮膜の特徴は一致していたため、き裂内と表面では同じ化学反応により酸化が進行したと推察される。そのため、PWRの様に酸素を含まない水素支配型の環境では、き裂内外における電位差は比較的小さいと考えられる。

き裂先端部周辺では2～3nmの微細なCrリッチ酸化物が観察され、反応フロントと考えられる領域ではNiの濃化が観察された。表面皮膜においても、酸化物と母材の境界部でNiの濃化は確認されており、両者は同じメカニズムで生成したと推定される。

Thomasらは、PWR 1次系環境におけるSUS316の照射誘起応力腐食割れ (IASCC) について分析を行っており、き裂内部にスピネル型構造の酸化物が存在し、先端部にMnSが存在することを指摘している<sup>(8)</sup>。本研究ではき裂内にSは観察されなかったが、酸化物の特徴は概ね一致していた。

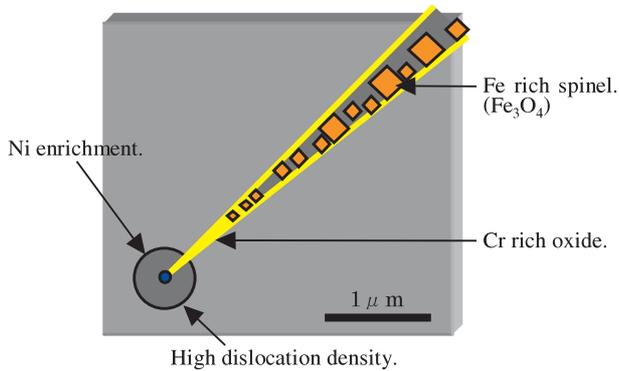


図21 き裂先端部の模式図

### 3.3 PWSCCメカニズムと腐食生成物の関係

き裂先端部の観察から、き裂先端から先への結晶粒界に沿った内部酸化は観察されなかった。そのため、PWSCCに対するき裂内での酸化の影響としては、き裂先端の溶解と、それに伴う水素の発生が考えられる。

先端領域におけるNiの濃化は、そこで選択的にFeとCrが溶解していることを示唆している。しかしながら、その距離は数十nmと非常に短く、き裂進展に与える影響は不明確である。

## 4. まとめ

PWR 1次系を模擬した環境において、強い冷間加工を加えた316ステンレス鋼のき裂と表面皮膜について詳細観察を実施した結果、以下に示す特徴を明らかにすることができた。

- (1) 試験片表面の皮膜は $\text{Fe}_3\text{O}_4$ による外層と、 $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ を主体とした微細粒による内層を構成する。また、母材と酸化皮膜の境界部ではNiが濃化し、母材中に多数のすべり線を形成する。
- (2) き裂の内面（破面）は、試験片表面と比べると皮膜が薄く、更に粒界面によっても差が存在する。生成した皮膜は表面皮膜と同じ構造であると考えられ、き裂の内外に大きな電位差は存在しないと推論できる。
- (3) き裂先端部ではCrリッチな酸化物が存在し、その周辺に転位が集積する。また、粒界に沿った内部酸化は存在せず、反応フロントにあたる領域ではNiが濃化する。これは、き裂先端部でFe・Crが選択的に溶出した結果と考えられる。

## 謝辞

この研究は関西電力の委託研究の一環として実施したものである。ここに記して謝意を表します。更に、本研究の遂行にあたり関電興業(株)の村上 公治、辻井 克実 および平尾 充司 各氏の全面的な協力を得ました。また、(株)原子力安全システム研究所の山田 卓陽 博士からは分析に関する技術指導を承りました。皆様に心より感謝致します。

## 文献

- (1) H. Coriou, L. Grall, M. Pelras and S. Vettier, Third Metallurgy Conference on Corrosion, Saclay, North Holland Publishing Co., Amsterdam, 161 (1959).
- (2) 有岡孝司, 「SUS316の高温水中でのIGSCC感受性に及ぼす水素およびほう酸濃度の影響」, 第49回材料と環境討論会, p.321, (2002).
- (3) K. Arioka, “Effect of Temperature, Hydrogen and Boric Acid Concentration on IGSCC Susceptibility of Annealed 316 Stainless Steel,” *Proc. Fontevraud 5*, Sept. 23-27, (2002).
- (4) N. Totsuka and Z. Szklarska-Smialowska, “Hydrogen induced IGSCC of Two Unsensitized Austenitic Stainless Steels in High-Temperature Water,” *Corrosion*, **44**, p.124 (1988).
- (5) S. M. Bruemmer, “High-Resolution Characterization of Intergranular Attack and Stress Corrosion Cracking of Alloy 600 in High-Temperature Primary Water,” *Corrosion*, **56** [6], p.572, (2000).
- (6) S. Lozano-Perez and J. M. Titchmarsh, “Observation of the Microstructure of Crack Tips in Inconel 600” *Proc. INSS 10th Anniversary*, May 27-29, (2002).
- (7) 藤井克彦, 中島宣雄, 福谷耕司, 他, 「600合金の応力腐食割れき裂先端部の分析」, *INSS Journal*, Vol.8, p.143, (2002).
- (8) L. E. Thomas, S. M. Bruemmer, “Analytical Transmission Electron Microscopy Characterization of Stress Corrosion Cracks an Irradiated Type 316 Stainless Steel Core Component,” *Proc. Fontevraud 5*, Sept. 23-27, (2002).
- (9) Y. J. Kim, “Characterization of the Oxide Film

- Formed on Type 316 Stainless Steel in 288°C Water in Cyclic Normal and Hydrogen Water Chemistries,” *Corrosion*, **51** [11], p.849, (1995).
- (10) Y. J. Kim, “Analysis of Oxide Film Formed on Type 304 Stainless Steel in 288°C Water Containing Oxygen, Hydrogen, and Hydrogen Peroxide,” *Corrosion*, **55** [1], p.81, (1999).
- (11) S. E. Ziemniak and M. Hanson, “Corrosion behavior of 304 stainless steel in high temperature hydrogenated water,” *Corrosion Science*, **44**, p.2209, (2002).
- (12) B. Stelleag, “The Mechanism of Oxide Film Formation on Austenitic Stainless Steels in High Temperature Water,” *Corrosion Science*, **40** [2/3], p.337 (1998).
- (13) R. L. Tapping, R. D. Davidson, E. Mcalpine, et al., “The Composition and Morphology of Oxide Films Formed on Type 304 Stainless Steel in Lithiated High Temperature Water,” *Corrosion Science*, **26** [8], p.563, (1986).
- (14) 藤井克彦, 福谷耕司, 中島宣雄 「加圧水型原子炉 1 次冷却材環境における600合金表面での酸化機構のTEMによる直接評価」日本原子力学会和文誌 **1** [2], p.127, (2002).
- (15) Y. Nemoto, Y. Miwa, M. Kikuchi, et al., “Development of Analytical Method and Study about Microstructure of Oxide Films on Stainless Steel,” *J. Nucl. Sci, Technol.*, **39** [9], p.996, (2002).
- (16) N. Totsuka, E. Lunarska, G. cragnolino, Z. Szklarska-Smialowska, “Effect of Hydrogen on the Intergranular Stress Corrosion Cracking of Alloy 600 in High Temperature Aqueous Environments,” *Corrosion*, **43** [8], p.505, (1987).
- (17) Y. L. Sandler, “Structure of PWR Peimary Corrosion Products,” *Corrosion*, **35** [5], p.205, (1979).
- (18) 有岡孝司, 寺地巧, 「PWR条件でのSUS316の電位に及ぼす酸素, 水素濃度および材料中Cr濃度の影響」日本原子力学会春の年会, p.737, (2002).
- (19) A. Bertuch, K. Arioka, D.D. Macdnaod, et al., “Modeling the Corrosion Behaviors of the Heat Transport Circuits of Light Water Nuclear Reactors,” *Proc. of 6<sup>th</sup> Int. Conf. Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems Water Reactors*, NACE, 905, (1993).
- (20) B. Beverskog, I. Pujgdomenech, “Pourbaix Diagrams for the Ternary System of Iron-Chromium-Nickel,” *Corrosion*, **55** [11], 1077, (1999).