Journal of the Institute of Nuclear Safety System 2011, Vol.18, 137-151

PWSCC 発生への粒界酸化の役割検討 一材料組成および応力の影響-

Role of Grain Boundary Oxidation on PWSCC Initiation Influence of Chemical Compositions and Stress

寺地	巧 (Takumi Terachi)	山田	卓陽 (Takuyo Yamada)
宮本	友樹(Tomoki Miyamoto)	有岡	孝司(Koji Arioka)



nss 株式会社原子力安全システム研究所

Institute of Nuclear Safety System, Incorporated 〒919-1205 福井県三方郡美浜町佐田64号 Tel 0770-37-9100 Fax 0770-37-2008 URL http://www.inss.co.jp

PWSCC 発生への粒界酸化の役割検討 ー材料組成および応力の影響ー

Role of Grain Boundary Oxidation on PWSCC Initiation Influence of Chemical Compositions and Stress

寺地 巧 (Takumi Terachi)^{*1}
 山田 卓陽 (Takuyo Yamada)^{*2}
 宮本 友樹 (Tomoki Miyamoto)^{*2}
 有岡 孝司 (Koji Arioka)^{*2}

要約 PWR1次冷却水環境下で生じる SCC の発生機構を解明するため, 粒界で生じる局所酸化(以下, 粒界酸化)に及ぼす応力と材料組成の影響を検討した.供試材には SUS316,600 合金および 600 合金を基本組成とした7種類の Fe-Cr-Ni 系モデル合金を用い,340℃の PWR1次冷却水模擬環境下で SCC 発生試験を行った.試験の結果,SUS316 では粒界酸化が認められず,ニッケル 濃度 68% ~84%の間で,高ニッケル材ほど粒界酸化が延伸する傾向が確認された.高ニッケル材では,鉄およびクロムが化学量論的に不足することによって,安定なスピネル構造の酸化物が形成され難くなり,これにより粒界酸化が加速したと推論された.また,応力を付加することにより,一部の合金では粒界酸化が数μm で停滞せず,最大 43μm まで成長することが確認された. 以上の結果により,ステンレス鋼は粒界酸化を起点とした SCC を発生し難いが,ニッケル基合金では粒界酸化が SCC 発生に重要な役割を果たしている可能性が示唆された.

キーワード 応力腐食割れ, 粒界酸化, PWR1 次系, ニッケル基合金, ステンレス鋼, 材料組成

Abstract The influences of chemical compositions and stress on grain boundary oxidation were investigated to clarify the SCC (stress corrosion cracking) initiation mechanism of reactor materials in PWR primary water. SCC initiation tests were performed using SUS 316, Alloy 600 and several Fe-Cr-Ni model alloys in simulated PWR primary water at 340° C. The grainboundary oxidation increased with increasing nickel concentration in the range from 68wt% to 84wt%, which indicated that the lack of iron and chromium in higher nickel content alloys might accelerate the grainboundary oxidation. Regarding the influence of stress condition, one of the alloys had a maximum grainboundary oxidation which reached $43 \,\mu$ m. The oxidation was not retarded within a depth of several micro meters which implied the grainboundary oxidation might affect the initiation of primary water SCC of nickel-based alloys. On the other hand, a similar initiation mechanism did not apply for SUS316, since the grain boundary attack was not by the oxidation.

Keywords stress corrosion cracking, grainboundary oxidation, PWR primary water, nickel-based alloy, stainless steel, chemical compositions.

1. 諸言

応力腐食割れ(Stress corrosion cracking, SCC) は、高経年化により生じる材料劣化事象であり、原 子力発電所の安全・安定運転に対する重要な課題と 考えられている^{(1)~(3)}.加圧水型軽水炉(pressurized water reactor, PWR)では、蒸気発生器や原子炉圧 カ容器の管台部等で用いられているニッケル基合金 で SCC が報告され,600 合金から690 合金への変 更などの対策がとられてきた.特に,米国の Davis-Besse 発電所で生じた上蓋管台部の漏えいは,圧力 バウンダリに大きな欠陥を生じさせ,安全性に懸念 が生じる重要な事象として報告されている⁽³⁾.その 一方で,ステンレス鋼については SCC 発生が照射の

^{*1} 元(株)原子力安全システム研究所 技術システム研究所 現在関西電力(株)

^{*2 (}株)原子力安全システム研究所 技術システム研究所

影響を受けた IASCC や酸素滞留部の他,一部の例外 的な報告に限定されており,これまでのところ漏洩 につながるような事象は報告されていない^{(4)~(6)}.

PWR1 次冷却水環境下におけるニッケル基合金 とステンレス鋼の SCC 発生感受性の差は、実験室 でも認められている.ニッケル基合金はリバース U ベンド試験片により SCC 発生が容易に再現される が⁽⁷⁾,ステンレス鋼については類似の定歪型試験片 を用いた SCC 発生の報告例は見当たらない.これ らの報告は、ニッケル基合金の SCC 発生感受性が ステンレス鋼よりも高いことを示唆している.しか しながら、SCC 発生機構については不明な点が多 く、材料種の違いによる感受性の差異は明らかに なっていない.合理的なプラント保全や SCC の対 策検討には、材料種の違いによる SCC 発生機構に 関する知見拡充が不可欠と考えられる.

欠陥の無い平滑面から SCC が発生するには、何 らかの要因によって応力集中部が形成される必要が ある.代表的な応力集中部の形成としては、疲労な どの変動応力によるものや、すき間形成による局所 的加速酸化が知られている.しかし,前者は変動応 力に由来するため、定歪試験でも割れが生じる SCC 機構には当てはまらない. また, 後者は沸騰 水型軽水炉(BWR)のように酸素が存在する環境 下で生じる事象であり,低電位条件を維持する PWR 環境で生じるとは考え難い. これらの選択肢以 外で応力集中部が形成される可能性の一つとしては. 粒界の選択的な酸化(以下、粒界酸化と言う)が知 られている.この粒界酸化はニッケル基合金のき裂 先端部等における観察結果として報告され^{(8)~(11)}. 内部酸化説と称し SCC 機構の一つとして提唱され てきた^{(12)~(14)}.しかし、内部酸化説については低 電位条件下で SCC 進展が助長されることや、必要 な酸化長さが計算値と整合しないことなど、SCC 機構としての矛盾点が指摘されている⁽¹⁵⁾.

PWR1 次冷却水環境下における SCC 機構として は、内部酸化説の他に水素脆化説^{(16)~(19)}やクリー プ説^{(20)~(22)}およびすべり溶解(酸化)説^{(23),(24)}など が提唱されている.これらの仮説は、水素や空孔の 集積による粒界の脆化や,材料のすべりを起点とし た選択酸化を扱ったものだが,これまでのところ全 ての影響因子を定量的に説明するには至っていな い.ただし,いずれの仮説でも材料と環境の相互作 用が重要な役割を果たしていることは共通してい る.そのため,粒界酸化への知見拡充が,SCC発 生機構解明にとって重要である事は間違いない.

著者らは既に短冊試験片を用いて粒界酸化試験を 行い, 600 合金の粒界は酸化されるが, 実機で SCC が殆ど報告されていないステンレス鋼や、耐 SCC 性に優れる 690 合金には生じにくいことを報告して いる^{(25),(26)}.更に透過型電子顕微鏡(TEM)によ る詳細観察によって、粒界酸化部には酸化物と母材 境界でボイドが形成し、粒界結合力が直接的に弱化 していることを示唆するデータを得ている.しかし ながら、最大粒界酸化長さも数 µm 程度と短く、 SCC 発生への関与を確認するには至っていない. SCC 発生に必要な微細欠陥のサイズは応力や材料 及び環境など種々のパラメータに支配されるが、数 um という長さは表面粗さと大差無く、十分な応力 集中部を形成しているとは考え難い. つまり, たと え粒界が酸化しても、数 um 程度で停滞する場合は SCC 発生には至らない可能性がある. そのため, 粒界酸化が SCC 発生に及ぼす影響を確認するには、 応力を付加した条件で粒界酸化が加速されることを 統計的に評価することが必要と考えられる.

以上の背景を受けて,本研究では粒界酸化事象に ついての知見拡充を試みた.特に,ニッケル基合金 とステンレス鋼の SCC 発生機構の差異に着目し,粒 界酸化が SCC 発生に及ぼす役割について検討した.

2. 実験

2.1 供試材

試験に用いた供試材は7 鋼種の Fe-Cr-Ni モデル 合金と,600 合金および SUS316 である.600 合金 および SUS316 の材料組成を表1に、モデル合金の

表1 600合金と SUS316の化学組成(wt%)

種類	С	Si	Mn	Р	S	Cu	Ni	Fe	Cr	Mo	Nb
600 合金	0.060	0.33	0.35	0.006	<0.001	0.03	76.26	6.94	16.02		0.012
SUS316	0.047	0.45	1.42	0.024	0.001		11.0	Bal.	16.45	2.07	

	EDS (C	化学分析		
		值(wt%)		
モデル合金	Fe	Cr	Ni	С
A(8Fe-16Cr-76Ni)	8.0	16.4	75.6	0.001
B(8Fe-8Cr-84Ni)	8.1	8.3	83.6	0.001
C(8Fe-24Cr-68Ni)	8.2	24.2	67.6	0.001
D(0Fe-16Cr-84Ni)	—	16.5	83.5	0.001
E(16Fe-16Cr-68Ni)	15.9	16.3	67.8	0.001
F(0Fe-24Cr-76Ni)	_	24.2	75.8	0.001
G(16Fe-8Cr-76Ni)	15.9	8.3	75.8	0.001

表2 モデル合金の材料組成

材料組成計測値を表2に示す.モデル合金はボタン 溶解により作成し,熱間圧延後に厚さ7 mm×幅50 mm×長さ150 mm程度に成型した後,溶体化熱処理 (1000 \mathbb{C} ×15min,水冷)を行った材料である.材 料組成は600合金をベースとし,Fe,Cr,Niをそれ ぞれ8wt%ずつ変化させて作成した.本研究では粒 界に析出する炭化物の影響を排除するために,炭素 濃度は0.001wt%以下とした.

2.2 試験治具

き裂発生試験に使用した治具形状を図1に示す. 治具はH型に加工した690合金で,図のように左右 逆向きに20度の傾きを持つ1.2mmのスリットを加 えた形状である.このスリットに板厚1mmの短冊



状試験片を導入することにより,試験片にねじりに よる変形と応力が加わるようにした.このスリット に,試験片を挿入した後に目視により割れの発生が 無いことを確認した.作成した7種類のFe-Cr-Ni変 化材を同時に試験できるように,一つの治具には最 大10個の短冊状サンプルを導入できる形状とした.

2.3 き裂発生試験

試験片は 50 × 6 × 1mm の短冊状に整形した Fe-Cr-Ni モデル合金および 600 合金・SUS316 である. 片面を粗さ #1000 の SiC ペーパーによる仕上げとし (以下,研磨面という),もう片面は表面加工層を完 全に除去するために OP-U (0.04µm コロイダルシリ カ)による鏡面仕上げとし(以下,琢磨面という) 加工層をナノオーダーの厚さまで除去した.試験片 は,試験治具のスリットにプレス機によりスライド させながら挿入し,ねじりによる変形を加えた.

き裂発生試験には、液循環型腐食試験装置を用いた. 試験水は PWR1 次冷却水を模擬したほう酸・ 水酸化リチウム水溶液(500ppm B + 2ppm Li)と し、30cc-STP/kg-H₂Oの溶存水素を添加して溶存 酸素濃度を 5ppb 以下となるよう水質を管理した. 試験温度は 340℃とし、2000 時間の浸漬を実施した.

2.4 試験片の分析

き裂発生試験後に目視でき裂の有無をチェック し、その後、治具から取り外すために放電加工機に より切断した.試験片は表面方向からの観察の他、 断面方向から詳細なき裂状態の観察を行った.詳細 観察には電界放射型走査型電子顕微鏡(fieldemission scanning electron microscope, FE-SEM, 以下 SEM と略す)を用いた.断面方向からの観察 では、微細な粒界酸化を統計的に評価できるよう応 力が付加されていない応力無負荷部は3mmの観察 を行い、応力が付加されている領域は板幅全域にわ たる6mm について行った.

2.5 ねじりにより導入した応力の評価

有限要素解析により短冊ねじり試験片に加わる応 力評価を実施した.解析は試験片に合計40度(片 側20度)のねじりが加えられる形状とし,試験治 具との間の滑りや摩擦などの効果は無視した.評価



図 2 ねじり試験片の FEM による応力解析結果 (SUS316 340℃における機械特性を用い、板幅 7mm の試験片を評価(本研究で使用した試験片は板厚 6mm))

には SUS316 の 340℃における機械特性を 用い,変形後の熱膨張などは考慮しなかっ た.ねじり試験片の FEM による応力解析 結果を図 2 に示す.実条件を詳細に模擬し ていないため定量性に欠ける概算値だが, 最大応力方向とその桁は図中 Z 方向で最 大値が得られた.最大応力部は変形により 延性的な破壊を受ける可能性が否定できな いため,後述する応力負荷部の観察には, 最大応力の低い y 方向が引張となる領域 を断面サンプルとした.





(b) 600 合金

3. 結果

3.1 SEM による表面観察結果

340℃の PWR1 次冷却水模擬環境下に約

図3 腐食試験後の短冊部表面状態(研磨面) PWR1次系模擬環境,340℃,2000時間

2000時間浸漬した後の,応力が付与されていない 領域の SUS316 および 600 合金の表面 SEM 像を図 3 に示す.この環境下では,両合金とも Fe リッチ な外層と Cr リッチな内層を構成し,内外層共にス ピネル構造であることが報告されている⁽²⁵⁾.SEM 観察で両合金に認められた粒状の腐食生成物は外層 酸化物と考えられ,従来知見として観察されている 多面体構造と類似の形状であった⁽²⁷⁾.図3の観察 結果は,粗さ #1000 の SiC 紙による仕上げ面であ るため,低倍観察では表面に加工痕が認められた.

次に,加工層をできる限り除去した琢磨面の観察 結果を図4および図5に示す.同種環境下で皮膜処 理を施した琢磨面では,下地組織の面方位が腐食形 態に影響を及ぼすことが報告されている.本研究で も試験を実施した9種類すべての材料について,結 晶粒毎に腐食状況が変化する傾向が認められた.材 料間における腐食状況の差異は明確ではなく,ニッ ケル基合金である600合金と7種類のモデル合金の 間に有意な違いは確認されなかった.ただし,鉄基 合金であるSUS316は他の合金と比較して結晶粒毎 の腐食量の違いは不明瞭であった.

3.2 粒界酸化への材料組成の影響

SUS316 応力無負荷部の琢磨面の断面観察結果の 一例を図6に示す.著者らは既にステンレス鋼の粒 界酸化が,ニッケル基合金に比べて起こり難いこと を報告していたが,それらは数粒界程度の観察に基 づく結論であり,統計的に十分なデータとは言い難 かった⁽²⁵⁾.本研究では長さ3mmという比較的広 い領域について詳細観察を行い,粒界酸化が生じて いないことを確認した.本研究で供試材として用い たSUS316の平均粒径は約130µmであるため,23 粒界程度の観察により粒界酸化が生じていないこと を確認したといえる.なお,観察時の条件は深さ 2µm以上の粒界酸化を確認できるように,SEM 観 察は1000 倍以上の倍率を適用した.

同様の手法により 600 合金の観察を行った結果, 観察断面長さ 3mm の領域に深さ 2µm 以上の粒界 酸化が 31 ヵ所で確認された.代表的な粒界酸化部 の観察結果を図7に示す.平均粒径が約 53µm であ ることから,観察領域には約 57 個の粒界が含まれ ていたと推察されるため,半数以上の粒界が 2µm 以上酸化していたと考えられる.観察された粒界酸 化の最大長さは 4.2μm であった. 断面観察の結果 では,外層析出物の厚さが 1μm 程度と評価できる が,粒界部を除く内層側への酸化は薄く SEM によ る評価は困難であった.

図8~14にモデル合金の粒界酸化状況の代表例 を示す.各モデル合金で粒界酸化形態には個性が認 められ,合金毎に異なる様相が観察された.図8に 示したモデル合金A((8Fe-16Cr-76Ni)は600合金 のFe, Cr, Ni 組成を模擬して製作した合金であり, 2µm以上の粒界酸化は28カ所で認められた.モデ ル合金A(8Fe-16Cr-76Ni)は炭素濃度を0.001wt% に抑制することで,粒界炭化物が析出しないよう制 御した材料である.そのため,600合金のように粒 界に炭化物は析出していない.仮に粒界炭化物が粒 界酸化の加速因子であった場合は,両合金に差が生 じると推論されるが,粒界酸化長さやその頻度に明 瞭な違いは認められなかった.

ニッケル濃度が高くクロム濃度が低いモデル合金 B(8Fe-8Cr-84Ni)では、7 鋼種のモデル合金のう ち最も長い9.2µmの粒界酸化が観察された.ここで は粒界酸化という表現を用いたが、図9のとおりき 裂に近い欠陥状を呈しており、その長さも600合金 より長いことが確認された.なお、本研究ではこれ らの欠陥状の観察結果も粒界酸化として計測した.

モデル合金中では最もクロム濃度が高くニッケル 濃度が低いモデル合金 C(8Fe-24Cr-68Ni) では, モデル合金 B と対照的に, 粒界酸化が確認されな かった. 図 10 はモデル合金 C の粒界観察結果であ るが, 1µm 程度の酸化さえ確認されていない.

モデル合金 D(0Fe-16Cr-84Ni) の断面観察結果 (図 11) では、モデル合金 B と同様にき裂状の粒界 酸化が多数認められた. その最大長さも約 9.1µm 程度とモデル合金 B とほぼ同じ値が確認された.

モデル合金 E(16Fe-16Cr-68Ni) とモデル合金 F (0Fe-24Cr-76Ni) については、図 12 及び図 13 の とおり類似の傾向を示し、粒界幅方向への酸化帯が 広く、粒界深さ方向へは短いことが分かった.最大 粒界酸化長さはそれぞれ 2.8µm および 4.0µm と評 価され、粒界酸化が認められなかったモデル合金 C (8Fe-24Cr-68Ni) に次いで短かった.

図 14 に示したモデル合金 G(16Fe-8Cr-76Ni) で は最大粒界酸化長さ 7.6µm と評価され,その形状 はモデル合金 A(8Fe-16Cr-76Ni) や 600 合金に近 い形態であった.これらの観察結果から,ニッケル



(a) SUS316

(b) 600 合金



(c) モデル合金 A (8Fe-16Cr-76Ni)



(d) モデル合金 B (0Fe-16Cr-84Ni)



⁽e) モデル合金C(16Fe-16Cr-68Ni)

図4 SCC 試験後の短冊部表面状態(琢磨面)その1(浸漬条件:PWR1次系模擬環境,340℃,2000時間)



(a) モデル合金 D (0Fe-16Cr-84Ni)



(b) モデル合金 E (16Fe-16Cr-68Ni)



(c) モデル合金 F (0Fe-24Cr-76Ni)



(d) モデル合金G (16Fe-8Cr-76Ni)

図5 SCC 試験後の短冊部表面状態(琢磨面)その2(浸漬条件:PWR1次系模擬環境,340℃,2000時間)

濃度の高い材料ではき裂状の鋭い粒界酸化を呈し, 最大酸化長さも長くなる傾向があることが確認され た.一方,ニッケル濃度が低い材料では,粒界幅方 向に酸化帯が広がると共に,粒界酸化が短くなる傾 向が観察された.

以上の観察結果を基に、応力無負荷部の粒界酸化 長さとニッケル濃度の関係を整理した結果を図15 に示す.図から粒界酸化は母材組成の影響を受け, ニッケル基合金のみで生じステンレス鋼で生じ難い ことが分かる.また,同じニッケル基合金でも,高 ニッケル材ほど粒界酸化が長く成長することが確認 された.これらの傾向は各材料の最大粒界酸化と平 均粒界酸化長さに共通しており,モデル合金として 取り扱った68%~84%ニッケルの間で観察された. 更に,同じニッケル濃度で比較した場合,僅かなが



図6 SUS316 短冊部琢磨面の断面観察結果(340℃, PWR1 次系模擬環境下, 2000 時間浸漬)



図7 600 合金 短冊部琢磨面の断面観察結果(340℃, PWR1 次系模擬環境下, 2000 時間浸漬)



図8 モデル合金 A(8Fe-16Cr-76Ni)短冊部琢磨面の断面観察結果(340℃, PWR1 次系模擬環境下, 2000 時間浸漬)



図 9 モデル合金 B(8Fe-8Cr-84Ni) 短冊部琢磨面の断面観察結果(340℃, PWR1 次系模擬環境下, 2000 時間浸漬)



図10 モデル合金C(8Fe-24Cr-68Ni)短冊部琢磨面の断面観察結果(340℃, PWR1次系模擬環境下, 2000時間浸漬)



図11 モデル合金 D(0Fe-16Cr-84Ni) 短冊部琢磨面の断面観察結果(340°C, PWR1 次系模擬環境下, 2000 時間浸漬)



図 12 モデル合金 E(16Fe-16Cr-68Ni) 短冊部琢磨面の断面観察結果(340℃, PWR1 次系模擬環境下, 2000 時間浸漬)



図13 モデル合金F(0Fe-24Cr-76Ni)短冊部琢磨面の断面観察結果(340℃, PWR1次系模擬環境下, 2000時間浸漬)



図 14 モデル合金 G(16Fe-8Cr-76Ni) 短冊部研磨面の断面観察結果(340℃, PWR1 次系模擬環境下, 2000 時間浸漬)



図 15 粒界酸化長さとニッケル組成の関係(短冊部, 340℃, PWR1 次系模擬環境, 2000 時間浸漬)

ら高クロム材で粒界酸化が抑制される傾向が認められた.特に68%ニッケル材では16%クロム材で認められた粒界酸化が、24%クロム材では確認されなかった.

3.3 粒界酸化への応力の影響

図 16 に 600 合金応力負荷部の粒界酸化状 態を示す.板幅方向の 6mm について観察 した結果、2µm 以上の粒界酸化が 30 カ所 で認められ、その最大粒界酸化長さは 4.7µm と評価された.この値は、同合金の応力無 負荷部の最大値である 4.2µm と類似の値で ある.しかし、表面からの距離ではなく、 粒界に沿った酸化長さに着目した場合、応 力効果を示唆する差が認められる.粒界に 沿った距離は、応力無負荷部で最大約 4.2µm (図 8) であったことに対して,応力負荷部は約 17µm (図 16) にも及んでいた.

更に顕著な応力による加速効果は、モデル合金 D (0Fe-16Cr-84Ni) で認められた.モデル合金 D(0Fe-16Cr-84Ni) では、図17のとおり43µm に及ぶ粒界酸 化が観察され、応力無負荷部の9.1µm に対して4 倍以上の長さであることが分かる.ここでは、開口



図16 600 合金ねじり部(琢磨面)の断面観察結果



図 17 モデル合金 D (0Fe-16Cr-84Ni) ねじり部(琢磨面) の断面観察結果 その1 (340℃, PWR1 次系模擬 環境下, 2000 時間浸漬)

の有無について判別できなかったため, 粒界部に酸 化物状のコントラストが観察できたものを粒界酸化 として計測した.本合金については他にも 10μm 以 上に及ぶ粒界酸化が4カ所で認められた.試験片は 観察前に治具より切り離し,応力が開放された状態 で観察を行った.そのため,断面観察では粒界が閉 じており,開口き裂かどうかの判断はできなかった.

しかし,表面観察では放電加工機による切断部近 傍で,開口した領域が多数認められた.モデル合金 D(0Fe-16Cr-84Ni)の代表的な粒界開口部を図18 に示す.当該部は切断時に外力が加わった可能性も あるが,開口部は粒界が脆性的に破壊していること が確認された.なお,粒界酸化が生じていなかった SUS316とモデル合金C(8Fe-24Cr-68Ni)には,同 種の開口した粒界は認められなかった.よって,脆 性的な粒界部の開口には粒界酸化が関与していると 推論される.

応力負荷部の粒界酸化長さへのニッケル濃度の影響を図19に示す.図16の応力無負荷部と同様に, 高ニッケル材ほど粒界酸化が長くなる傾向があるこ とが分かる.応力無負荷部の最大粒界酸化長さはい ずれの材料でも10µm以下であったが,応力負荷部 では最大43µmに及ぶ粒界酸化が認められた.一方 で,応力による顕著な加速効果が認められなかった 材料も確認されており,本条件ではすべての粒界酸 化が均質に加速したとは言い難い.以上のデータか ら,少なくとも一部の材料では,応力が粒界酸化を 加速したと考えられる.

4. 考察

4.1 粒界酸化に及ぼす合金組成の影響

試験の結果では高ニッケル材ほど長い粒界酸化が



図 18 モデル合金 D(0Fe-16Cr-84Ni)ねじり部(琢磨面)の表面観察で認められた粒界開口部 (340℃, PWR1 次系模擬環境下, 2000 時間浸漬)



図19 応力負荷部の粒界酸化長さとニッケル組成の関係

モデル合金名	応力無負荷部の	スピネル構造形成に必要な3価の陽イオン(鉄・クロム)の数					いの数
	粒界酸化長さ(µm)	,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,		×		J = (20,) = =	.)** >>
B(8Fe-8Cr-84Ni)	9.2	Cr <mark>Fe</mark>			Ni		
D(0Fe-16Cr-84Ni)	9.1	Cr			Ni		
G(16Fe-8Cr-76Ni)	7.6	Cr Fe			Ni		
A(8Fe-16Cr-76Ni)	6.2	Cr	Fe		Ni		
F(0Fe-24Cr-76Ni)	4.0	Cr			Ni		
E(16Fe-16Cr-68Ni)	2.8	Cr	Fe		Ni		
C(8Fe-24Cr-68Ni)	<2.0	Cr	Fe		Ni		
		0	20	4	0	60 8	30

単位体積当たりに存在する原子の数 (個/nm³)

観察された.また、同一ニッケル濃度の応力無負荷 部では、低クロム材の粒界酸化が長くなる傾向が認 められた.これらの結果は、比較的ニッケル濃度が 低い 690 合金では粒界酸化が生じず、ニッケル濃度 の高い 600 合金で生じるとしたこれまでの報告例と 整合性がある⁽²⁵⁾.

これまでの観察結果から,粒界酸化には酸素の内 方拡散と酸化物中における金属イオンの外方拡散が 関与していると考えられる.一般的な酸素の内方拡 散は,材料表面における酸素分圧を駆動力とするが, 本環境は水素を含む低酸素分圧条件であるため粒界 酸化長さを酸素分圧で説明することは困難である. そのため,外方への金属イオンの拡散が粒界酸化の 加速に何らかの役割を果たしている可能性がある. 酸化物中における金属イオンの拡散を加速する要因 としては、電気泳動や酸化物への欠陥の導入が考え られる.前者については知見が乏しく評価が困難で あるが、後者の酸化物中の欠陥の存在は、スピネル 構造中の拡散定数を増加させることが報告されてい る⁽²⁸⁾.

そこで、酸化物中への欠陥導入について考察する ために、粒界酸化時の主要元素の物質移動について 述べる。著者らは既に 600 合金の粒界酸化がスピネ ル構造を形成していることを確認している⁽²⁵⁾.こ のスピネル構造中における金属元素は、3 価の陽イ オン2 個と2 価の陽イオン1 個 (M²⁺)(M³⁺)₂O₄ に より構成される。PWR1 次系環境条件では、母材 の主要成分であるニッケルは2 価を形成し、クロム は3 価、鉄は2 価と3 価の両方を形成することがで きるため、酸化物中に共存できる金属元素比には一

図 20 粒界酸化長さとモデル合金中に占める Fe, Cr, Ni の単位体積における原子数の関係

定のルールが存在する. つまり,2価を構成するニッ ケルは母材中に大量に含まれるにもかかわらず、酸 化物中では金属元素比で3分の1を超えることがで きない. この結晶学的な事実は、TEM/EDS によ る粒界酸化物の分析結果でも確認されており、スピ ネル構造中ではニッケル濃度が大幅に低下すること が報告されている⁽²⁵⁾.600 合金は母材中のニッケ ル濃度が約76%もあるため、先ほどの金属元素比 3分の1(約33%)を大きく上回っていることが分 かる.よって母材中に存在する一部のニッケルは, 粒界酸化の進行とともに外方拡散により溶出する か,母材中で濃縮されると考えらえる.一方,3価 の陽イオンを構成するクロムと鉄の挙動を考えた場 合, ニッケルとは逆に酸化物中で不足する可能性が ある. 鉄とクロムが酸化物形成時に金属元素比で3 分の2を占める量が無いと、安定なスピネル構造の 酸化物を形成することが困難となり、不足は導入さ れた欠陥で満たされることになる.

これらの考察が妥当であれば、鉄・クロムが不足 した材料ほど酸化物中に多くの欠陥が導入され、そ の結果として粒界酸化が加速すると考えられる.本 研究で用いたモデル合金に含まれる鉄・クロム量の 不足量を確認するには、安定な酸化物形成に必要な 量と母材中に占める元素量を比較すればよい. 必要 な鉄・クロム量は、内層を構成する代表的な酸化物 であるクロマイト(スピネル構造の酸化物)の格子 定数より容易に計算され、約28個/nm³と求まる. 一方、モデル合金中における単位体積当たりの元素 数は、既知であるステンレス鋼の格子定数から概算 値が得られる.図20にモデル合金中における単位 体積当たりの主要母材組成の元素数の概算値と、粒 界酸化長さの関係を示す. 図から, 5 鋼種で酸化物 形成に必要な鉄・クロム量が不足し、不足量の多い 材料ほど粒界酸化が長いことが分かる.また、僅か であるが同じニッケル濃度の場合は、低クロム材ほ ど、粒界酸化が長くなる傾向が認められる. モデル 合金 E(16Fe-16Cr-68Ni) では必要な鉄・クロム量 を満たしているが,鉄は3価のみならず2価を構成 するため、実際には一部の鉄が2価を構成すること により3価の陽イオン数が不足していたと考えられ る.

以上の考察から, 粒界酸化が高ニッケル材ほど生 じやすい原因には, 母材中における鉄・クロム量の 不足が関与していると推論される. そのため, 十分 に3価の陽イオン数が足りていたモデル合金C (8Fe-24Cr-68Ni) やステンレス鋼では,600 合金 のような粒界酸化が生じなかったと考えられる.

4.2 き裂発生への粒界酸化の役割

PWR1 次冷却水環境下における粒界酸化はき裂 先端の分析や短冊試験片でも確認されていたが,報 告されている長さは数 μm と短く,き裂発生への影 響度は明らかではなかった.仮にこの粒界酸化の成 長速度が放物線則に従う場合,酸化は一定の長さま で成長した後に停滞し,き裂発生に及ばないと考え られる.しかしながら,今回の検討結果では応力が 存在する時に数十 μm という領域まで酸化が成長す ることが確認された.これは,粒界酸化が応力の存 在により成長を続けることを示唆している.

本研究で得られた最大粒界酸化長さ(43µm)を試 験時間で除して求めた平均進展速度は、6×10⁻⁹ mm/sとなる.値は粒界酸化が生じやすいモデル合 金のデータだが、仮にこの粒界酸化が停滞せずに延 伸した場合10年間で1.9mmとなり、状況によって は無視できない欠陥にまで成長する可能性がある. この事から、平滑面に応力集中部が形成する一つの 機構として、粒界酸化が重要な役割を果たしている 可能性がある.ただし、実機の構造材では少なから ず材料表面に機械加工が導入されており、材料表面 まで粒界が達していない.よって、現時点では本試 験データを基に定量的なき裂発生時間を評価するこ とは困難である.

上記のとおり、粒界酸化はニッケル基合金の SCC発生に重要な役割を果たしている可能性があ る.しかし、粒界酸化特性が異なるステンレス鋼の SCC発生には、同じ仮説は当てはまらないと考え られる.これらの合金種による違いは、実機の SCC発生報告例がニッケル基合金に集中している ことと整合している.

5. まとめ

SUS316, 600 合金および 600 合金をベースとし た7 鋼種の Fe-Cr-Ni モデル合金を用い, 340℃の PWR1 次系模擬環境下で粒界酸化試験を実施した. 粒界酸化状況の観察の結果,以下のことが明らかに なった.

ニッケル濃度68%~84%の間で、高ニッケル材

ほど粒界酸化が伸びる傾向が確認された. 高ニッ ケル材では, 安定なスピネル構造の酸化物形成に 必要な鉄・クロムの比率が化学量論的に不足し, 粒界酸化を加速する一要因となっていることが示 唆された.

- ・ねじりによる応力を付加した結果、一部の材料では粒界酸化長さが数µmで停滞せず、最大で43µmまで延伸することが確認された.これにより、ニッケル基合金では粒界酸化が平滑面での応力集中部形成に寄与し、SCC発生の起点となる可能性が示唆された.
- ・ニッケル基合金とは異なり、ステンレス鋼では同
 種の粒界酸化が殆ど生じないことが確認された。

謝辞

研究の遂行に協力いただいた(株)原子力安全シス テム研究所 材料グループの村上公治氏, 平尾充司 氏, 高瀬亮人氏に感謝し, この場を借りて謝意を表 します.

文献

- (1) W. Bamford and J. Hall, "A Review of Alloy 600 Cracking in Operating Nuclear Plants Including Alloy 82 and 182 Weld Behavior", *Proc. of ICONE12, 12th Int. Conf. on Nuclear Engineering,* April 25–29, Arlington, Virginia USA, (2004).
- (2) S. Thomas, "PWSCC of Bottom Mounted Instrument Nozzles at South Texas Project", Proc. of ICONE12, 12th Int. Conf. on Nuclear Engineering, April 25-29, Arlington, Virginia USA, (2004).
- (3) O.K. Chopra, "Crack Growth Rates of Alloy 600 from the Davis-Besse Reactor CRDM Nozzle #3 in PWR Environment", *Proc. of PVP2005*, July 17–21, Denver, Colorado USA, (2005).
- (4) J.M. Boursier, S. Gallet, Y. Rouillon et al., "Stress Corrosion Cracking of Austenitic Stainless Steels in PWR Primary Water : An Update of Metallurgical Investigations Performed on France Withdrawn Componetnts," *Proc. Int. Symp. Fontevraud 5*, Sept. 23-27 (2002).
- (5) T, Couvant, P. Moulart, L. Legras et al.,

"PWSCC of austenitic stainless steels of heaters of pressurizers," Proc. of Fontevraud 6, (2006).

- (6) Nuclear Industry safety agency (NISA), Cracks on the Inner Surface of the Welds at Primary Water Inlet and Outlet Nozzle to Steam Generators, NISA, Feb. 05 (2008).
- (7) T. Kusakabe, T. Yonezawa, S. Tokunaga, "Research on Corrosion Resistance of Steam Generator Tube," Mitsubishi Heavy Industries, Ltd. Techinical Review, Vol. 33, No.1, (1996).
- (8) S.M. Bruemmer and L.E. Thomas, "Mechanistic Insights on IGSCC in LWR Environments from Crack-Tip Characterizations: Comparison of Fe-Base and Ni-Base Alloys", Proc. of Int. Conf. of Research for Aging Management of Light water reactors and its future trend, Fukui, (2007).
- (9)藤井克彦,福谷耕司,中島宣雄,"加圧水型原 子炉1次系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 力学会和文論文誌, Vol. 1, No. 2, pp. 21-27, (2002).
- (10) T. Terachi, N. Totsuka, T. Yamada, T. Miyamoto, M. Ozawa, K. Nakata, "Comparison of LPSCC Crack Tips of Alloy 132 and Alloy 600 Influence of Dissolved Hydrogen ," *Proc. of Corrosion 2009*, Paper No. 09413, NACE, (2009).
- (11)藤井克彦,宮本友樹,戸塚信夫,"ニッケル基 合金のPWSCCに及ぼす粒界酸化の役割", *INSS Journal*, Vol. 15, pp. 141-151, (2008).
- (12) P.M. Scott and M. LeCulvar," Same Possible Mechanisms of Intergranular Stress Corrosion Cracking of Alloy 600 in PWR Primary Water", Proc. of 6th Int. Symp. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, (1993).
- (13) P.M. Scott, "An Overview of Internal Oxidation as a Possible Explanation of Intergranular Stress Corrosion Cracking", Proc. of 9th Int. Symp. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, TMS, (1999).
- (14) P.M. Scott and C. Benhamou, "An Overview of Recent Observations and Interpretations of

IGSCC in Nickel Base Alloys in PWR Primary Water", Proc. of 10th Int. Symp. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, NACE, (2001).

- (15) R.W. Staehle and Z. Fang, "Comments on a Proposed Mechanism of Internal Oxidation for Alloy 600 as Applied to Low Potential SCC", Proc. of 9th Int. Symp. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors, pp. 69-77, (1999).
- (16) N. Totsuka, and Z. Szklarska-Smialowska, "Effect of Electrode Potential on the Hydrogen-Induced IGSCC of Alloy 600 in an Aqueous Solution at 350°C", *Corrosion*, **43** [12], pp. 734–738, (1987).
- (17) N. Totsuka, E. Lunarska, G. Cragnolino and Z. Szklarska-Smialowska, "Effect of Hydrogen on the Intergranular Stress Corrosion Cracking of Alloy 600 in High Temperature Aqueous Environments", Corrosion, 43[8], pp. 505–514, (1987).
- (18) T.M. Angeliu, D.J. Paraventi and G.S. Was, "Creep and Intergranular Cracking Behavior of Nickel-Chromium-Iron-Carbon Alloys in 360 C Water", *Corrosion*, **51**[11], pp. 837–848, (1995).
- (19) F. Foct, O. De Bouvier and T. Magnin, "Stress Corrosion Cracking Mechanisms of Alloy 600 Polycrystals and Single Crystals in Primary Water-Influence of Hydrogen", *Metallurgical* and Materials Transactions A, **31**[8], pp. 2025– 2036, (2000).
- (20) G. S. Was, T. M. Angeliu and J. K. Sung, "Deformation and Intergranulor Cracking Behavior of Ni-Cr-Fe Alloys at High Temperature", *Alloy 600 Expert Meeting*, Airlie Conference Center, Virginia, (1993).
- (21) M.M. Hall, Jr., "Thermally Activated Low Temperature Creep and Primary Water Stress Corrosion Cracking of Ni Cr Fe Alloys", *Alloy* 600 Expert Meeting, Airlie Conference Center, Virginia, (1993).
- (22) M.M. Hall, Jr., and D. M. Symons, "Hydrogen Assisted Creep Fracture Model for Low Potential Stress Corrosion Cracking of Ni-Cr-

Fe Alloys", Proc. of Symp., Chemistry and Electrochemistry of Corrosion and Stress Corrosion Cracking, New Orleans, (2001).

- (23) P. L. Andresen and F. P. Ford, "Fundamental Quantification of Crack Advance for Life Prediction in Energy system", *Proc. of Corrosion Research Topical Symposium*, pp. 51–99, (1996).
- (24) S. A. Attanasio, J.S. Fish, W.W. Wilkening, et al., "Measurement of the Fundamental Parameters for the Film-Rupture/Oxidation Mechanism - The Effect of Chromium", Proc. of 9th Int. Symp. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors, pp. 49–58, (1999).
- (25) T. Terachi, T. Yamada K. Arioka, S. Lozano-Perez, "Role of Corrosion in LPSCC of Fe-and Ni-Based Alloys", Proc. of Int. Conf. of Research for Aging Management of Light water reactors and its future trend, Fukui, (2007).
- (26) 寺地巧,宮本友樹,山田卓陽 他,"ニッケル 基合金溶接部の SCC 進展に関する機構論的研 究(その5) – 脱気高温水中における腐食挙動 – ," INSS Journal, Vol. 17, pp. 130-149, (2010).
- (27) T. Terachi, T. Yamada, T. Miyamoto, K. Arioka, K. Fukuya, "Corrosion Behavior of Stainless Steels in Simulated PWR Primary Water, Effect of Chromium Content in Alloys and Dissolved Hydrogen", J. Nucl. Sci, Technol., 45[10], pp. 975– 984, (2008).
- (28) R. Dieckmann, "Point Defects and Transport in Non-Stoichiometric Oxides : Solved and Unsolved Problems," Phys Chem Solids, Vol. 59, No. 4, pp. 507–525, (1998).