

# 非鋭敏化ステンレス鋼の応力腐食割れに及ぼす電位依存性 および発生と進展機構に及ぼす粒界クリープの役割

Potential dependencies on IGSCC growth of non-sensitized stainless steels in high temperature water and role of Grain Boundary Creep on IGSCC Initiation and Propagation

有岡 孝司 (Koji Arioka)\* 山田 卓陽 (Takuyou Yamada)\* 寺地 巧 (Takumi Terachi)\*

**要約** 非鋭敏化ステンレス鋼の粒界型応力腐食割れ (IGSCC) 進展速度を水素添加および酸素添加高温水中で測定し、以下の知見を得た。(1) 高温水中での非鋭敏化ステンレス鋼の SCC 進展速度は冷間加工の増加と共に大きくなる。この傾向は、酸素を含む高電位の高温水中のみならず、水素を含む低電位高温水中でも類似である。(2) 冷間加工した非鋭敏化ステンレス鋼の SCC 進展速度は、顕著な電位依存性を示し、酸素の高い環境で大きな値を示す。(3) 冷間加工した非鋭敏化ステンレス鋼の SCC 進展速度は電位にかかわらず単調なアレニウス型の温度依存性を示し、温度の上昇と共にき裂進展速度は大きくなる。上記のように、水素添加、酸素添加の差による環境の電位の差に関係なく、冷間加工の増加および温度の上昇はき裂進展速度を加速する類似の挙動が実験的に確認された。そこで、その共通する IGSCC 挙動の機構解明を目的に、き裂の発生および進展過程における粒界クリープの役割を検討し、下記の結果を得た。(4) 冷間加工した非鋭敏化ステンレス鋼は 320 °C でも粒界クリープ変形を生じる。(5) 冷間加工した非鋭敏化ステンレス鋼のクリープによる粒界き裂進展速度は、高温水中での IGSCC 進展速度と類似の冷間加工、加工方位および温度依存性を示す。(6) 粒界クリープき裂先端で Ni 濃化および Fe/Cr の欠乏が確認された。この観察結果は、き裂先端で応力勾配を駆動力とする空孔粒界拡散の進行を示唆している。得られた結果から、粒界拡散クリープが高温水中での IGSCC の発生と進展に重要な役割を果たしているものと考えられる。得られた結果をもとに応力加速空孔粒界拡散誘起 IGSCC の発生と進展モデルを考察した。

**キーワード** ステンレス鋼, IGSCC, 冷間加工, 粒界クリープ, 空孔粒界拡散

**Abstract** Crack growth measurements were performed in hydrogenated and oxygenated high temperature water to examine the effect of cold work, rolling direction, and temperature dependence on crack growth rate in low and high potential environments using cold rolled Type 316 (UNS S 31600) and Type 304 (UNS S30400). Furthermore to consider the role of grain boundary creep on IGSCC initiation and propagation process, creep crack growth measurements were performed to examine the influence of cold work, rolling direction, and temperature dependence. And following results were obtained. (1) Cold work strongly affect on crack growth rate not only in hydrogenated water, but in oxygenated water. (2) Crack growth rate is strongly depending on the potential of the environment. Much faster crack growth rate was observed in oxygenated water in comparison with that in hydrogenated water. (3) Simple arrhenius type temperature dependence on crack growth rate was confirmed on CW 316 in high and low potential environments. (4) Significant creep deformation does occur at 320 °C on CW 316. (5) Similar cold work, rolling direction, and temperature dependence on IGSCC and creep crack growth were observed. (6) Ni enrichment and Fe depletion was observed just ahead the crack tip. This suggested that grain boundary diffusion does occur at the crack tip under stress gradient. The similar dependences of temperature, cold work and rolling direction on IGSCC and creep behaviors suggest that grain boundary creep (GB creep) and grain boundary sliding (GB sliding) plays an important role in conjunction with other reactions such as crack tip corrosion, dissolution, and hydrogen adsorption.

**Keywords** stainless steel, IGSCC, cold work, grain boundary creep, grain boundary vacancy diffusion

\* (株)原子力安全システム研究所 技術システム研究所

## 1. 序言

加圧水型原子炉 (PWR) 1 次系構造材のステンレス鋼の応力腐食割れは、酸素が滞留する可能性のあるキャノピーシール溶接部<sup>(1)</sup>、および安全注入系第 1 隔離弁の上流側<sup>(2)</sup>での発生事例報告がある。しかし、酸素が除去され水素が添加された RCS (reactor coolant systems) 条件で粒界型応力腐食割れ (inter-granular stress corrosion cracking :IGSCC) が発生した事例は現在においても世界的に報告されていない。この PWR での IGSCC に関する実機運転経歴は、1970 年代前半に再循環配管溶接鋭敏化部で多くの IGSCC を経験した沸騰水型原子炉 (BWR) のそれと大きく異なる。炉型の差による IGSCC 感受性の違いは、系統水中の酸素濃度の差に起因する鋭敏化部での溶解に及ぼす系統水中での電位の差が原因として考えられ、IGSCC の発生と進展に臨界電位<sup>(3)(4)</sup>があるとの考え方が主流となった。その結果、PWR 環境での IGSCC の研究は鋭敏化ステンレス鋼の酸素滞留域を模擬した環境での研究が主体となり<sup>(5)~(7)</sup>、水素が添加された PWR 1 次系模擬環境での非鋭敏化ステンレス鋼の系統的な研究はほとんど報告例がない。しかし、近年著者らは PWR 1 次系模擬環境で非鋭敏化ステンレス鋼について定引張速度試験 (constant extension rate technique: CERT) および CT 試験片 (compact tension type test specimen) を用いたき裂進展速度の測定を行い、冷間加工と高応力が重畳すると非鋭敏化ステンレス鋼が IGSCC 感受性を示すことを報告している<sup>(8)~(11)</sup>。また Andresen らは BWR の水素注入模擬環境 (288 純水、水素濃度: 18 cc/kg) でも、冷間加工した非鋭敏化ステンレス鋼で IGSCC が進展することを報告している。<sup>(13)~(17)</sup> これらの低電位環境で非鋭敏化ステンレス鋼が IGSCC 感受性を示す実験結果は、従来支持されてきた IGSCC に関する鋭敏化関与説と IGSCC 臨界電位の存在<sup>(3)(4)</sup>を根本的に否定するものである。また、非鋭敏化ステンレス鋼が何故 IGSCC を発生し進展するか機構について現時点十分な研究報告例はない。高温水中での IGSCC 機構として、Was ら<sup>(18)</sup>は高 Ni 合金を用いた Ar、水素混合ガス中での CERT 試験後、粒界すべりの兆候を確認したことに端を発し、粒界すべりに着目した研究結果を報告し<sup>(19)~(24)</sup>ている。また、その実験結果をもとに Hall ら<sup>(25)</sup>は腐食の進行とともに発生する水素により粒界が弱化し、引っ張り応力下で生じるクリープ変形により粒界でき裂が発生し進展するという水素加速クリープモデルを Ni

合金の IGSCC 進展機構として提案している。筆者らは PWR 1 次系環境で非鋭敏化ステンレス鋼を用いた CERT 試験後、IGSCC 起点部で粒界すべりの兆候が観察されたことなどから、高温水中での非鋭敏化ステンレス鋼の IGSCC の発生と進展に粒界すべりが重要な役割を果たしているとの考えを示している。さらに、粒界すべりには CERT 試験など動的荷重条件下で主として力学的要因で発生する粒界すべりに加え、静的荷重条件で時間とともに進行する熱活性型粒界クリープを主因とする粒界すべりが発生する可能性を指摘<sup>(9)~(11)</sup>している。しかし、耐熱材料であるステンレス鋼のクリープ挙動は 500 以上の高温での研究報告しかなく、軽水炉型原子炉運転温度でのクリープ挙動については世界的に研究報告例がない。以上の背景から系統的検討例の少ない水素添加の高温水中での SCC 感受性に及ぼす材料および環境因子の影響についての詳細な実験的検討に加え、そのメカニズムの詳細な検討が今後の軽水型原子炉の保全に極めて重要である。そこで、本報では PWR 環境と BWR 環境での SCC 機構の共通点と相違点を把握することも視野に入れ、IGSCC 進展挙動に及ぼす冷間加工と温度依存性について、PWR 1 次系を模擬した水素添加条件に加え、BWR 環境を念頭においた酸素添加の高電位条件でも実験的に検討した。さらに冷間加工と温度依存性に着目し、軽水炉型原子炉運転温度に近い低温において非鋭敏化ステンレス鋼の静的荷重下でのクリープ挙動を検討し、得られた粒界クリープと高温水中での IGSCC 挙動の冷間加工および温度依存性の比較評価を行い、高温水中での IGSCC 発生および進展におよぼす熱活性化型粒界クリープの役割を検討した。

## 2. 実験方法

### 2.1. 試験材料

試験材料は PWR 1 次系配管仕様のステンレス鋼 (SUS 316 および SUS 304) である。試験材料は 1060 で溶体化処理後鋭敏化を避けるために水冷した。試験材料の化学成分を表 1 に示す。冷間加工の影響を検討するため表 1 に記した試験材料をロール圧延を行い、肉厚減少率で 5,10,15,20, および 50% の冷間加工材を作成して試験に供した。冷間加工材の材料強度特性を表 2 に示す。

表1 試験材料の化学成分 (wt.%)

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Fe
SUS 316	0.047	0.045	1.42	0.024	0.001	11.00	16.45	2.07	Bal.
SUS 304	0.04	0.31	1.59	0.031	0.001	9.21	18.34	-	Bal.

表2 供試材の機械的特性

温度	鋼種	加工度 (%)	0.2%耐力 (MPa)	引張強さ (MPa)	伸び (%)	硬さ HV(1 kg)
室温	SUS 316	0	246	576	75	141
		5	358	596	66	184
		10	499	606	53	219
		15	596	697	44	254
		20	625	722	40	270
		50	882	1016	17	
	SUS 304	20	579	707	44	270
320	SUS 316	0*	156	453	42	
		5	243	458	36	
		10	345	495	29	
		15	495	565	15	
		20	572	607	10	
		50*	753	857	9	
	SUS 304	20	498	564	16	

試験片はL方向採取 \* : 360 で実施

## 2.2. 高温水中でのSCC進展速度の測定

試験は再循環ループを有する試験装置を用い定荷重試験により行った。試験片形状は1/2CT試験片であり、厚さ 12.5 mmである。冷間加工の加工方位は図1に示す加工方位に対して垂直な方向にき裂が進展する場合 (T-S) についてき裂進展速度の測定を実施した。放電ノッチ先端には大気中で約2mm長さの疲労破面を付与した後、静的応力の一定荷重条件下で高温水中でのSCC進展速度の測定をした。き裂の破面形態とSCC深さは、試験終了後試験片を大気中で疲労破壊させ、破面を走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察することにより測定し、IGSCC進展速度はIGSCC深さを5箇所について測定し次式を用いて求めた。

き裂進展速度 (mm/s)

$$= \text{SCC 平均深さ(mm)} / \text{破断時間(s)} \quad (1)$$

試験の初期応力拡大係数は全ての条件で 30 MPa<sup>1/2</sup>である。き裂進展速度におよぼす冷間加工の影響は表2に記した冷間加工度の異なる材料を用いて試験を行い、検討した。またき裂進展速度の温度依存性は表2の20%冷間加工 316材 (20%CW 316) を用いて

検討した。試験環境はPWRの燃料サイクルの中間状態を模擬した条件 (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> (500ppm as B) + LiOH (2ppm as Li) + DH<sub>2</sub> (30cc/kgH<sub>2</sub>O) ならびに電位の影響を検討することを目的に酸素を添加した高電位条件 (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> (500ppm as B) + LiOH (2ppm as Li) + DO<sub>2</sub> (8ppm) で行った。室温における試験溶液の電気伝導度は約 22 μS/cmであった。試験液中の水素および酸素濃度は調整タンクの圧力および混合ガス濃度で調整し、試験装置入り口濃度は (株) 東亜電波製の水素計および酸素計を用い連続的に監視した。

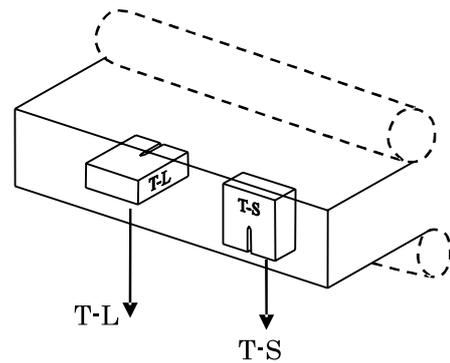


図1 CT試験片の加工方位

## 2.3. 大気中の粒界クリープ挙動

熱活性型粒界クリープにおよぼす冷間加工と温度の影響を検討するため静的応力の一定荷重条件下でクリープ試験を行った。試験は水中で発生する金属溶解などの電気化学反応の影響を除去するため大気中で実施した。試験にはSCC試験に用いた0.5TCT試験片を用いた。実施した応力拡大係数は全ての条件で一定で 40 MPa<sup>1/2</sup>である。冷間加工の影響は20%CW 316 (T-L) および50%CW 316 (T-L) を用いて、加工方位の影響は20%CW 316 (T-L) および20%CW 316 (T-S) を用いて 475 で試験を行った。また温度依存性は50%CW 316 (T-L) を用いて 320, 380, 400, 425, 450, および475 で試験を行い、その結果を検討した。各試験条件でのクリープ速度はCT試験片の開口変位を連続的に測定し求めた。500以下の低温で粒界クリープき裂の発生および進展が起こりうるかについては、試験終了後、試験片を大気中で疲労破壊させ、破面を走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察し、その破面形態から検討した。また粒界クリープき裂進展速度は(2)式を用いて求めた。

粒界クリープき裂進展速度 (mm/s)

$$= \text{粒界クリープ深さ(mm)} / \text{破断時間(s)} \quad (2)$$

得られた粒界クリープにおよぼす冷間加工，加工方位，および温度依存性を SCC き裂進展速度の結果と比較することから SCC 発生・進展過程での粒界クリープの役割を考察した。

## 2.4. 粒界クリープき裂先端分析

粒界クリープき裂の発生・進展機構を考察することを目的に，き裂開口前のき裂先端で進捗しつつある現象をオージェ電子分光分析 (AES) および EDS 装置を有する FEG-TEM (日立 HF 3000) を用いてき裂先端分析を行い，その結果から考察した。なお FEG-TEM の加速電圧 300 kv である。

## 3. 試験結果および考察

### 3.1. SCC 進展速度におよぼす冷間加工の影響

冷間加工した非鋭敏化ステンレス鋼の SCC 進展速度を電位の低い水素添加高温水中と電位の高い酸素添加高温水中で測定した。得られた結果から，進展速度に及ぼす冷間加工と電位依存性を検討した。試験終了後き裂の破面形態および進展方向について観察した結果の代表例を図 2 に示す。実施した全ての条件で，き裂は粒界型応力腐食割れの破面形態を示した。また進展方位には異方性が認められ，20%CW 316 (T-S) では応力最大方向から約 60 度傾いた方向へ主き裂が進展する傾向が観察された。主き裂の進展方向に及ぼす冷間加工度の影響を調べた結果を図 3 に取りまとめた。主き裂の進展方向と最大応力方位との差が冷間加工度の増加と共に大きくなる傾向が

観察される。この傾向は CW 304 でも類似である。この結果は，加工面と平行な粒界と垂直な粒界への冷間加工による粒界結合力に対する影響に対し異方性があることを示唆している。さらに，図 2 に示したき裂の投影深さをもとに (1) 式から求めたき裂進展速度の冷間加工度依存性を図 4 に取りまとめた。水素を添加した低電位条件，および酸素を添加した高電位条件いずれの環境でも，共通して明確な冷間加工依存性が確認され，冷間加工の増加と共にき裂進展速度は速くなる。このことは環境の電位の差に起因する腐食などの電気化学反応以外の影響因子もき裂進展速度に影響していることを示唆している。また実施した全ての冷間加工材で，酸素添加の高電位条件でのき裂進展速度は水素添加の低電位条件での速度に比べ大きい値を示した。またき裂進展速度に及ぼす電位の影響は，冷間加工度が小さい場合により顕著である。この速度に及ぼす電位依存性はき裂先端での腐食反応など電気化学反応の電位依存性を示していると考えられ，電位の低下により腐食反応が抑制されることを示唆している。この点も今後き裂進展挙動におよぼす環境因子の影響を考察する上で詳細な検討が必要である。

### 3.2. SCC き裂進展速度におよぼす温度の影響

き裂進展速度におよぼす温度の影響を電位の低い水素添加高温水中と電位の高い酸素添加高温水中で同一の材料 (20%CW 316 (T-S)) を用いて検討した。試験した全ての温度条件で試験環境の電位の差に拘らず，き裂の破面形態は IGSCC 破面を示した。測定されたき裂進展速度から温度依存性を整理した結果

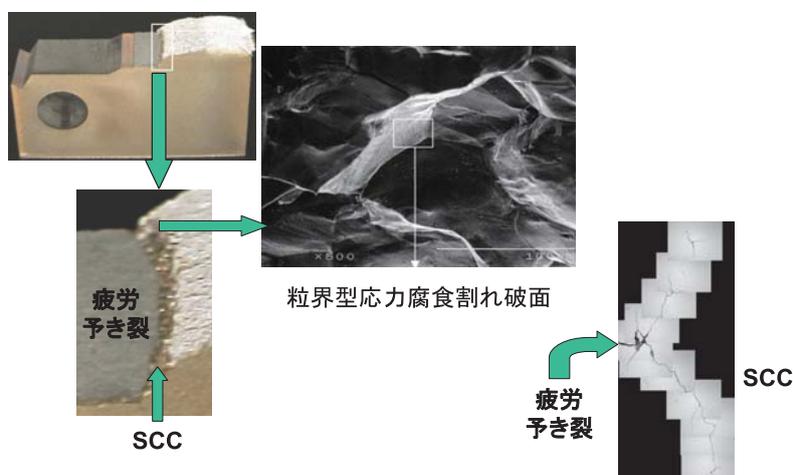


図 2 き裂進展方位におよぼす冷間加工の異方性 (20%CW 316 (T-S))  
(320 °C, H<sub>2</sub>BO<sub>3</sub> (500 ppm as B) + LiOH (2 ppm as Li) + DH<sub>2</sub> (30 cc/kgH<sub>2</sub>O))

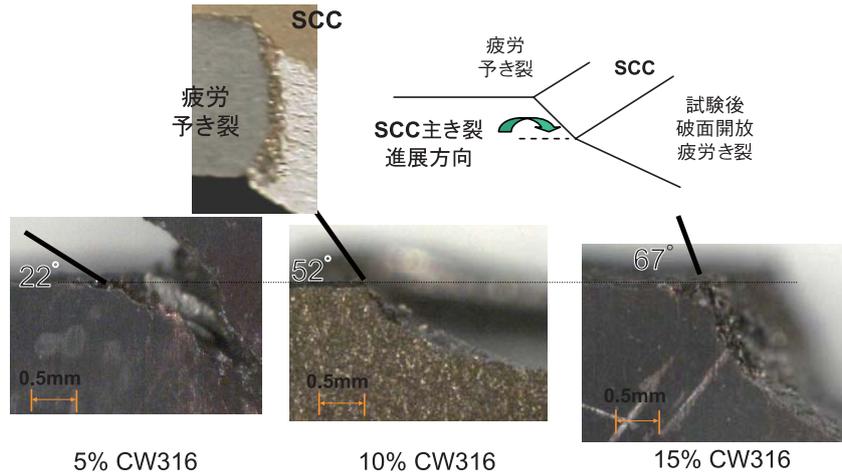


図3 SCC主き裂の進展方向におよぼす冷間加工の影響 (CW 316 (T-S))  
(320 °C, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> (500 ppmB) + LiOH (2 ppm as Li) + DH<sub>2</sub> (30 cc/kgH<sub>2</sub>O))

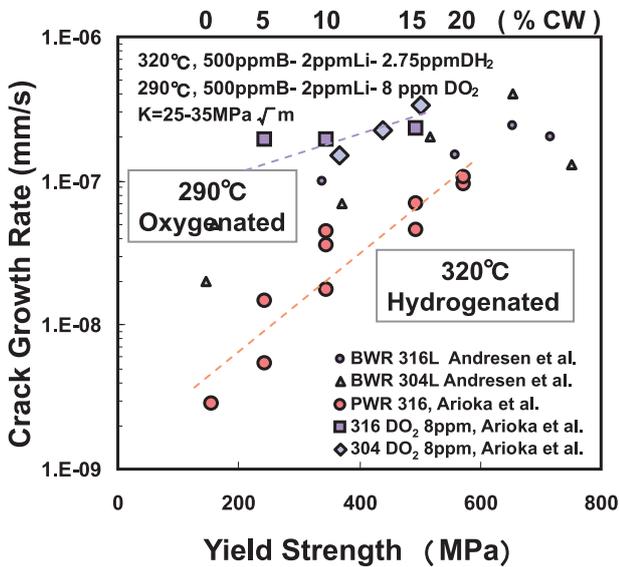


図4 非鋭敏化ステンレス鋼のSCC進展速度におよぼす冷間加工の影響

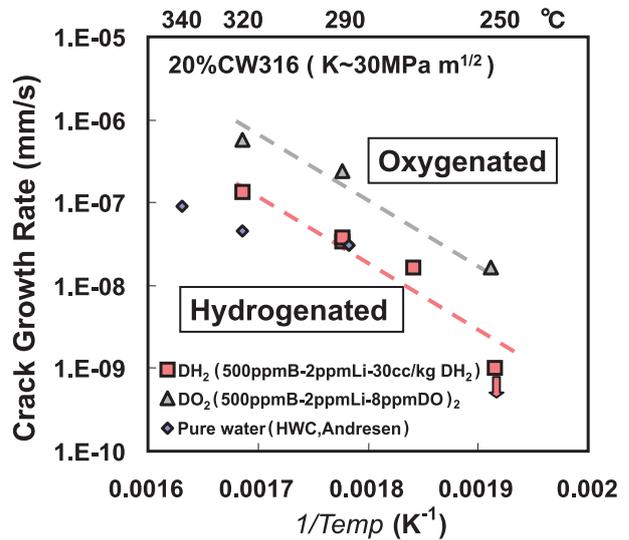


図5 非鋭敏化ステンレス鋼のSCC進展速度におよぼす温度依存性 (20%CW 316 (T-S))

を 図 5 に ま と め た . 水 素 添 加 の 低 電 位 条 件 お よ び 酸 素 添 加 の 高 電 位 条 件 何 れ の 電 位 環 境 で も , 単 調 な ア レ ニ ウ ス 型 の 温 度 依 存 性 を 示 し 類 似 の 活 性 化 エ ネ ル ギ ー ( 約 100 kJ/mol ) を 示 し た . こ の 値 は , 腐 食 反 応 の 律 速 過 程 と な る 溶 液 内 の イ オン 拡 散 お よ び 溶 存 酸 素 や 水 素 の 拡 散 の 活 性 化 エ ネ ル ギ ー ( 10 kJ/mol 以 下 ) に 比 べ 十 分 大 き く , ま た き 裂 が 進 展 す る 先 端 へ の 置 換 型 原 子 ( Fe, Cr, Ni な ど ) の 固 体 内 の 体 拡 散 の 活 性 化 エ ネ ル ギ ー ( 約 200 kJ/mol 以 上 ) に 比 べ 低 い 値 で あり , 固 体 内 粒 界 拡 散 な ど の 高 速 拡 散 の 活 性 化 エ ネ ル ギ ー に 近 い 値 で あり . こ の 視 点 か ら 飯 島 ら <sup>(26)</sup> は <sup>51</sup>Cr を 用 い て SUS 316 鋼 の 粒 界 拡 散 速 度 を 245 から 400 の 範 囲 で 測 定 し 約 90 kJ/mol の 値 を 報 告 し て いる . こ の こ

と か ら 測 定 さ れ た IGSCC 進 展 速 度 の 温 度 依 存 性 は 固 体 内 の 空 孔 の 粒 界 拡 散 が 律 速 過 程 と し て 作 用 し き 裂 進 展 過 程 に 対 し て 重 要 な 役 割 を 果 た し て いる 可 能 性 が 考 え ら れ る . ま た 全 て の 温 度 範 囲 で , 酸 素 添 加 の 高 電 位 環 境 で の き 裂 進 展 速 度 は 水 素 添 加 高 温 水 中 で の そ れ に 比 べ 大 き い 値 を 示 し た . こ の き 裂 進 展 速 度 に 及 ぼ す 電 位 依 存 性 は き 裂 先 端 で の 腐 食 反 応 な ど 電 気 化 学 反 応 の 電 位 依 存 性 を 示 唆 し て いる . 今 後 き 裂 進 展 挙 動 に お よ ぼ す 環 境 因 子 の 影 響 を 考 察 す る 上 で 詳 細 な 検 討 が 必 要 で あり .

### 3.3 IGSCC の発生と進展過程における 粒界拡散クリープの役割

SCC 進展速度の測定に用いたのと同じ CT 試験片で定荷重方式のクリープ試験を実施した。試験の目的は下記の 2 点である。き裂先端など応力集中部で熱活性型の粒界拡散クリープ変形が軽水炉運転温度で発生するか否かの確認。大気中クリープにより IGSCC の起点となりうる粒界き裂の発生、進展が起こりうるかの確認。非鋭敏化ステンレス鋼の高温水中での IGSCC の発生と進展過程における粒界拡散クリープの役割を考察するため、粒界拡散クリープ速度に及ぼす冷間加工、加工方位および温度依存性を IGSCC のそれと比較検討し、類似の挙動を示すか否かを検討した。CT 試験片の開口変位の測定結果を図 6 に示す。また試験後クリープき裂の破面形態とクリープ変形原因を確認するため実施した破面観察結果を

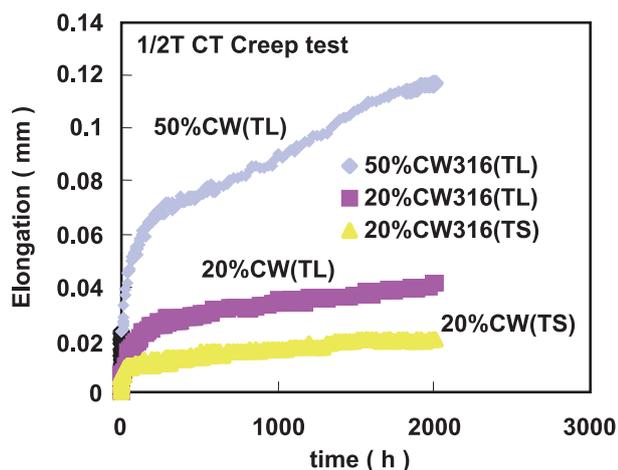


図 6 粒界クリープ変形におよぼす冷間加工および加工方位の影響 (CW 316, 475 (大気中), 40 MPa  $m^{1/2}$ )

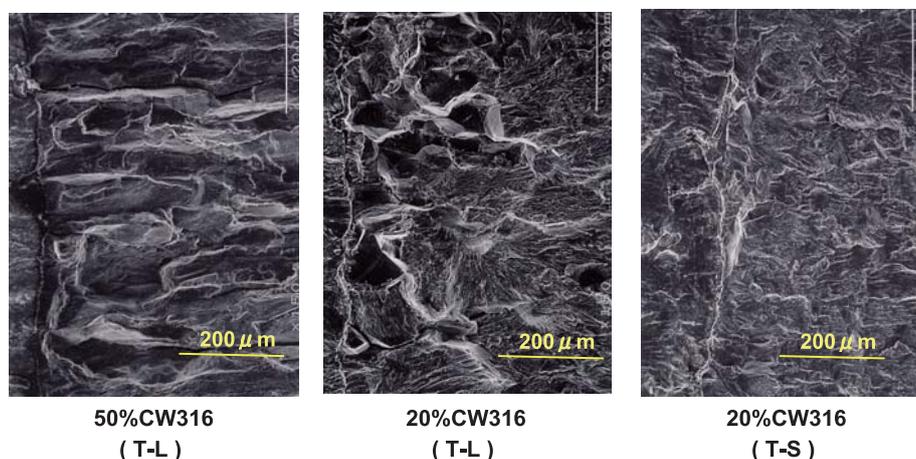


図 7 クリープ試験後の破面形態とき裂深さ (CW 316, 475 (大気中), 40 MPa  $m^{1/2}$ )

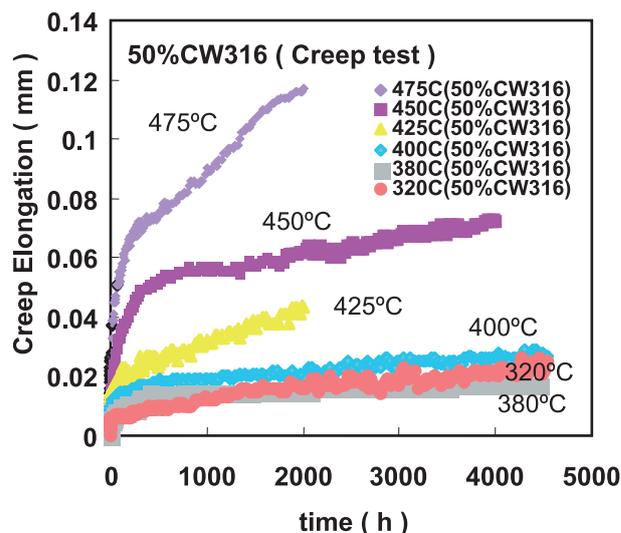


図 8 粒界クリープ変形におよぼす温度依存性 (50%CW 316(T-L), 40 MPa  $m^{1/2}$ )

図 7 に示す。明確なクリープによる粒界き裂破面が観察される。50%CW 316 (T-L) と 20%CW 316 (T-L) の結果を比較すると、開口変位および粒界き裂深さとも冷間加工の増加と共に加速される結果を示しており、図 4 に示した高温水中での IGSCC き裂進展におよぼす冷間加工の影響と同じ傾向を示している。この冷間加工によるクリープ変形速度の加速効果は従来 600 以上の高温で経験されている冷間加工による抑制効果と全く逆の傾向を示しており 500 前後の温度を境にして冷間加工の影響に関するメカニズムが変化していることを示している。さらに加工方位の影響を検討した 20%CW 316 (T-L) と 20%CW 316 (T-S) の試験結果を比較すると開口変位および粒界クリープき裂深さとも T-L 方位の方が大きい値を示し

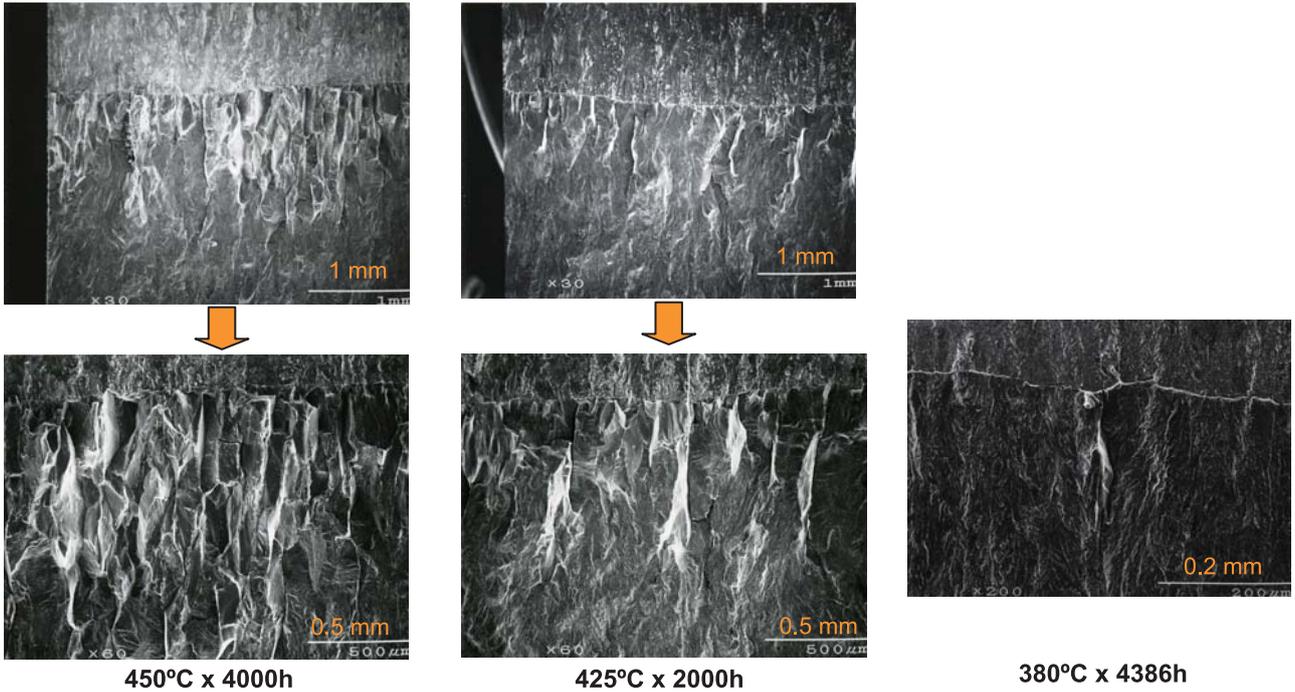


図9 粒界クリープき裂形態とき裂深さの温度依存性 (50%CW 316(T-L), 40 MPa  $m^{1/2}$ )

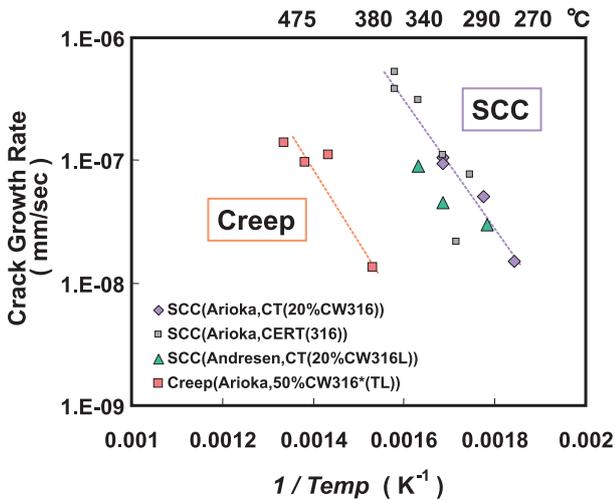


図10 IGSCC 進展速度と粒界クリープき裂進展速度の温度依存性

ておりこの事象も高温水中での SCC 進展速度におよぼす加工方位の影響と定性的には同じ傾向を示している。さらに 50%CW 316(T-L)を用いた粒界クリープにおよぼす温度依存性を検討した結果と試験後の破面形態について図8および図9に取りまとめた。軽水炉運転温度である 320 度でも強冷間加工した場合明確なクリープ変形による開口変位が観察される。また実施した試験時間範囲で 380 度以上の温度でクリープによる粒界き裂の発生および進展が観察された。この結果はき裂先端などの応力集中部で 300 MPa 程度の低

温で、かつ CERT 試験のような動的荷重のない静的荷重条件で粒界クリープ変形が進行し、その結果粒界クリープき裂が生成する熱活性化型の粒界すべりの発生を示唆している。またこの事象の温度依存性を高温水中での IGSCC 進展速度のそれと比較した結果を図10に示す。両者のき裂進展速度の温度依存性は何れも単調なアレニウス型の温度依存性を示しており、今後詳細な検討が必要であるが、その活性化エネルギーも類似の値を示している。さらに得られた活性化エネルギー(約 100 kJ/mol)は 316 ステンレス鋼中の  $^{51}\text{Cr}$  の粒界拡散の活性化エネルギー(約 90 kJ/mol)に近い値であり、粒界拡散が何らかの役割を果たしていることを示唆している。以上のことから、本節で述べた軽水炉運転温度近傍の低温で粒界クリープに起因する変形が応力集中部で発生すること、およびその結果としてクリープによる粒界き裂が生成すること、さらに大気中の粒界クリープき裂進展速度と高温水中での IGSCC 進展速度との間には冷間加工、加工方位および温度依存性に関して類似の挙動を示すことから、高温水中での非鋭敏化ステンレス鋼の IGSCC 発生および進展過程には粒界拡散クリープが重要な役割を果たしていると考えられる。

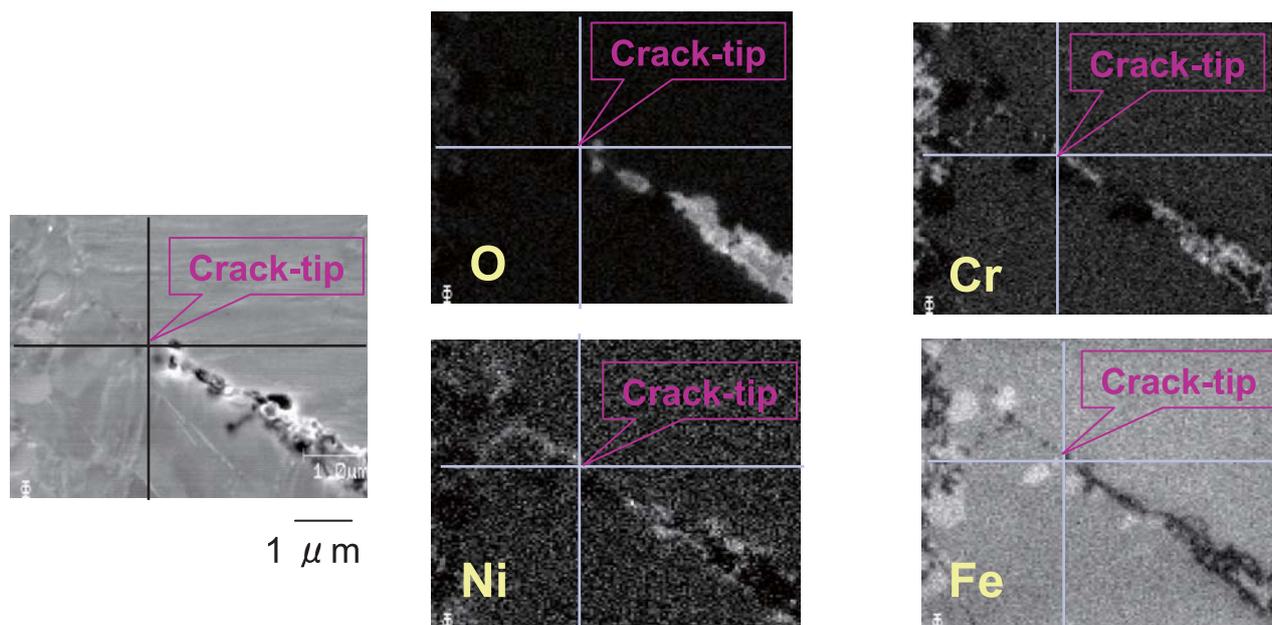


図11 粒界クリープき裂先端のAES分析結果 (50%CW316(T-L), 475 x2000h (大気中))

### 3.4. 粒界クリープき裂先端分析

大気中でクリープによる粒界き裂が発生する機構を考察するため観察された粒界クリープのき裂先端をAESとFEG-TEMを用いて分析した。分析の着眼点は、き裂先端が開く前の粒界を詳細に分析し、き裂として開口する前に生じている粒界の変化を観察することである。50%CW316(T-L)材を用いた475

での試験後の粒界クリープき裂先端のAESによる分析結果を図11に示す。開口き裂先端の開口前の粒界で1 $\mu$ m以上の長さにわたりNi濃化とFeの欠乏域が存在するのが観察される。そこで同一試験片を用い、先端部をFEG-TEMによりさらに詳細に分析した結果、図12に示すようにAES分析結果と同じく開口粒界き裂先端前方の粒界が約500nmにわたりNiが濃化しFeおよびCrが欠乏しているのが観察された。

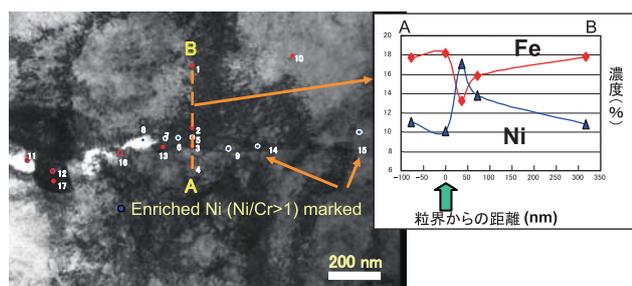


図12 粒界クリープき裂先端のA-TEM分析結果 (50%CW316(T-L), 475 x2000h (大気中))

この結果は材料の構成元素が粒界で濃度勾配以外の駆動力の影響を受けて構成元素が粒界拡散した結果を示しているものと考えられる。試験温度近傍でのステンレス鋼中の粒界拡散速度の測定はこれまで著者の1人による316ステンレス鋼中の $^{51}\text{Cr}$ の粒界拡散速度の測定例<sup>(26)</sup>しかなく、Niの粒界拡散速度との比較はできないが、Niの粒界拡散速度がFeとCrのそれに比べ遅いとする観察されたNiの濃化およびFe, Crの欠乏域の存在は定性的には説明できる。粒界拡散が応力の高いき裂先端で進行したとすると、この種原子半径の大きい置換型元素の拡散機構としては空孔との位置交換機構が考えられることから、上記の構成元素の粒界拡散を示唆する結果は、逆方向(き裂先端)に向かって空孔が移動したことを示唆している。以上のことから、大気中でクリープによる粒界き裂が発生し進展した原因として、濃度勾配以外の何らかの駆動力の影響で、粒界の空孔が応力の高いき裂先端へ拡散し開口前の粒界の空孔濃度を増加させ、その結果として粒界結合力の低下を招き、粒界き裂の核生成とき裂の進展が進行したものと考察される。上記の仮説の立証には今後低温でのステンレス鋼中のNiおよびFeの粒界拡散係数の測定などを初めとする基礎的検討が必要である。

### 3.5. IGSCC 発生と進展メカニズム

溶液中での拡散で濃度勾配以外の駆動力で移動する現象として電位勾配を駆動力として移動する電気泳動が広く知られている。一方、固体内拡散の濃度勾配以外の駆動力としては温度勾配に起因する熱拡散が Zr 合金中の水素を初めとする研究例<sup>(27)~(34)</sup>がある。また同じく Zr 合金中の水素が応力配向することから応力勾配を駆動力とした拡散の可能性も知られている。しかし何れの場合も、水素という原子半径の小さい侵入型原子について研究例であり、原子半径の大きい置換型原子について、濃度勾配以外の拡散駆動力を実験的に示した報告例は現在まで見当たらない。さらに粒界拡散に関してのこの種の報告は全くない。前節に記した、き裂先端での粒界拡散の駆動力として先端近傍には歪および応力分布が存在することから、これらの力学的因子の勾配が駆動力の一つとして考えられる。Hering<sup>(35)</sup>は粒界空孔の化学ポテンシャルが応力の影響を受け(3)式で表されることを提案している。

$$\mu = \mu_0 - \frac{2\gamma V_v}{r} - \frac{V_v \sigma}{R} \quad (3)$$

ここで  $\mu$  : 粒界での空孔の化学ポテンシャル,  
 $\gamma$  : 応力,  $V_v$  : 空孔体積

この仮説は拡散が化学ポテンシャル勾配を駆動力として進行するという定義にもとづくと、濃度勾配を駆動力として移動する物質移動に加え応力勾配を駆動力として空孔が粒界拡散する可能性があることを示唆している。しかし、この概念は定性的には時々論文の中で引用されるものではあるが、論文発表としては50年以上以前から現在まで粒界拡散が応力勾配下で加速することを実験的に検証した報告はない。前節に記した応力勾配下での試験であるCT試験片で粒界クリープが加速されることを示す実験結果は、空孔粒界拡散が応力勾配下で加速されることを暗示しており、Herringの仮説が正しい可能性を示唆している。このことから応力勾配下で応力の高いき裂先端あるいはき裂起点部となりうる応力集中部の粒界に空孔が拡散集積し、高応力場での空孔濃度が増加し粒界結合力を低下させその結果粒界き裂および粒界すべりが発生し新生粒界金属面が高温水と接触し腐食が進行するIGSCC発生・進展メカニズムが考えられる。この空孔粒界拡散モデルの概念を図13に示す。このモデルにもとづく非定常の拡散方程式を(4)式に示す。式から理解されるように、温度の影響を強く受ける粒界拡散係数により空孔拡散は加速され

ることを示しており、温度上昇により粒界き裂の発生および進展は加速されることを示している。

$$C_i / t = D_i ( \frac{d^2 C_i}{dx^2} + ( \frac{E}{RT} ) ( C_i \frac{d\sigma}{dx} / x^2 ) ) \quad (4)$$

$C_i$  : 粒界内 Fe, Cr, Ni, Mo および空孔濃度

$t$  : 時間

$D_i$  : 物質 i の粒界拡散係数

$x$  : き裂先端からの距離

$R$  : ガス定数

また庄子らの3次元弾塑性解析<sup>(36)</sup>では、冷間加工および応力拡大係数の増加と共にき裂先端での応力勾配が大きくなることを報告しており、この解析結果を空孔粒界拡散モデルに組み込むと非鋭敏化ステンレス鋼のIGSCCき裂進展速度が冷間加工で加速される実験事実と粒界拡散係数の活性化エネルギーと類似の温度依存性を示す実験結果を定性的には説明するものである。モデルの検証には今後粒界拡散係数など基礎物性値の測定に加え、モデル実験と非定常解析との相関など詳細な検討が必要である。さらに図10に示した粒界クリープき裂進展速度と高温水中でのIGSCC進展速度との一桁近い速度の差は粒界拡散クリープき裂の進展により生成する新生金属面での高温水中での腐食および陰極反応として腐食と同時に生成する原子状水素などの影響によるものでありこれら高温水中で発生する電気化学反応とを結びつけるモデルの高度化が必要である。

$$da / dt ( \text{GB Creep crack} ) = r_c / ( \epsilon_f / \dot{\epsilon}_{\text{GBS}} )$$

$r_c$  : き裂先端クリープ変形半径

$\epsilon_f$  : 粒界破壊歪

$\dot{\epsilon}_{\text{GB Creep}}$  : 粒界クリープ変形速度

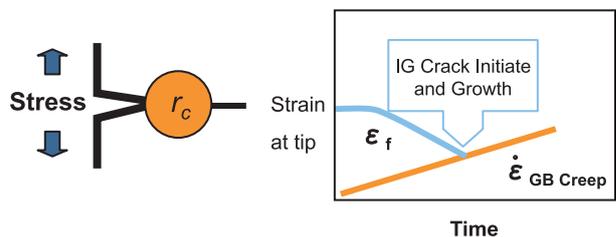


図13 応力加速空孔粒界拡散誘起IGSCC発生と進展モデル

## 4. 結言

- (1) 非鋭敏化ステンレス鋼の高温水中におけるSCC進展速度は、冷間加工の増加と共に大きくなる。この傾向は水素を含む高温水中および酸素を含

む高電位の高温水中でもよく似た傾向を示す。電位の差によるき裂進展速度の差は、冷間加工が小さくなるほど顕著になる。

- (2) 冷間加工された非鋭敏化ステンレス鋼の SCC 進展速度は電位の上昇と共に大きくなる。
- (3) 冷間加工した非鋭敏化ステンレス鋼の SCC 進展速度は単調なアレニウス型の温度依存性を示し、その活性化エネルギーは約 100 kJ/mol である。この傾向は、酸素を含む高電位高温水中での鋭敏化ステンレス鋼のそれが約 250 に感受性のピークを示すよく知られた挙動と大きく異なる。
- (4) 冷間加工した非鋭敏化ステンレス鋼で粒界クリープ変形が 320 でも確認された。また実施した試験の範囲で 380 以上の温度でクリープによる粒界き裂の発生および進展が確認された。
- (5) 冷間加工した非鋭敏化ステンレス鋼のクリープによる粒界き裂進展速度は高温水中での IGSCC 進展速度と類似の冷間加工、加工方位および温度依存性を示す。これから粒界クリープが IGSCC 発生および進展過程に重要な役割を果たしているものと考えられる。
- (6) 冷間加工した非鋭敏化ステンレス鋼の粒界クリープき裂進展速度から求めた活性化エネルギー(約 100 kJ/mol)は SUS 316 中の  $^{51}\text{Cr}$  の粒界拡散の活性化エネルギー(約 90 kJ/mol)に近い値であり、粒界拡散が大気中での粒界クリープおよび高温水中での IGSCC 進展過程に何らかの役割を果たしているものと考えられる。
- (7) 粒界拡散クリープき裂先端の粒界に Ni の濃化、Fe および Cr の欠乏する部位が長さ約 1  $\mu\text{m}$  にわたり確認される。このことからクリープによる粒界き裂進展にはき裂先端での応力勾配を駆動力とする空孔の粒界拡散が関与しているものと考えられる。
- (8) 得られた結果をもとに応力誘起空孔粒界拡散にもとづく高温水中での IGSCC の発生と進展モデルを考察した。

## 謝辞

研究の遂行にあたって有意義な議論と情報の提供を戴いた Roger W. Staehle 教授に感謝致します。また実験の遂行に当たっては関電プラント(株)の村上公治、辻井克実、平尾充司各氏および神戸工業試験場(株)の宮本友樹氏の全面的な協力を得ました。こ

こに記して感謝を表します。

## 文献

- (1) C.M. Pezze and I.L.W. Wilson, "Proceedings of the Fourth International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems", Jekyll Island, GA, pp. 4-164. (1989) .
- (2) G.V. Rao, D.E. Boyle and R. Phillips, "Proceedings of International Symposium on Fontevraud ", SFDN, (1998).
- (3) G. Cragnolino, L. Lin and Z. Szklarska-Smialowska, Corrosion, 37 (1981) 312.
- (4) D.D. MacDonald and G. Cragnolino, "Proceedings of the Second International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems", Monterey, CA, p. 211 (1985).
- (5) K. Arioka, T. Nojima, T. Kanekiku, C.G. Schmidt, D.D. MacDonald, and T. Mager, "The 3rd JSME/ASME Joint International Conference on Nuclear Engineering", Kyoto, Japan , S112-1. (1995).
- (6) A. Bertuch, D.D. MacDonald, J. Pang, L. Kriksunov and K. Arioka, "Proceedings of International Conference of Chemistry in Water Reactors", Nice, France (1994).
- (7) K. Arioka, M. Hourai, S. Okamoto and K. Onimura, Corrosion '83, Paper No. 135, Anaheim (1983).
- (8) K. Arioka, J. Institute of Nuclear Safety System, 9 (2002) pp.116-123.
- (9) K. Arioka, "Proceedings of International Symposium on Fontevraud ", SFDN, (2002), 149.
- (10) K. Arioka, T. Yamada, T. Terachi, "Proceedings of the 11th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactor", Gary Was chair, American Nuclear Society, Steevenson, WA, (2003).
- (11) K. Arioka, G. Chiba, T. Yamada, T. Terachi, "Proceedings of the 12th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactor" , Peter King chair, The Minerals, Metals

- & Materials Society, Salt Lake City, UT, (2005).
- (12) K.Arioka,T.Yamada,T.Terachi,R.W.Staehle, Corrosion, 62(2006)74.
  - (13) K.Arioka,T.Yamada,T.Terachi, Corrosion, To be published
  - (14) T.M. Angeliu, P.L. Andresen, E. Hall, J.A. Sutliff, S. Sitzman, R.M. Horn, "Proceedings of the Ninth International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactor", Newport Beach, CA, p.311 (1999).
  - (15) P.L. Andresen, M.T. Angeliu and L.M. Young, Corrosion 2001, Paper No. 01228 (2001).
  - (16) P.L. Andresen, Corrosion 2002, Paper No. 02509 (2002).
  - (17) T.Sato,T.Shoji, "Proceedings of the 11th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactor", Gary Was chair,American Nuclear Society, Steevenson, WA, (2003).
  - (18) J.K.Sung, and G.S.Was, Corrosion, 47 (1991) 824.
  - (19) G.S.Was, J.K.Sung, and T.M.Angeleu, Metallurgical Transaction A, 23 A (1992) 3343.
  - (20) T.M.Angeleu, and G.S.Was, "Proceedings of the Fifth International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems", p. 475 (1992).
  - (21) T.M.Angeleu, and G.S.Was, Metallurgical and Material Transactions A, 25 A (1994) p.1169.
  - (22) T.M.Angeleu, D.J.Paraventi, and G.S.Was, Corrosion, 51 (1995) 837.
  - (23) Y.Yi, G.S.Was, J.Cookson, J.S.Fish, S.A.Attanasio, H.T.Krasodonski, and W.W.Wilkening, "Proceedings of the Ninth International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems", p. 269 (1999).
  - (24) B.Capell, L.Fournier, and G.S.Was, "Proceedings of the Tenth International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems", (2001).
  - (25) M.M.Hall,jr., "Thermally Activated Dislocation Creep Model for Primary Water Stress Corrosion Cracking of Ni-Cr-Fe Alloys," Proceeding of International Symposium on Plant Aging and Life Prediction of Corrodible Structures, edited T.Shoji and I.Shibata,NACE, pp.107-116 (1997).
  - (26) M.Mizouchi,Y.Iijima,K.Arioka, Marer.Trans.,45(2004)2945.
  - (27) J.J.Kearns,J.Nucl.Mater.,43(1972)330.
  - (28) A.Sawatzky,J.Nucl.Mater.,9(1963)364.
  - (29) S.Morozumi,Trans.Jap.Inst.Met.,6(1967)3.
  - (30) J.M.Markowitz,Geneva Conf.,(1967)709.
  - (31) J.J.Kearns,J.Nucl.Mater.,22(1967)292.
  - (32) W.H.Erickson et al,J.Nucl.Mater.,13(1964)254.
  - (33) G.F.Slattey,J.Inst.Metals,95(1967)43.
  - (34) K.Arioka,H.Ohta,Proceedings of a Technical Committee Meeting of Influence of water chemistry on fuel cladding behavior, Rez, Czech,IAEA-TECDOC-927,p.267(1997).
  - (35) C.Herring,J.Appl.Phys,21(1950)437.
  - (36) T.Shoji,T.Yamamoto,K.Watanabe,Z.Lu "Proceedings of the 11th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactor" ,Gary Was chair,American Nuclear Society, Steevenson, WA, (2003).