

# 粒界型応力腐食割れの発生と進展 およびその先端でのき裂の核生成

## Crack Embryo Formation before Crack Initiation and Growth in High Temperature Water

有岡 孝司 (Koji Arioka)\*<sup>1</sup>      山田 卓陽 (Takuyo Yamada)\*<sup>1</sup>  
寺地 巧 (Takumi Terachi)\*<sup>1</sup>      宮本 友樹 (Tomoki Miyamoto)\*<sup>2</sup>

**要約** 冷間加工した非鋭敏化 316 鋼, TT690 合金, MA600 合金, および炭素鋼の高温水中での粒界型応力腐食割れ (IGSCC) および大気中クリープの進展挙動および発生挙動を検討し, 以下の知見を得た. (1)耐 SCC 性に優れた TT690 合金でも強い冷間加工が加わると水素添加高温水中で IGSCC が進展する. (2)炭素鋼でも強い冷間加工が加わると脱気高温水中で IGSCC が進展する. (3)冷間加工した 316 鋼, TT690, MA600, および炭素鋼は大気中で高温水中の IGSCC の核となり得る粒界き裂が進展する. (4)IGSCC および大気中クリープ進展速度は単調なアレニウス型の温度依存性を示し, 何らかの熱活性化反応がき裂進展速度を律速していることを示した. (5)冷間加工炭素鋼の IGSCC およびクリープのき裂先端で, き裂の核生成を示唆する空孔の集積が確認された. この結果は高温水中で進行する IGSCC と大気中で進行するクリープに共通した進展機構の関与を示している. (6)き裂発生試験の結果, 応力集中部にき裂の核生成を示す空孔の集積が確認された. この結果は, SCC が顕在化するまでの時間の大部分を占める潜伏期間に固体内で物質移動が進行していることを示している. (7)原子半径の大きな置換型原子でも応力勾配を駆動力とする拡散が進行することを示す結果が得られた. この結果は軽水炉での長時間運転後の SCC の発生を考察する上で重要な知見である.

得られた結果をもとに冷間加工により誘起された空孔 (加工誘起空孔) の粒界への拡散にもとづく高温水中での IGSCC 発生および進展モデルを考察した.

**キーワード** 非鋭敏化ステンレス鋼, TT690, 炭素鋼, IGSCC, 冷間加工, クリープ, 空孔拡散, 空孔粒界拡散, PWR, BWR, PHWR

**Abstract** Crack growth measurements were performed in high temperature water and in air to examine the role of creep on IGSCC growth using cold rolled non-sensitized Type316 (UNS S31600), TT690 alloy, MA600 alloy, and Carbon steel (STPT42). In addition, crack initiation tests were performed also in high temperature water and in air using specially designed CT specimen. The obtained major results are as follows: (1) TT690 did crack in intergranularly in hydrogenated high temperature water if material is cold worked in heavily. (2) Cold worked carbon steel also cracked in intergranularly in deaerated high temperature water. (3) Intergranular crack growth was recognized on cold worked 316, TT690, MA600, and carbon steel even in air which might be crack embryo of IGSCC. (4) Simple Arrhenius type temperature dependence was observed on IGSCC in high temperature water and creep crack growth in air. This suggested that intergranular crack growth rate was determined by some thermal activated reaction. (5) Vacancy condensation was recognized at just ahead of the crack tips of IGSCC and creep crack of cold worked steel. This showed that IGSCC and creep crack growth was controlled by same mechanism. (6) Clear evidence of vacancies condensation was recognized at just beneath the surface before crack initiation. This proved that crack did initiate as the result of diffusion of vacancies in the solid. And the incubation time seems to be controlled by the required time for the condensation of vacancies to the stress concentrated zone. (7) Diffusion of substitutional atoms was also driven by stress gradient. This is the important knowledge to evaluate the SCC initiation after long term operation in LWR's. Based on the observed results, IGSCC initiation and growth mechanism were proposed considering the diffusion process of cold worked induced vacancies.

**Keywords** IGSCC, cold work, creep, vacancy diffusion, stainless steel, TT690, carbon steel, MA600, PWR, BWR, PHWR

\* 1 (株)原子力安全システム研究所 技術システム研究所

\* 2 (株)神戸工業試験場

## 1. 序言

高温水中でのステンレス鋼の粒界型応力腐食割れ (IGSCC) の研究は、沸騰水型軽水炉 (BWR) の再循環配管の溶接熱影響部で SCC の発生が確認されたことを契機に 1970 年代から酸素を含む高温水中で鋭敏化ステンレス鋼について多くの研究<sup>(1)-(12)</sup>が行われ、炭化物析出と同時に粒界近傍に出来るクロム欠乏部で腐食が選択的に進行し IGSCC が発生し進展すると考える鋭敏化主因説が広く世界で受け入れられている。しかし、BWR 環境で強い冷間加工が加わると非鋭敏化ステンレス鋼 (316NG, 316L) でも IGSCC が進展することが実験的に示され<sup>(13)-(17)</sup>、また運転中の BWR のシュラウドなどで IGSCC の発生が確認<sup>(18)</sup>されたことから BWR での最近の大きな課題となっている。また筆者らは、加圧水型軽水炉 (PWR) 1 次系模擬環境でも非鋭敏化ステンレス鋼の IGSCC が進展することを確認し、その進展速度が冷間加工度の増加と共に、また試験温度が高温になるほど大きくなることを報告<sup>(19)-(29)</sup>している。また IGSCC 進展速度が PWR 環境と BWR 環境で類似した温度依存性を示すことから PWR と BWR 環境での IGSCC に共通した機構が関与している可能性も指摘<sup>(28)-(29)</sup>している。また高 Ni 合金である 600 合金でも PWR の蒸気発生器 (SG) 伝熱管の拡管部や曲げ部などの冷間加工部で鋭敏化と関係なく IGSCC が発生したことから多くの研究<sup>(30)-(35)</sup>が行われている。その結果 600 合金の IGSCC 進展速度はステンレス鋼と同じように冷間加工の影響を受け、温度の上昇と共に大きくなることが示されている。更に近年、カナダの加圧水型重水炉 (PHWR) で 1 次系原子炉容器出口の給水管 (炭素鋼) の冷間曲げ部で IGSCC とクリープき裂の発生が確認され<sup>(36)</sup> PHWR の大きな課題となっている。このように、高温水中での IGSCC は PWR, BWR, および PHWR など炉型の違いによる運転環境の差、また材料の差にもかかわらず、冷間加工の増加と環境温度の上昇と共にその進展速度が大きくなるという共通した挙動を示している。以上の背景から、高温水中での冷間加工材の IGSCC 機構の解明は炉型の差を問わず軽水炉全体の共通した課題であり、今後の軽水炉の健全性確保のための保全計画の充実には運転寿命の延長も考慮した高度な研究の推進と併せて国際的な研究機関との情報の共有が必須である。

非鋭敏化ステンレス鋼の高温水中での IGSCC 機構

については、筆者ら<sup>(25)-(29)</sup>は冷間加工材のき裂先端分析結果およびクリープ試験結果などから冷間加工により導入された空孔がき裂先端など応力集中部へ拡散し集積した結果、粒界結合力が低下し IGSCC の発生および進展に繋がるとする IGSCC 進展機構を提案している。また Bruemmer ら<sup>(37)-(39)</sup>は実機材の IGSCC 先端分析からき裂先端の選択酸化による先端空孔濃度の増加を考察して報告している。また Ni 合金の IGSCC 機構については、Was ら<sup>(40)</sup>は 600 合金を用いた CERT 試験後、粒界すべりの兆候を確認したことから粒界すべりに着目した研究結果を報告し<sup>(41)-(46)</sup>、その実験結果をもとに Hall ら<sup>(47)</sup>は腐食により浸入する水素がクリープを加速して IGSCC が進展すると考え Ni 合金の水素加速転位クリープモデルを提案している。さらに Scott<sup>(48)</sup>らは粒界が選択的に酸化してき裂が進展するとする 600 合金について内部酸化説を報告している。しかし、何れのモデルも個々の材料を個々の環境中で検討した IGSCC 挙動をもとに考察したモデルであり現在確認されている種々影響因子 (材料、冷間加工度、温度、電位など) を総合的に考察することが出来るより詳細な機構の理解が望まれる。以上の背景から、軽水炉環境で冷間加工した幾つかの材料の IGSCC 機構を俯瞰的に検討することは、この種情報の総合的な理解と両炉型環境でのデータの効率的活用を考える上で重要である。長時間運転後のき裂の発生も念頭に置いたモデルの高度化と詳細な基礎的実験結果の拡充が望まれる。

そこで、非鋭敏化ステンレス鋼、炭素鋼、690 合金、および 600 合金について高温水中での IGSCC とクリープき裂の進展挙動を検討し、両者の挙動を比較評価し IGSCC 進展に及ぼすクリープの役割を考察した。また一部材料についてき裂発生挙動についての試験を行いき裂発生に至る“潜伏期間”における固体内物質移動挙動を考察した。さらに炭素鋼について IGSCC およびクリープき裂先端の詳細観察を行い、各々のき裂先端でき裂の核生成を示す観察結果を得た。この観察結果は、き裂が開く前に材料内部でその後のき裂進展に繋がる固体内拡散が進行していることを示しており、長時間の軽水炉運転後のき裂発生挙動を考察する上で極めて重要な発見である。これらのき裂先端の観察結果とクリープ挙動の知見を踏まえて非鋭敏化冷間加工材の高温水中での IGSCC 発生および進展過程での空孔拡散の役割を考察した。

## 2. 実験方法

### 2.1 試験材料

試験材料はステンレス鋼 (Type316), TT690, MA600, および炭素鋼 (STPT42) である。各々の試験材料の熱処理条件は以下のとおりである。ステンレス鋼は1060℃で溶体化処理後鋭敏化を避けるために水冷した。TT690は1075℃で30分間熱処理後700℃ x15時間の粒界炭化物析出のための特殊熱処理を行った後空冷した。MA600は930℃で1時間熱処理後水冷した。また炭素鋼は900℃で30分熱処理後空冷した。各試験材料の化学成分を表1に示す。また冷間加工はロール圧延により肉厚減少率で20, 30, および50%の冷間加工材を作成し試験に供した。冷間加工前および加工後の試験材料の材料強度特性を表2に示す。

### 2.2 高温水中でのIGSCC進展とき裂の核生成

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12.5mmである。試験片は図1に示すように、加工方位に対して垂直な方向 (T-S) および平行な方向 (T-L) から試験片を採取してき裂進展速度の測定を実施した (図1)。放電ノッチ先端に大気中で約2mm長さの疲労予き裂を付与した後、動的荷重を与えることなく、静的定荷重条件で高温水中でのSCC進展速度を測定した。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た。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。

$$\text{き裂進展速度 (mm/s)} = \frac{\text{IGSCC 平均深さ (mm)}}{\text{試験時間 (s)}} \quad (1)$$

試験の初期応力拡大係数は全ての条件で30MPa  $m^{1/2}$ である。ステンレス鋼およびTT690合金のき裂進展速度の測定はPWR1次系燃料サイクルの平均

表1 試験材料の化学成分 (wt.%)

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu	Fe
Type316	0.047	0.45	1.42	0.024	0.001	11.00	16.45	2.07	0.01	Bal.
TT690	0.022	0.32	0.31	0.010	0.0016	61.05	28.86	—	0.06	8.86
MA600	0.03	0.27	0.39	0.004	0.001	73.52	16.06	—	0.02	8.91
STPT42	0.19	0.19	0.62	0.011	0.005	0.02	0.04	0.01	0.01	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 (1kg)
室温	Type 316	0	246	576	75	141
		20	625	722	40	270
		50	882	1016	17	—
	TT690	0	263	622	50.9	—
		20	696	791	15.0	—
		50	941	1041	6.3	—
	MA600	0	270	671	49.0	—
	STPT42	0	295	453	35.9	—
		10	449	505	23.1	—
		20	514	561	16.6	—
		30	545	594	14.0	—
	320℃	Type 316	0*	156	453	42
20			572	607	10	—
50*			753	857	9	—

試験片はL方向採取 \* : 360℃で実施, Hv : ビッカース硬さ

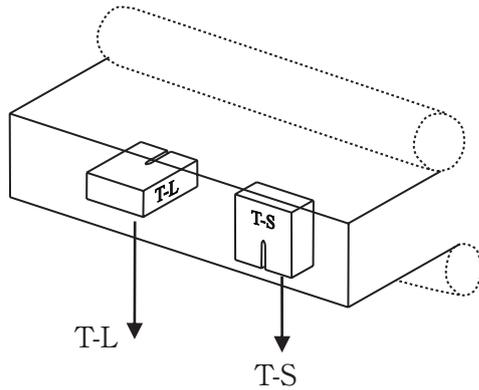


図1 CT試験片の加工方向

的な環境条件 ( $\text{H}_3\text{BO}_3$  (500ppm as B) +  $\text{LiOH}$  (2ppm as Li) +  $\text{DH}_2$  (30cc/kg $\text{H}_2\text{O}$ )) で行った。炭素鋼のき裂進展速度の測定は脱気純水および水素添加純水中 ( $\text{DH}_2$  (0, 45cc/kg $\text{H}_2\text{O}$ )) で行った。脱気純水中での試験に際しては不純物の影響を排除するため試験期間中の電気伝導度は室温で  $0.1 \mu \text{S/cm}$  以下に管理して実施した。試験液中の水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。き裂進展前の固体内物質移動挙動を考察するため、き裂先端の粒界キャビティの挙動をFE-SEMで詳細観察しき裂の核生成挙動を検討した。

### 2.3 大気中での粒界クリープ進展とき裂の核生成

本試験の目的は高温水中で進行するSCC進展に及ぼすクリープの役割を考察することである。試験はSCC進展試験に用いたのと同じ冷間加工材(T-L)を用い1/2TCT試験片を作成し大気中で行った。試験温度は320~475℃であり、最長約18,000時間の試験を実施した。試験は静的な一定荷重条件で行い初期の応力拡大係数は  $40\text{MPa m}^{1/2}$  である。き裂の破面形態とき裂深さは、SCCの場合と同じく試験終了後試験片を大気中で疲労破壊させ、走査型電子顕微鏡を用いて破面観察を行った。き裂進展速度はき裂深さを5箇所について測定し(2)式で求めた。

クリープき裂進展速度 (mm/s) = クリープき裂平均深さ (mm) / 試験時間 (s) (2)

得られたクリープき裂進展挙動をIGSCC挙動と比較評価しIGSCC進展過程におけるクリープの役割を考察した。またIGSCC進展前の固体内物質移動挙動

を考察するため、き裂先端の粒界キャビティの挙動をFE-SEMで詳細観察しき裂の核生成挙動を検討した。

### 2.4 き裂発生と核生成

き裂発生に関する研究は軽水炉環境でのSCCが顕在化するまでの時間の大部分を占めるにもかかわらず、影響因子の多さから信頼ある評価が困難であることから一部の因子に関しての研究が僅かに行われている程度である。10年を超える、軽水炉運転期間中の挙動を視野に入れたき裂発生の研究は全く例がない。しかし、今後の軽水炉の長期保全計画を考える上では数10年以上の長期運転後のき裂発生を精度よく評価することは重要である。そこで、き裂が顕在化する前の所謂“潜伏期間”に固体内で進行する物質移動に着目し、長時間運転後のき裂発生を評価する試みを開始した。従来き裂発生試験は引っ張り試験片を用いた定荷重あるいはUベンド試験片などを用いた定歪試験法により検討されている。しかし、現実の構造物のき裂発生の評価には応力集中部に存在する局所的な高い応力と応力勾配の影響も考慮した試験方法での検討が重要である。そこで図2に示す応力集中部を模擬した試験片を作成し予き裂の無い条件でPWR1次系模擬水中および大気中でのき裂発生の試験を開始した。この試験片の特徴は実機構造物と同じ様に応力集中部に局所的な高い応力と応力勾配が付与できることである。試験は静的な一定荷重条件で行い、応力集中部でのマクロ的な応力拡大係数はPWR1次系模擬水中では  $30\text{MPa m}^{1/2}$ 、大気中では  $40\text{MPa m}^{1/2}$  である。局所的な応力分布は有



図2 応力集中部を模擬したき裂発生試験片

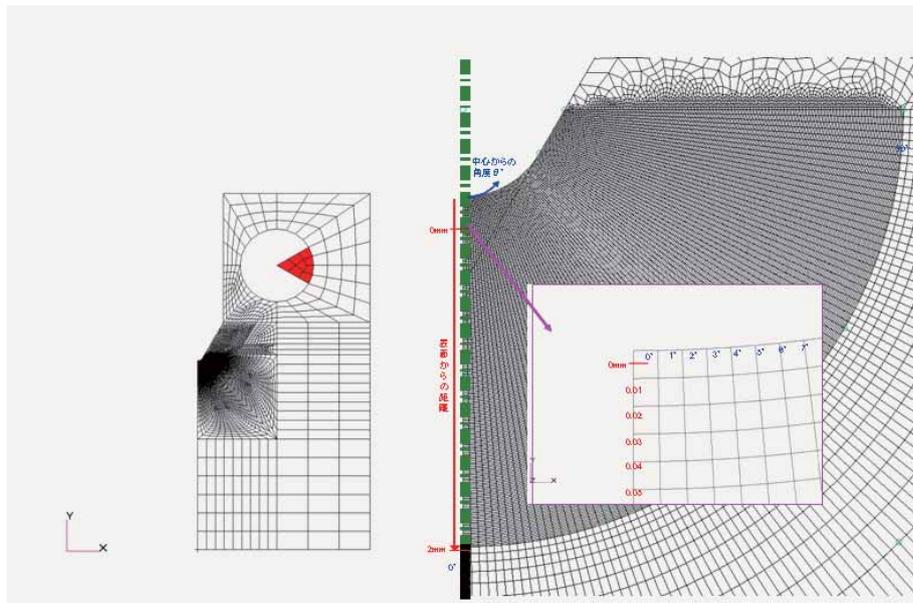


図3 き裂発生試験片先端部のFEM解析要素分割図

限要素解析により求めた。用いた解析コードはMark 2005r2である。解析に用いた要素分割図を図3に示す。炭素鋼について約8,000時間の試験後、応力集中部先端近傍をFE-SEMで詳細観察しき裂発生前のき裂の核生成挙動を検討した。観察結果から潜伏期間中のき裂の核生成に及ぼす固体内物質移動過程を考察した。

### 3. 試験結果および考察

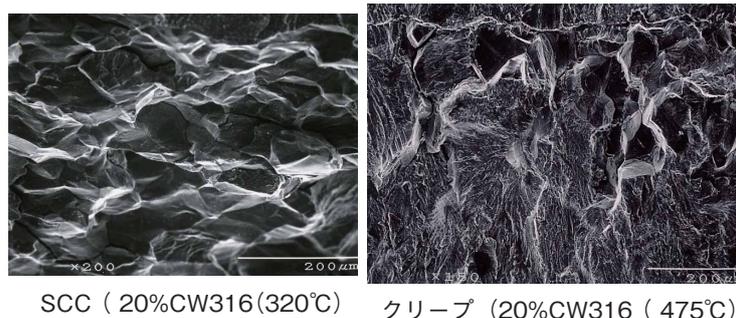
#### 3.1 IGSCC とクリープき裂およびその進展速度の温度依存性

高温水中でのIGSCC進展に及ぼすクリープの役割の考察するため大気中で進行するクリープだけでIGSCCの起点となる粒界き裂の発生および進展が起

こりうるかを検討した。さらに反応の律速過程を考察するため、各々の材料のIGSCCとクリープき裂進展速度の温度依存性を比較した。

##### 3.1.1 非鋭敏化ステンレス鋼

試験後観察されたPWR1次系模擬水中SCCと大気中クリープき裂の破面観察結果の代表例を図4に示す。大気中で進行したクリープき裂に高温水中で進行したSCCと同じ粒界き裂が475℃から380℃の温度範囲で観察された。この結果は、水中で生じる腐食の影響が無くともIGSCCの核になり得る粒界き裂の進展がクリープだけでも進行することを示している。一方観察されたクリープき裂とIGSCCの進展速度の温度依存性を図5に示す。両者のき裂進展速度はある温度域で何れも単調なアレニウス型の温度



SCC (20%CW316(320°C))      クリープ (20%CW316 (475°C))

図4 SCCとクリープき裂の破面形態 (CW316)

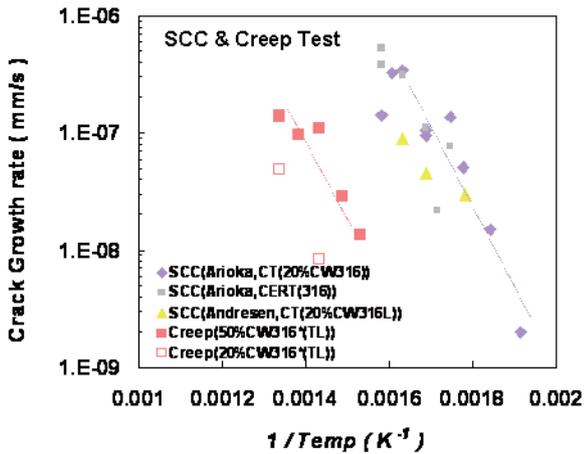


図5 SCCとクリープ き裂進展速度の温度依存性 (CW316)

依存性を示すと共に、類似の活性化エネルギー（約100kJ/mol）を示す。この結果は何らかの熱活性化反応がき裂進展速度を律速していることを示している。また観察された100kJ/molの値はステンレス鋼中の置換型原子（Fe, Cr, Ni など）の体拡散<sup>(49)~(52)</sup>の活性化エネルギー（240kJ/mol以上）に比べ小さい値であるが、浸入型元素（H など）<sup>(53)~(54)</sup>の拡散の活性化エネルギー（50kJ/mol以下）に比べ大きい。また腐食の律速反応となり得る溶液内のイオン拡散<sup>(55)~(58)</sup>および水中での溶存酸素や水素の分子拡散の活性化エネルギー（30kJ/mol以下）に比べても大きい。上記の活性化エネルギーの比較から粒界き裂進展速度の律速反応として冷間加工により導入された空孔の転位拡散の関与が考えられる。

3.1.2 TT690 合金

試験後観察されたPWR1次系模擬水中SCCと大気中クリープき裂の破面観察結果の代表例を図6に

示す。耐SCC性に優れているTT690合金においても強い冷間加工が加わると高温水中でIGSCCが進展することが確認された。また高温水中のSCCと同じ粒界型き裂が475℃から400℃の温度範囲の大気中クリープ試験でも観察された。この結果は、TT690合金においても冷間加工が加わると高温でIGSCCの核になり得る粒界き裂の進展がクリープだけでも進行することを示している。観察されたクリープき裂とIGSCCの進展速度の温度依存性を図7に示す。検討した条件では両者のき裂進展速度は何れも単調なアレニウス型の温度依存性を示し高温になると共に進展速度が大きくなる傾向が観察される。この結果は何らかの熱活性化反応がTT690合金のき裂進展速度を律速していることを示している。しかし、現時点TT690合金についてのPWR1次系環境でのIGSCCおよびクリープき裂進展についての研究報告例はTT690が耐SCC性に優れた材料であることから世界的にも殆ど無い。今後活性化エネルギーの考察などには詳細な検討が必要である。

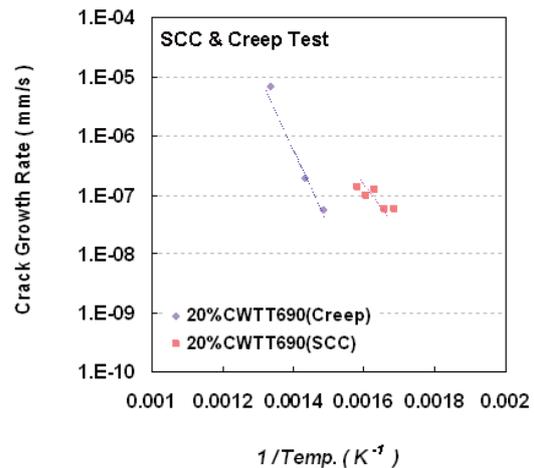
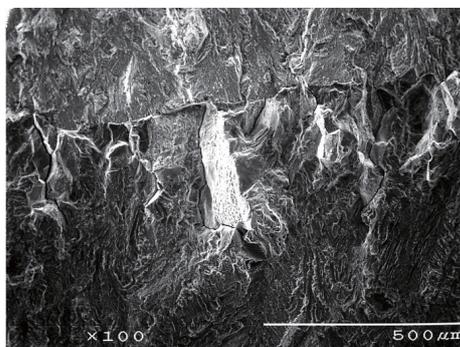
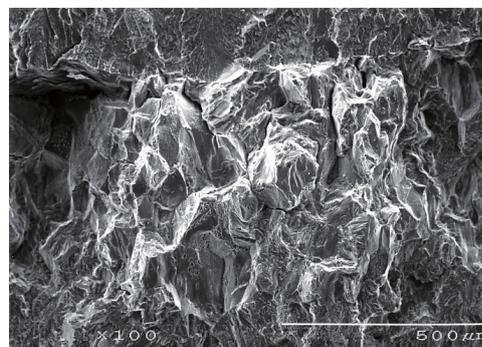


図7 SCCとクリープ き裂進展速度の温度依存性 (20% CW TT690)



SCC (20%CWTT690 (360°C))

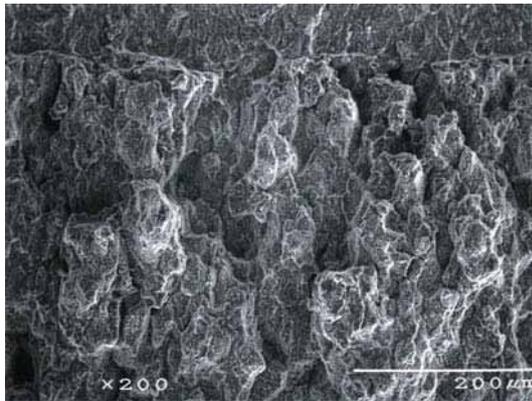


クリープ (20%CWTT690 (400°C))

図6 SCCとクリープ き裂の破面形態 (20% CWTT690)

### 3.1.3 MA600 合金

試験後観察された大気中でのクリープき裂の破面観察結果の代表例を図8に示す。MA600合金においても強い冷間加工が加わると高温水中のSCCと同じ粒界型き裂が475℃から360℃の温度範囲の大気中



クリープ (20%CWMA600 (475℃))

図8 クリープ き裂の破面形態 (20% CWMA600)

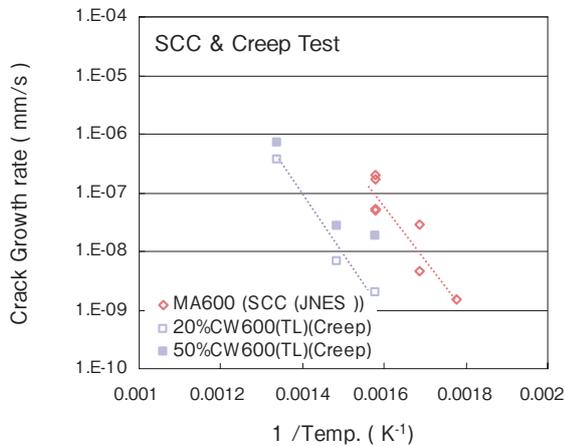
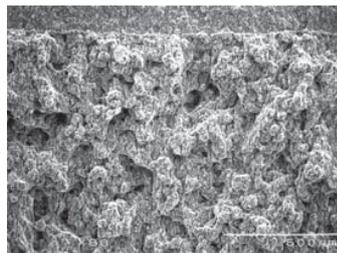


図9 SCC とクリープ き裂進展速度の温度依存性 (MA 600)

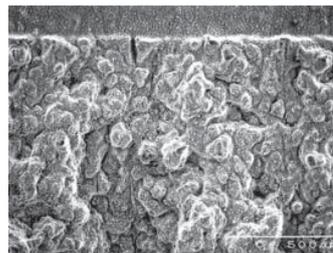
クリープき裂でも観察された。またクリープき裂進展速度も冷間加工依存性が認められ、高温水中のSCCと同じく冷間加工度の増加と共にき裂進展速度が速く傾向を示した。この結果は、冷間加工MA600合金においても水中で生じる腐食の影響が無くとも高い温度ではIGSCCの核になり得る粒界き裂の進展がクリープだけでも進行することを示している。観察されたクリープき裂とIGSCCの進展速度についてのJNESでの測定結果<sup>(59)</sup>を同じ図に取りまとめ図9に示した。検討した条件では両者のき裂進展速度は何れも単調なアレニウス型の温度依存性を示し高温になると共に進展速度が速くなる傾向が確認される。この結果は何らかの熱活性化反応が600合金のき裂進展速度を律速していることを示している。

### 3.1.4 炭素鋼 (STPT42)

試験後観察された高温水中SCCと大気中クリープき裂の破面観察結果の代表例を図10に示す。高温水中での炭素鋼のSCC発生と進展には酸素濃度および電位依存性があることが報告<sup>(60)-(67)</sup>されている。そのためBWR環境での検討報告例はあるが電位の低い脱気環境での検討例は無い。しかし、図10に示した結果は脱気高温水中でも冷間加工が加わるとIGSCCが進展することを示している。また高温水中のSCCと同じ粒界型き裂が380℃から270℃の温度範囲の大気中クリープき裂でも観察された。この結果は、炭素鋼においても水中で生じる腐食の影響が無くともIGSCCの核になり得る粒界き裂の進展がクリープだけでも進行することを示している。観察されたクリープき裂とIGSCCの進展速度の温度依存性を図11に示す。検討した条件では両者のき裂進展速度は何れも単調なアレニウス型の温度依存性を示す。この結果は何らかの熱活性化反応が炭素鋼のき裂進



SCC (30%CW 炭素鋼 (360℃))



Creep (30%CW 炭素鋼 (360℃))

図10 SCC とクリープ き裂の破面形態 (30% CW 炭素鋼)

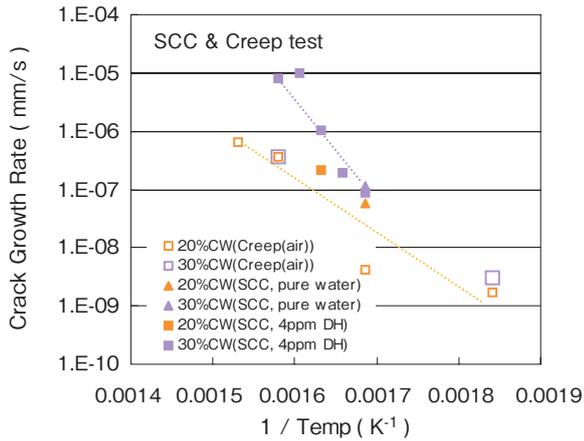


図 11 SCC とクリープ き裂進展速度の温度依存性 (CW 炭素鋼 (STPT42))

展速度を律速していることを示している。しかし脱気高温水中での炭素鋼の IGSCC および軽水炉運転温度近傍でのクリープについての報告例がほとんど無いこともあり、今後長時間運転後の軽水炉プラントでの挙動を評価するには更に詳細な検討が必要である。

### 3.2 き裂進展の核生成

前節に記したように検討した全ての材料で何らかの熱活性化過程がき裂進展速度を律速していることが示された。この熱活性化反応の物理的意味を明らかにすることが高温水中での IGSCC の進展機構を考

察する上で重要である。そこで、き裂が進展する前に固体内で進行する現象を考察するため冷間加工した炭素鋼の SCC およびクリープき裂進展後のき裂先端部の詳細観察を行った。クリープき裂および SCC 先端を詳細に観察した結果を図 12 および図 13 に示す。何れの場合も主き裂はフェライト-パーライト粒界およびフェライト粒界でき裂が進展している。興味深い観察結果としてき裂先端近傍に開口していない粒界ボイドの成長がクリープき裂先端と IGSCC 先端に共通して確認されることである。このことは IGSCC の進展にクリープき裂進展と共通した反応が関与していることを示している。またこのボイドの存在はき裂が進展する前に応力の高い先端でき裂の核生成が進行していることを示している。このき裂の核生成を示す発見はき裂進展前にき裂の核生成が進行していることを示す新しい知見を提示するだけでなく、応力集中部での“潜伏期間”中のき裂の発生挙動を考察する上でも極めて重要な知見である。確認されたボイドは引っ張り応力方向と垂直の方向に成長している。このことは空孔が応力勾配を駆動力として高い応力部へ移動したことを示している。これらの観察結果から冷間加工によりき裂進展速度が加速される原因として、冷間加工により導入された空孔が同じく冷間加工により導入された転位上を拡散し粒界に集積する結果と推定される。潜伏期間の定量的な評価には軽水炉運転温度での空孔の拡散挙動など今後詳細な基礎的検討が必要である。

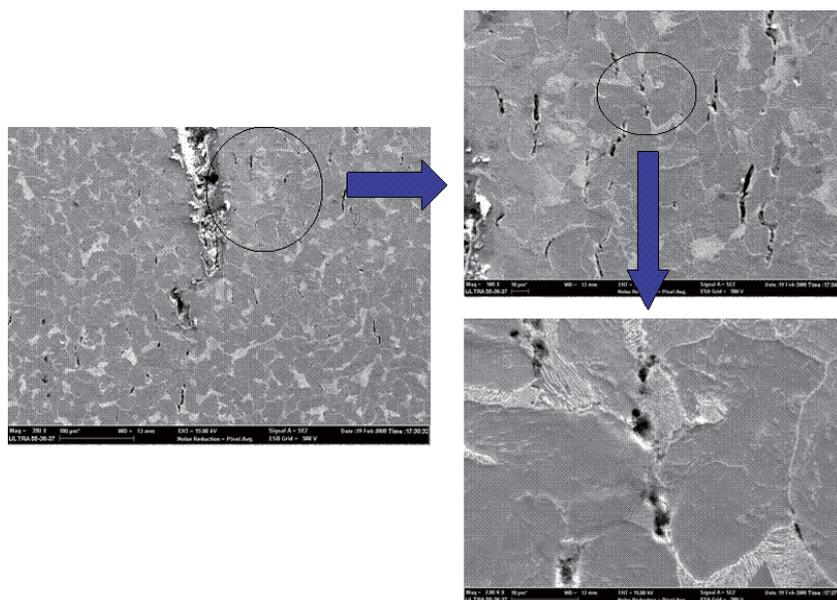


図 12 炭素鋼のクリープき裂先端でのき裂核生成挙動 (30% CW 炭素鋼, 360°C 大気中 (4,001h))

### 3.3 き裂発生時の核生成

き裂が顕在化する前に固体内で進行する“潜伏期間”の挙動を考察するため図2に示した応力集中部を模擬した試験片を用いてき裂発生試験を実施中である。この内冷間加工した炭素鋼について約8,000時間大気中で試験後のき裂先端部の詳細観察を行い

き裂発生時の核生成挙動を検討した。応力集中部先端近傍を詳細に観察した結果を図14に示す。またき裂発生試験片の応力集中部近傍の応力分布を解析した結果の例を図15に示す。き裂の発生は確認されない。しかし、解析結果から高い応力が予想される部位で約1.5mm深さまで粒界ボイドの成長が確認される。ボイドは引張り応力方向と垂直の方向に成長

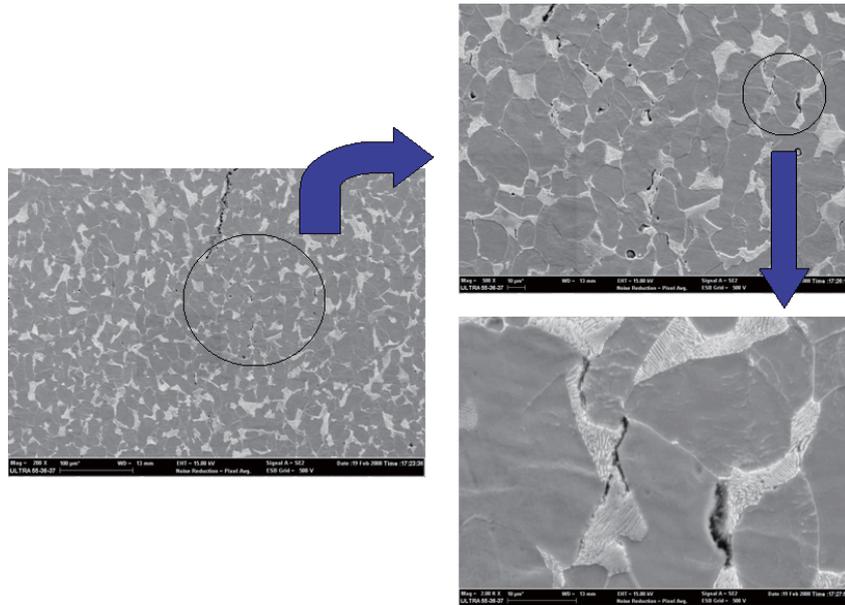


図13 炭素鋼の SCC 先端でのき裂核生成挙動 (30% CW 炭素鋼, 340°C 脱気純水 (4ppm DH, 600h))

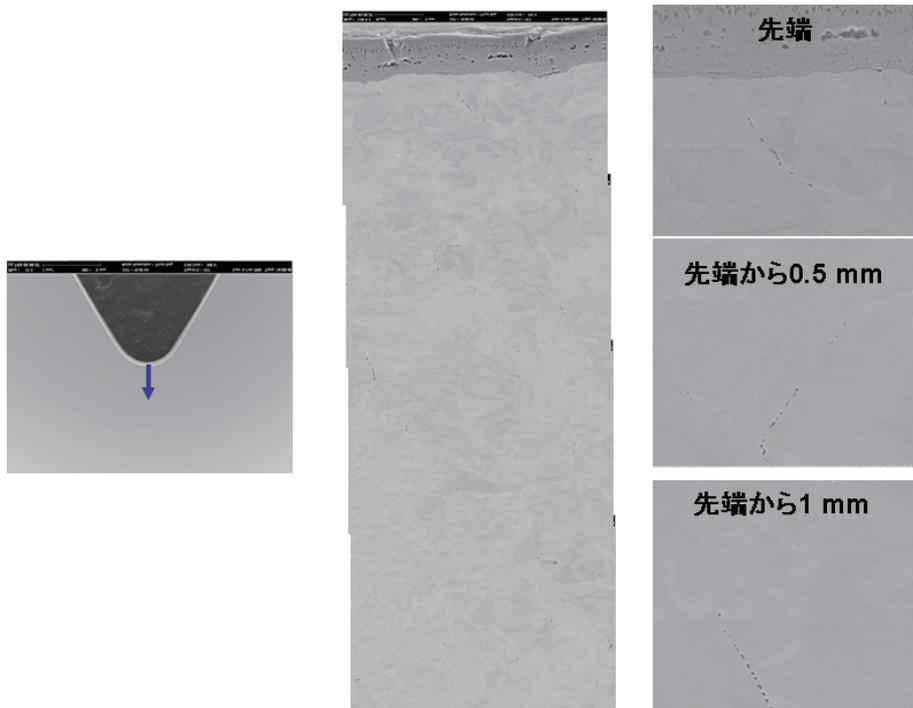


図14 き裂発生前の核生成挙動 (30% CW 炭素鋼, 360°C 大気中 (8,033h))

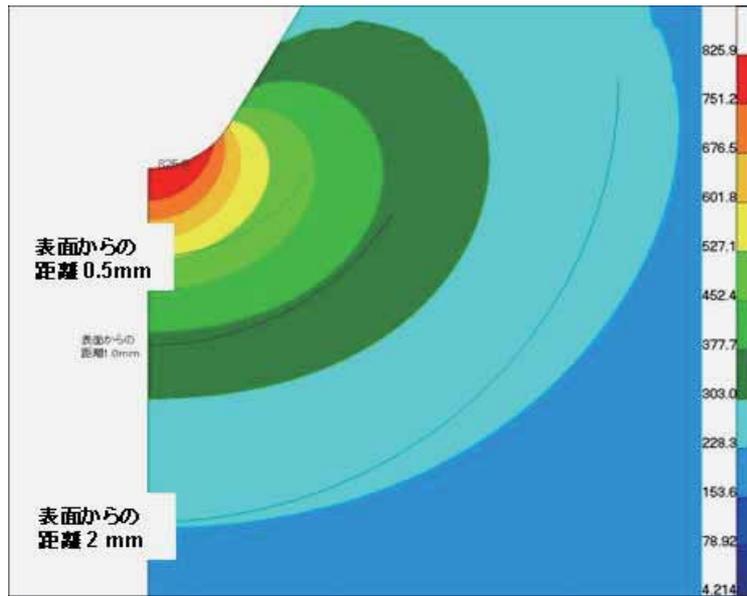


図 15 き裂発生試験片の応力分布解析例 (20% CW316, 30 MPam<sup>1/2</sup>)

している。このボイドの存在は応力集中部においてき裂が顕在化する前の“潜伏期間”中のき裂の核生成挙動を考察する上で極めて重要な知見である。今後軽水炉環境での長時間運転後の SCC 発生挙動の評価には寿命の大半を占める潜伏期間中の固体内の物質移動現象を TT690 やステンレス鋼などの主要構成材料についても詳細に考察出来る基礎研究が必要である。

### 3.4 IGSCC の発生および進展の核生成メカニズム

前節までに記した検討結果をもとに考察したき裂の核生成とそれに続くき裂発生および進展機構を概念的に纏めたものを図 16 に示す。冷間加工により導入された过剩空孔が応力勾配を駆動力として同じく冷間加工により導入された転位上を拡散し粒界に集積する。空孔の集積と共に粒界の結合力は低下しその値が応力集中部の応力を下回ると粒界でき裂が発生および進展する。冷間加工により固体内に过剩空孔が導入される現象については高村らによる報告例<sup>(68)</sup>があり実験結果をもとに(3)式が提案されている。

$$C_v = \eta \epsilon^n \quad (3)$$

$C_v$  : 空孔濃度,  $\eta$  : 定数,  $\epsilon$  : 加工歪,  $n$  : 定数

また、冷間加工による転位密度の増加と共に見かけの拡散速度が速くなることを示す概念は Hart らにより報告<sup>(69)(70)</sup>されており(4)式が提案されてい

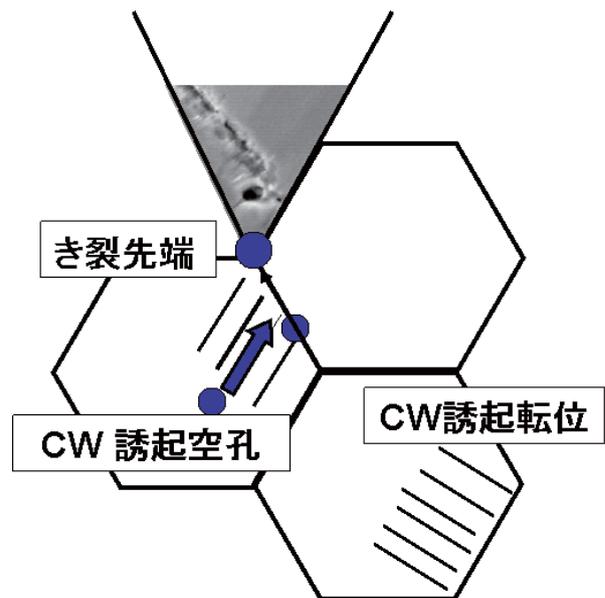


図 16 応力集中部でのき裂の核生成挙動

る。

$$D_{app.} = D_d g + D_L (1-g) \quad (4)$$

$D_{app.}$  : 見かけの拡散係数,  $D_d$  : 転位拡散係数,  $D_L$  : 格子拡散係数

$g$  : 全拡散時間の内転位芯の周りの高速拡散路に滞在する平均時間

一方、拡散は本来化学ポテンシャル勾配を駆動力として移動する現象として知られており(5)式で定義される。

$$J = M (\partial\mu/\partial x), D = MRT \quad (5)$$

$J$ : 拡散流束,  $M$ : 移動度,  $\mu$ : 化学ポテンシャル,  $R$ : 定数,  $T$ : 絶対温度

ここで, 移動原子が電荷を持たない場合で, 且つ体積 ( $V$ ) が一定の場合化学ポテンシャルは(6)式で与えられる. その結果, 定常状態での拡散流束は(5)式と(6)式から(7)式で与えられる.

$$D\mu = \sum \mu_j d(f_j C_j) - SdT + Vd\sigma \quad (6)$$

$f_j$ :  $j$  原子のフガシチー,  $C_j$ :  $j$  原子濃度,  $S$ : エントロピー,  $\sigma$ : 応力

$$J = D \{ (dC/dx) + CQ/RT^2 (dT/dx) - \Omega / RT (d\sigma/dx) \} \quad (7)$$

$Q$ : 輸送熱,  $\Omega$ : 空孔体積

(7)式から, 熱力学原理からは拡散は濃度勾配, 温度勾配, および応力勾配を駆動力として移動する事象である. しかし, 濃度勾配以外の駆動力下で固体中の拡散が進行することを実験的に検証した研究例は極めて少ない. Zr, Ti, および Nb 合金中の水素が温度勾配下で移動する熱拡散および Zr 合金中の水素が応力勾配下で移動することを示した実験結果の報告<sup>(71)~(78)</sup>に限られる. さらに上記の実験結果は原子半径の小さい侵入型原子 (水素) についての研究であり, 原子半径の大きい置換型原子が濃度勾配以外の駆動力下で拡散することを実験的に示した報告例は現在まで見当たらない. 一方前節に記載した応力集中部で応力と垂直の方向に空孔の集積が進行していることを示す実験結果は, 置換型原子と類似の寸法を持つ空孔が応力勾配を駆動力として固体内を拡散することを示している. このことは, 水素など侵入型原子に比べ拡散速度は遅いが, 原子半径の大きな置換型原子でも濃度勾配以外の駆動力で拡散が固体内で進行することを示している. この挙動は冷間加工などにより転位が過剰に導入され低温でも拡散が加速される可能性のある材料が構造材として用いられる場合には, 軽水炉運転温度で長時間運転後の SCC 発生を検討する上で重要な知見である. 軽水炉運転温度での定量的な考察には今後詳細な検討が必要である.

## 4 結言

- (1) 耐 SCC 性に優れた TT690 合金でも, 強い冷間加工が加わると水素添加高温水中で IGSCC の進展が確認された.
- (2) 炭素鋼も強い冷間加工が加わると脱気高温水中で IGSCC が進展する.
- (3) 冷間加工した 316 鋼, TT690, MA600, および炭素鋼は大気中で高温水中の IGSCC の核となり得る粒界き裂が進展する.
- (4) IGSCC および大気中クリープ進展速度は単調なアレニウス型の温度依存性を示し, 何らかの熱活性化反応がき裂進展速度を律速していることを示した.
- (5) 冷間加工炭素鋼の IGSCC およびクリープき裂先端でき裂の核生成を示唆する空孔の集積が確認された. この結果は高温水中で進行する IGSCC と大気中で進行するクリープに共通した進展機構の関与を示している.
- (6) き裂発生試験の結果, 応力集中部先端にき裂の核生成を示す空孔の集積が確認された. この結果は, SCC が顕在化するまでの時間の大部分を占める“潜伏期間”に固体内で物質移動が進行していることを示している.
- (7) 原子半径の大きな置換型原子でも応力勾配を駆動力とする拡散が進行することを示す結果が得られた. この結果は軽水炉での長時間運転後の SCC の発生を考察する上で重要な知見である.
- (8) 得られた結果をもとに冷間加工誘起空孔の粒界への拡散にもとづく高温水中での IGSCC 発生および進展の核生成モデルを考察した.

## 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, 平尾充司各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) J.S.Armijo, Corrosion, 24, p.319 (1968).
- (2) B.E.Wilde and J.E.Weber, Br.Corrosion J., 4, p. 42 (1969).
- (3) W.E.Berry, E.L.White, W.K.Boyd, Corrosion, 33, p.451 (1973).
- (4) D.A.Vermilyea, Corrosion, 29, p.442 (1973).
- (5) R.L.Cowan, A.J.Kaznoff, Corrosion, 29, p.123 (1973).
- (6) M. Hishida, H. Nakada, Corrosion, 33, p. 322

- (1977).
- (7) M.E. Indig, J.E. Weber, A.D. Miller, *Corrosion*, 34, p.3 (1978).
- (8) F. P. Ford, M. J. Povich, *Corrosion*, 35, p. 569 (1979).
- (9) M.E. Indig and A.R. McIlree, *Corrosion*, 35, p. 288 (1979).
- (10) K. Arioka, M. Hourai, S. Okamoto and K. Onimura, *Corrosion '83*, Paper No. 135, Anaheim (1983).
- (11) M.E. Indig and J.L. Nelson, *Corrosion*, 47, p.202 (1991).
- (12) G. Cragolino, L. Lin and Z. Szklarska-Smialowska, *Corrosion*, 37, p.312 (1981).
- (13) P.L. Andresen, *Corrosion*, 44, p.450 (1988).
- (14) P.L. Andresen and C.L. Briant, 45, p.448 (1989).
- (15) T.M. Angeliu, P.L. Andresen, J.A. Sutliff and R.M. Horn, "Intergranular Stress Corrosion Cracking of Unsensitized Stainless Steels in BWR Environments", *Proc. 9<sup>th</sup> Int. Symp. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors*, AIME, p.311 (1999).
- (16) P.L. Andresen, T.M. Angeliu, W.R. Catlin, L.M. Young and R.M. Horn, "Effect of Deformation on SCC of Unsensitized Stainless Steel", *Corrosion/2000*, Paper No. 00203, NACE, (2000).
- (17) P.L. Andresen, M.T. Angeliu and L.M. Young, "Effect of Martensite and Hydrogen on SCC of Stainless Steels and Alloy 600", *Corrosion/2001*, Paper No. 01228, NACE, (2001).
- (18) 経済産業省原子力安全保安院報告書, 東京電力株式会社の原子力施設にかかる自主点検作業の適切性確保に関する総点検最終報告書 (2003. 2).
- (19) K. Arioka, *INSS JOURNAL*, 9, p.116 (2002).
- (20) K. Arioka, "Proceedings of International Symposium on Fontevraud V", *SFDN*, p. 149 (2002).
- (21) 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).
- (22) 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).
- (23) K. Arioka, T. Yamada, T. Terachi, R.W. Staehle, *Corrosion*, 62, p.74 (2006).
- (24) K. Arioka, T. Yamada, T. Terachi, G. Chiba, *Corrosion*, 62, p.568 (2006).
- (25) K. Arioka, T. Yamada, T. Terachi, G. Chiba "Proceedings of International Symposium on Fontevraud VI", *SFDN*, p.51 (2006).
- (26) K. Arioka, T. Yamada, T. Terachi, G. Chiba, *Corrosion*, 63, p.1114 (2007).
- (27) K. Arioka, T. Yamada, T. Terachi, T. Miyamoto, "Proceedings of Work Shop of Cold Work on SCC in LWR's" , Roger W. Staehle chair, EPRI, Tronto, Canada, (2007).
- (28) K. Arioka, T. Yamada, T. Terachi, T. Miyamoto, "Proceedings of the 13th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactor" , Peter King chair, The Minerals, Metals & Materials Society, Whistler, Canada, (2007).
- (29) K. Arioka, T. Yamada, T. Terachi, T. Moyamoto, *Corrosion*, to be published.
- (30) H. Coriou, L. Grall, C. Mahieu and M. Pelras, *Corrosion*, 22, p.280 (1966).
- (31) H.J. Schenk, *Material Performance*, p.25 (1976).
- (32) S.J. Green and J.P. Paine, *Nuclear Technology*, 50, p.356 (1976).
- (33) S.J. Green and J.P. Paine, *Nuclear Technology*, 55, p.10 (1981).
- (34) G.P. Airey, *Proc. Of Int. Symp. on Environmental Degradation of Materials on Nuclear Power Systems-Water Reactors*, p.462 (1983).
- (35) R. Bandy and D. van Rooyen, " " , *Proc. Of Int. Symp. on Environmental Degradation of Materials on Nuclear Power Systems-Water Reactors*, p.462 (1983).
- (36) M. Wright, P. Poruks and S. Liu, "Role of Cold Work in CANDU Feeder Cracking", *Proceed-*

- ings of Work Shop of Cold Work on SCC in LWR's" , Roger W. Staehle chair, EPRI, Tronto, Canada, (2007).
- (37) L.Thomas, S.Bruegger, "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).
- (38) Ed. Simonen, S. Bruegger, "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).
- (39) S. M. Bruegger, L. Thomas, "Proceedings of International Symposium on Fontevraud VI", SFDN, p.553 (2006).
- (40) J.K.Sung , and G.S.Was , Corrosion, 47, p.824 (1991).
- (41) G.S.Was, J.K.Sung, and T.M.Angeleu, Metallurgical Transaction A, 23A, p.3343 (1992).
- (42) 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).
- (43) T.M.Angeleu, and G.S.Was, Metallurgical and Material Transactions A, 25A, p.1169 (1994).
- (44) T. M. Angeleu, D. J. Paraventi, and G. S. Was, Corrosion, 51, p.837 (1995).
- (45) 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).
- (46) B.Capell, L.Fournier, and G.S.Was, "Proceedings of the Tenth International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems", (2001).
- (47) 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).
- (48) P.M.Scott, M.Le.Calvar, "Proceedings of the 6th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems", p.657 (1993).
- (49) Handbook of Grain and Interphase Boundary Diffusion Data, I. Kaur and W. Gust edited, Ziegler Press, Suttgart, p.638 (1989).
- (50) R. A. Perkins, R. A. Padgett, Jr. and N. K. Tunal, Met. Trans., 4, p.2535 (1973).
- (51) A.F.Smith, Met. Sci., 9, p.375 (1975).
- (52) S.J.Rothman, L.J.Nowichi and G. M. Murch, J. Phys. F, 10, p.383 (1980).
- (53) T.Tanabe, Y.Yamanishi, K.Sawada and S.Imoto, J.Nucl. Mater., 122&123, p.1568 (1984).
- (54) G.A.Esteban, A.Perujo, L.A.Sedano, F.Legarda, B. Mancinelli and K. Douglas, J. Nucl. Mater., 300, p.1 (2002).
- (55) J.H.Wang, J.Am.Chem.Soc., 73, p.510 (1951).
- (56) D.M.Himmelblau, Chem.Rev., 64, p.527 (1964).
- (57) P.A.Johnson and A.L.Babb, Chem.Rev., 56, p.387 (1956).
- (58) A.Akgerman and J.L.Gainer, J.Chem.Eng.Data, 17, p.372 (1972).
- (59) 平成 17 年度 "Ni 合金 SCC 進展評価技術調査に関する報告書", 原子力安全基盤機構, p.443 (2006).
- (60) H.Choi, F.H.Beck, Z.Szklarska-Smialowska, and D.D.Macdonald, Corrosion, 38, p.331 (1982).
- (61) J.Kuniya, I.Masaoka, R.Sasaki, H.Itoh, and T. Okazaki, Trans.ASME, 107 (1985) : p.430.
- (62) G.Nakao, H.Kanasaki, M.Higuchi, K.Iida, and Y. Asada, Fatigue and Crack Growth: Environmental Effects, Modeling Studies, and Design Consideration: PVP-Vol. 306, ASME, p. 265 (1995).
- (63) M. O. Speidel, J. Material Engineering, 9, p.157 (1987).
- (64) M. O. Speidel and R. M. Magdowski, Int. J. pressure Vessels and Piping, 34, p.119 (1988).
- (65) J. Kuniya, M. Kanno, I. Masaoka, and R. Sasaki, Boshoku Gijyutu, 32, p.649 (1983).
- (66) H.Choi, F.H.Beck, Z.Szklarska-Smialowska, and D.D.Macdonald, Corrosion, 38, p.136 (1982).

- (67) R.N.Parkins and S.Zhou, Corrosion Science, 39, p.159 (1997).
- (68) 高村仁一, 材料強度の基礎, 京都大学学術出版会, p.48 (1999).
- (69) P. G. Shewmon, Diffusion in Solids, Mac-Graw-Hill Book Company, p.175 (1963).
- (70) P.G.Shewmon, Diffusion in Solids 2<sup>nd</sup> ed., The Minerals, Metals & Materials Society, p.202 (1989).
- (71) J.J.Kearns, J.Nucl.Mater., 43, p.330 (1972).
- (72) A.Sawatzky, J.Nucl.Mater., 9, p.364 (1963).
- (73) S.Morozumi, Trans.Jap.Inst.Met., 6, p.3 (1967).
- (74) J.M.Markowitz, Geneva Conf., p.709 (1967).
- (75) J.J.Kearns, J.Nucl.Mater., 22, p.292 (1967).
- (76) W.H.Erickson et al, J. Nucl. Mater., 13, p. 254 (1964).
- (77) G.F.Slattery, J.Inst.Metals, 95, p.43 (1967).
- (78) 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).