

ニッケル基合金の PWSCC に及ぼす粒界酸化の役割

Role of Intergranular Oxidation on PWSCC of Nickel Based Alloys

藤井 克彦 (Katsuhiko Fujii)* 宮本 友樹 (Tomoki Miyamoto)* 戸塚 信夫 (Nobuo Totsuka)*

要約 ニッケル基合金の PWR1 次系模擬環境水中での粒界酸化挙動とこれに対する溶存水素、冷間加工の影響を調べた。PWSCC 割れの発生していない結晶粒界に沿った酸化および酸化物の形成を TEM 観察により調べ、粒界酸化の進展量を定量的に評価した。PWSCC 割れが発生する前の段階で幅約 10nm で粒界酸化が進展していることが確認された。粒界酸化の進展量は溶存水素濃度が高いほど大きい傾向があり、冷間加工によって促進されることが分かった。また、粒界酸化の進展量が大きい材料および環境でき裂進展速度が速くなる傾向があり、粒界酸化挙動と PWSCC の関係が示唆された。

キーワード ニッケル基合金, PWSCC, 粒界酸化, TEM 観察, 内部酸化

Abstract The influence of dissolved hydrogen and cold work on the intergranular oxidation of nickel based alloys in simulated PWR primary water was examined. The oxidation and oxide formation along uncracked grain boundaries were evaluated by TEM observation. It was clarified that the intergranular oxidation occurs at the stage before PWSCC crack initiation, and causes oxidation of about 10 nm width. The progress of intergranular oxidation increased under higher dissolved hydrogen condition, and it was promoted by cold work. The crack growth rate tended to be high in the material and environment with a large amount of intergranular oxidation. This result suggests that the internal oxidation behavior is related to PWSCC.

Keywords Nickel based alloys, PWSCC, intergranular oxidation, TEM observation, internal oxidation

1. 緒言

軽水炉環境におけるニッケル基合金の粒界型応力腐食割れ (intergranular stress corrosion cracking, IGSCC) は重要な高経年化課題の一つであり、加圧水型原子炉 (pressurized water reactor, PWR) の 1 次冷却水系で生じる溶存水素環境下での PWSCC (primary water SCC) は、蒸気発生器の伝熱管や原子炉容器蓋用管台などで事例が報告され、特に重要な問題と認識されている⁽¹⁾。このため、PWSCC に関して国内外で多くの研究が進められ、割れ発生条件やき裂進展速度データなど多くの知見が集積されてきている⁽²⁾。また、その機構についても検討が進められてきており、代表的なものとして、すべり変形で生じた新生界面が腐食により溶解して IGSCC が進展するとするすべり溶解説⁽³⁾、腐食により侵入する水素がクリープを加速して IGSCC が進展するとする水素加速転位クリープ説⁽⁴⁾⁽⁵⁾、粒界が選択的に酸

化して IGSCC が進展するとする内部酸化説⁽⁶⁾⁽⁷⁾、腐食により侵入する水素による脆化が支配的と考えられる水素脆化説⁽⁸⁾などが提唱されてきた。しかし、何れのモデルによっても現在確認されている種々の影響因子 (冷間加工度、応力、温度、電位など) を総合的に説明するには不十分であり、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ている。

本研究では、想定される PWSCC 機構のうち、特に結晶粒界の酸化挙動に着目した。600 合金においては、PWSCC で発生したき裂の先端で割れの発生していない結晶粒界に沿った酸化が透過型電子顕微鏡 (transmission electron microscopy, TEM) 観察され、割れの進展と粒界酸化の関連が報告されている^{(9)~(11)}。また、高温水にさらされる表面においては、内外層の 2 層からなる表面酸化膜の形成と内部への結晶粒界に沿った酸化が TEM 観察され、割れの発生と粒界酸化の関連が指摘されている⁽¹²⁾。一方、690 合金でも粒界酸化が 2 次イオン質量分析装

* (株)原子力安全システム研究所 技術システム研究所

置 (secondary ions mass spectrometry, SIMS) による分析や電界放射型走査電子顕微鏡 (field emission gun scanning electron microscope, FEG-SEM) を用いたエネルギー分散型分光 (energy dispersive X-ray spectroscopy, EDX) 分析により観察され、PWSCC 発生との関係が指摘されている⁽¹³⁾。このように、ニッケル基合金では PWSCC が発生する腐食環境条件下において結晶粒界に沿った酸素の進入や粒界酸化が生じることが明らかになってきた。また、モデル合金の Ni-xCr-9Fe ($5 < x < 30\text{wt}\%$) 合金により粒界酸化と Cr 濃度の関係が調べられ、定量的な評価はなされていないが、Cr 濃度が 10wt% から 20wt% に増えると酸素の進入深さが減少する傾向があることが報告されている⁽¹⁴⁾。これは、690 合金に比べて 600 合金の粒界酸化が大きい傾向があると報告⁽¹³⁾と一致しており、材料の違いにより粒界酸化の挙動が異なることを示唆する。粒界酸化挙動は、ニッケル基合金の種類や腐食試験条件、例えば温度や水質、負荷応力、試験片の表面処理などに影響されると考えられる。このため、粒界酸化挙動を詳細に検討するためには、試験片条件と腐食試験条件を精緻にコントロールした実験と TEM 観察等による粒界酸化の直接評価データの取得が不可欠である。しかし、これまでの研究では、材料間の違いを直接比較し環境条件の影響を検討できるような系統的なデータはほとんど報告されていない。

そこで、本研究では、600 合金、132 合金、690 合金の PWR1 次系模擬環境水中での粒界酸化挙動を TEM 観察により直接調べて材料間の違いを検討した。さらに、粒界酸化に対する溶存水素と冷間加工の影響を検討するとともに、き裂進展速度との関係から PWSCC に及ぼす粒界酸化の役割を検討した。

2. 実験

2.1 試験材料

試験材料は以下の 4 種類である。表 1 に化学組成を示す。20% 冷間加工はロール圧延により与えた。なお、MA600 合金の熱処理条件は $1050^{\circ}\text{C} \times 30$ 分であり、132 合金の溶接方法は SMAW (shielded metal arc welding) である。

- ・ MA600 合金
- ・ 132 合金
- ・ 20% 冷間加工 MA600 (20%CW MA600) 合金
- ・ 20% 冷間加工 TT690 (20%CW TT690) 合金

2.2 腐食試験

応力条件から必要なリガメントの大きさを評価し、20%CW MA600 合金、132 合金、20%CW TT690 合金については 1/2T CT 試験片を、MA600 合金については 0.7T CT 試験片を作製して使用した。なお、20%CW 600 合金および 20%CW TT690 合金の試験片はき裂進展速度が最も速くなる圧延方向に対して TL 方位に作製した。132 合金は凝固組織に沿って割れが進展することが知られているため、き裂進展方位が凝固組織の成長方向に一致するように試験片を作成した。図 1 に試験片形状を示す。ノッチ底先端の形状は $R = 0.5\text{mm}$ であり、最終仕上げはダイヤモンドペースト粒径 $1\mu\text{m}$ によるバフ研磨である。

腐食試験は、温度 320°C の PWR1 次冷却材模擬水 ($500\text{ppmB} + 2\text{ppmLi} + 30\text{cc/kg} \cdot \text{H}_2\text{O}$) 中で $K = 30\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ 相当の定荷重条件下で 1000 時間実施した。20%CW MA600 合金と 132 合金については、溶存水素濃度の影響を検討するために、0 および $15\text{cc/kg} \cdot \text{H}_2\text{O}$ でも腐食試験を行った。

腐食試験後、ノッチ底先端をデジタルマイクロスコープ (キーエンス社製 VHX-200) で観察した結果、すべての試験片においてき裂の発生は確認されなかった。

表 1 試験材料の化学組成 (wt%)

合金	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Fe	Cr	Nb
MA600	0.060	0.33	0.35	0.006	<0.001	0.03	76.26	6.94	16.02	0.012
132	0.04	0.21	3.0	0.01	0.003	<0.01	71.2	8.7	14.8	1.8
TT690	0.019	0.31	0.29	0.008	0.0003	0.01	60.15	9.01	29.73	0.003

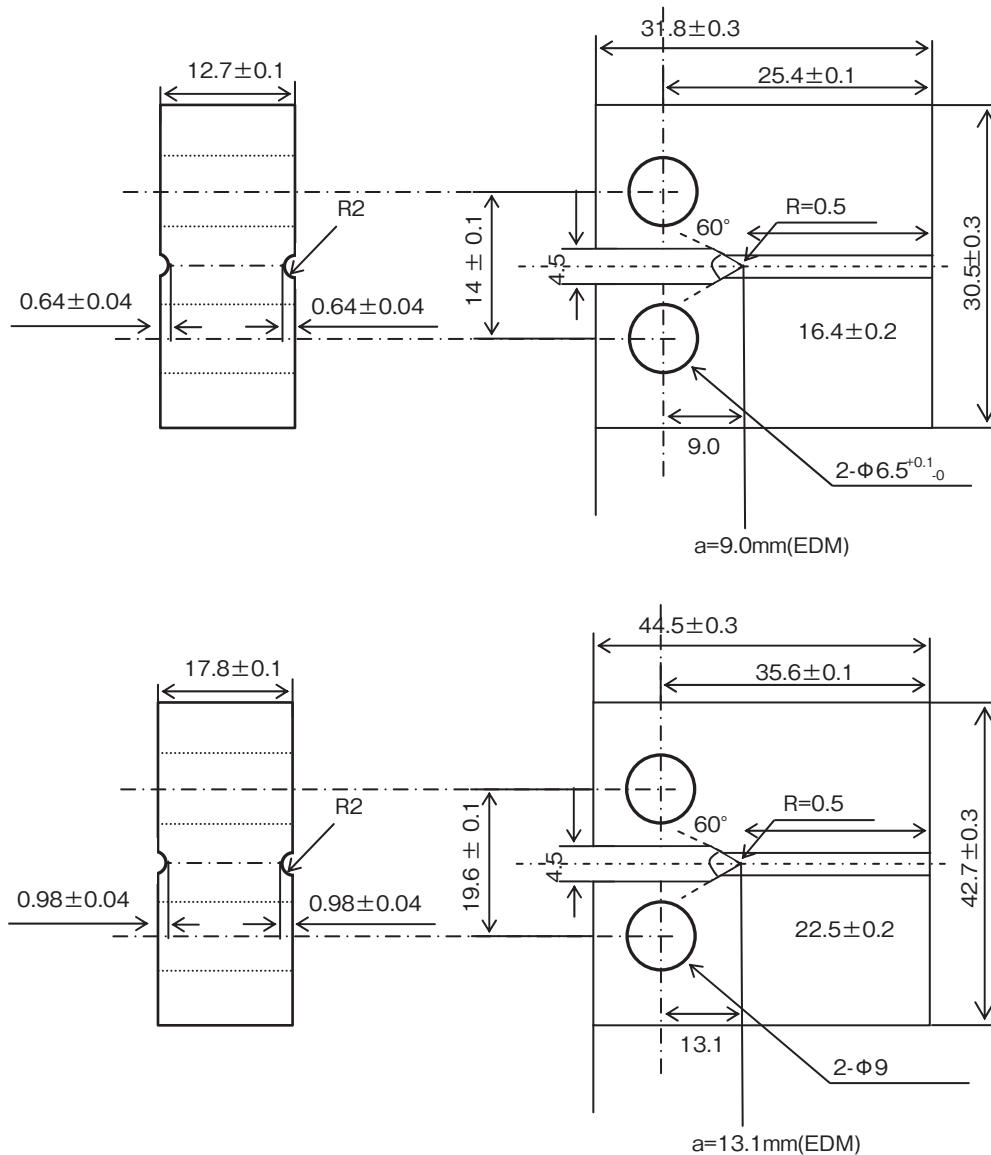


図1 試験片形状（上：1/2T CT 試験片，下：0.7T CT 試験片）

2.3 粒界酸化評価

結晶粒界に沿った酸化の発生の有無およびその進展量の評価は、TEM 観察により実施した。観察した結晶粒界は各試料について3個である。以下にその方法を述べる。

試験片を厚さ方向に1/2に放電加工により切断した後、切断面をダイヤモンドペースト $3\mu\text{m}$ によるバフ研磨により仕上げた。集束イオンビーム（focused ion beam, FIB）加工装置（日立製FB2000A）のマイクロサンプリング機構を用いて、ノッチ底先端より結晶粒界を含む微小サンプルを採取した。微小サンプルをMo製の切り欠きメッシュと呼ばれる

TEM用試料支持体にFIB加工装置内でWデポジションにより固定した。FIB加工装置により結晶粒界部をTEM観察用薄膜に加工した。FIB加工では20kVのGaイオンビームを用いたが、加工に伴う影響層（厚さ約30nmの照射欠陥形成領域）が薄膜表面に形成しTEM観察を著しく難しくする。このため、極低エネルギーArイオンビームスパッタリング装置（日本フィジテック製GENTLE MILL-IV）により最終仕上げ加工を行った。加工条件は1kVの加速電圧で薄膜両面に対して4分間の照射である。微小なドット状の欠陥までほぼすべて除去するためにはさらに低い加速電圧でのスパッタリングが必要であるが、1kVのスパッタリングによっても主要な欠陥を除去でき転位組織等を十分に観察可能である。

また、極低エネルギーでの加工は再デポジッションにより像質が低下する可能性があるため、今回は1kVでのスパッタリングのみとした。TEM観察には電界放射型TEM（日立製HF-3000）を用いた。TEM観察では、通常の明視野観察のほかに、フォーカスを変えることで薄膜内のマイクロ組織のコントラストを得るデフォーカス法も用いた。また、酸化の評価および酸化物形成の評価はエネルギー分散型分光分析（EDS分析）による酸素の検出および電子線回折パターン分析により行った。

3. 結果

図2には、MA600合金を溶存水素濃度30cc/kg・H₂Oで腐食試験した結果の一例を示す。TEM観察による明視野像とともにフォーカスを1000nmアンダー側にして撮影したデフォーカス像も示した。試験片ノッチ底から深さ方向への断面組織を示しており、上部の黒い部分はFIB加工装置で試料を作製する際に表面を保護する目的で施したWのデポジッション層である。割れの発生は認められないが、表面から結晶粒界に沿って白いコントラストがアン

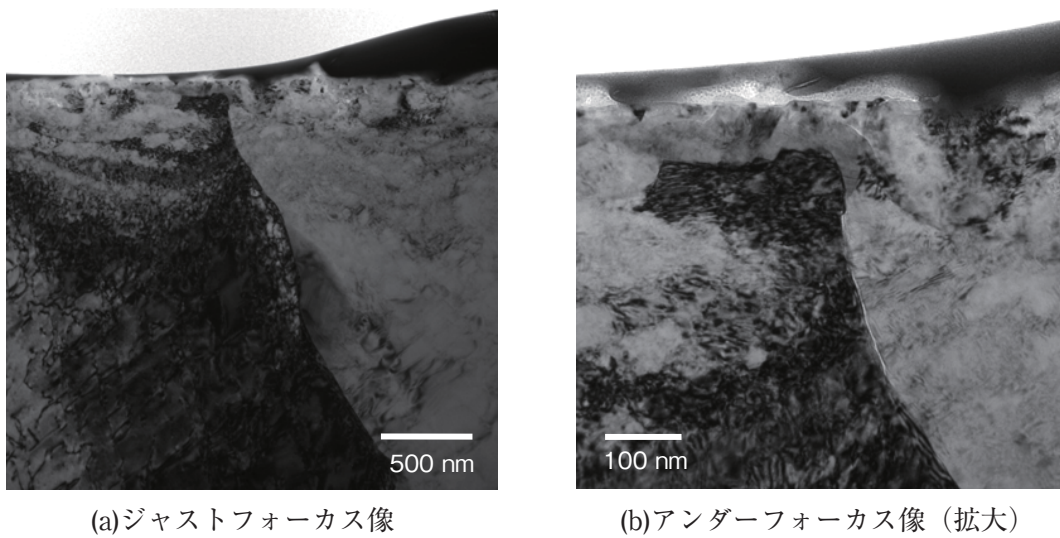


図2 MA600合金（溶存水素濃度30cc/kg・H₂O）の結晶粒界のTEM観察結果

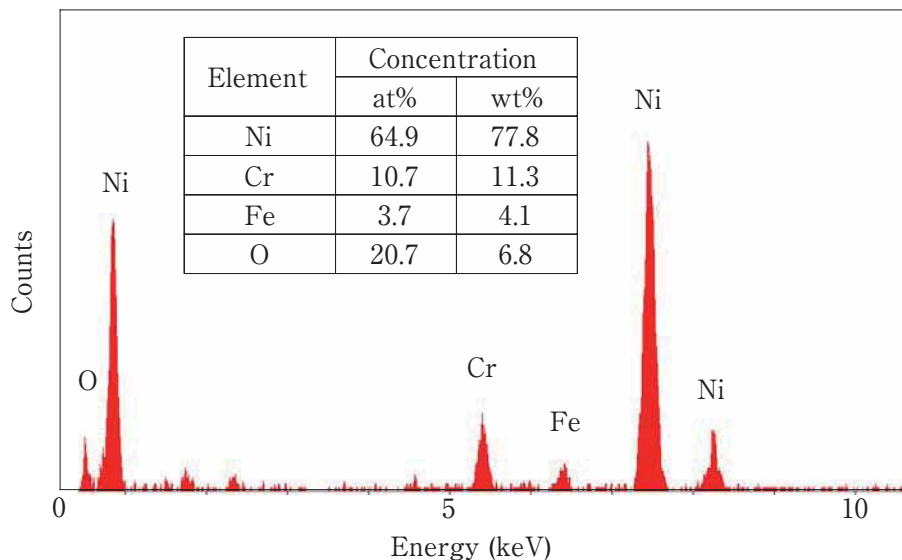


図3 MA600合金（溶存水素濃度30cc/kg・H₂O）の結晶粒界のEDS分析結果

表2 結晶粒界に沿った酸化の進展長さ

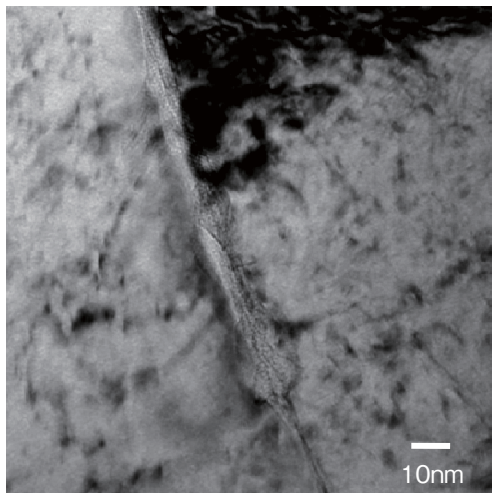
材料	溶存水素濃度 cc/kg・H ₂ O	粒界 ID	粒界酸化長さ (μm)
20%CW MA600 合金	0	1	0.0
		2	0.1
		3	0.0
		平均	0.0
	15	1	0.8
		2	0.3
		3	0.7
		平均	0.6
	30	1	1.0
		2	4.0
		3	1.0
		平均	2.0
132 合金	0	1	0.0
		2	0.2
		3	0.0
		平均	0.1
	15	1	0.3
		2	0.2
		3	0.2
		平均	0.2
	30	1	2.8
		2	0.6
		3	1.0
		平均	1.5
MA600 合金	30	1	0.1
		2	0.4
		3	0.0
		平均	0.2
20%CW TT690 合金	30	1	0.0
		2	0.0
		3	0.0
		平均	0.0

ダーフォーカス像で観察され、酸化および酸化物の形成が示唆された。結晶粒界に沿ったコントラストの長さは約 400nm であった。図 3 には、結晶粒界で白いコントラストを呈する部分をビーム径約 2nm で測定した EDS スペクトルとスペクトル比から求めた組成値を示す。EDS スペクトルに酸素のピークが認められる。酸素の存在割合は 20at% であり、必ずしも酸化物の組成と一致しないが、有意な量の酸素の進入と酸化が生じていることが分かった。また、Ni/Cr/Fe の比率をバルク組成と比較すると、Cr と Fe の割合が低くなっている。この結果は、Cr と Fe の選択酸化が生じたことを示唆する。観察した 3 個

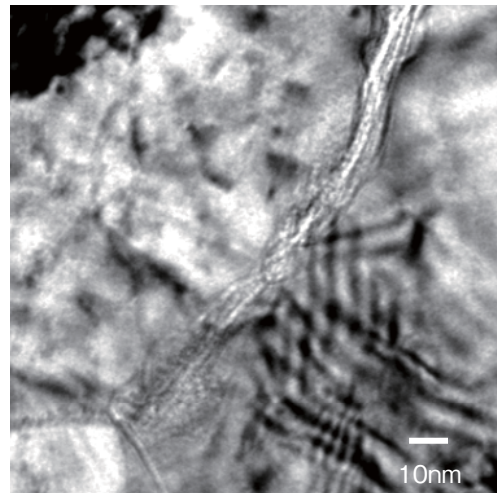
の粒界のうち、2 個の粒界で表面から結晶粒界に沿った酸化が観察された。

各試験片に対する TEM 観察により得られた結晶粒界に沿った酸化の有無とその進展量を表 2 にまとめて示す。20%CW MA600 合金においては、溶存水素濃度 30 と 15cc/kg・H₂O では、有意な粒界酸化が認められた。しかし、溶存水素濃度 0cc/kg・H₂O では、結晶粒界に沿った酸化は認められたが、非常に限定されたものであった。132 合金においては、溶存水素濃度 30cc/kg・H₂O では有意な粒界酸化が認められた。しかし、溶存水素濃度 15cc/kg・H₂O では 30cc/kg・H₂O に比べ進展量は減少し、0cc/kg・H₂O では非常に限定されたものであった。20%CW TT690 合金においては、溶存水素濃度 30cc/kg・H₂O では、観察した 3 粒界で表面から結晶粒界に沿った酸化を示すコントラストは観察されず、粒界酸化は認められなかった。

図 4 には、MA600 合金における結晶粒界に沿った酸化の先端部を高分解能 TEM 観察した結果を示す。結晶粒界は観察方向に対して垂直に配されている。MA600 合金（溶存水素濃度：30cc/kg・H₂O）では、粒界酸化の幅は非常に狭く、幅約 10nm で結晶粒界の酸化が進展していることが確認された。また、酸化は粒界面上を均一に進むというよりはむしろ、特定の結晶面に広がるように進展していた。結晶方位解析の結果、(111)面の向きに広がっており、材料の変形、すなわち(111)面上でのすべりに関係することが示唆された。また、20%CW MA600 合金（溶存水素濃度：15cc/kg・H₂O）でも、粒界酸化の幅は非常に狭く、幅約 10nm で結晶粒界の酸化が進展していることが確認された。また、酸化の先端は炭化物に達しており、炭化物と母相の界面に沿ってさらに酸化が進行していることが分かる。MA600 合金においては、溶存水素濃度の違いと冷間加工の有無に関わらず、幅約 10nm と非常に狭い範囲で粒界酸化が生じていることがわかった。図 5 には、132 合金（溶存水素濃度：30cc/kg・H₂O）における粒界酸化の TEM 観察結果の一例を示す。結晶粒界は観察方向に対して約 45° 傾斜しており、粒界面を投影した像となっている。観察された粒界には、数十 nm 程度の大きさの微細な NbC が高密度に析出していた。粒界酸化は析出物を取り囲むように進展しており、酸化領域に取り囲まれた析出物が連鎖して観察された。600 合金の粒界上に析出した粗大な Cr₇C₃ と同様に粒界析出物の界面が酸化の進展パスになっ



(a) MA600 合金
(溶存水素濃度：30cc/kg・H₂O)



(b) 20%CW MA600 合金
(溶存水素濃度：15cc/kg・H₂O)

図4 MA600 合金における粒界酸化の先端部の高分解能 TEM 観察結果

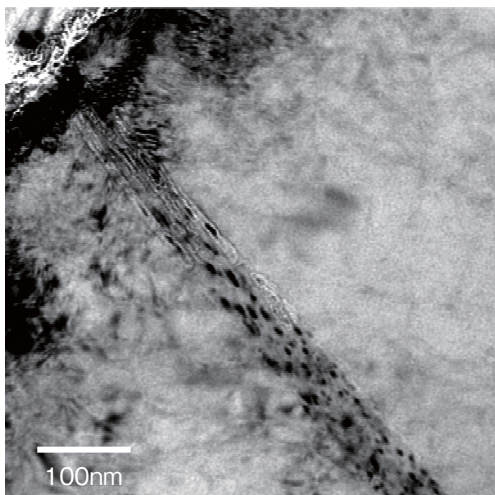


図5 132 合金 (溶存水素濃度：30cc/kg・H₂O) における粒界酸化の TEM 観察結果

ていることが分かった。また、表面直下でも酸化領域に取り囲まれた NbC が観察されたことから、粒界酸化の進展過程で NbC は酸化され消失しないことが分かった。

4. 考察

4.1 ニッケル基合金の粒界酸化挙動

PWR1 次系模擬環境水中の腐食試験によりニッケル基合金で生じる結晶粒界に沿った酸化を TEM 観察により評価して、ニッケル基合金の粒界酸化挙動

を調べた。得られた結果を以下にまとめて示す。

- ・320℃の PWR1 次冷却材模擬水 (500ppmB + 2.0ppmLi + 30cc/kg・H₂O) 中で $K = 30\text{MPa}\sqrt{m}$ の応力条件下で 1000 時間の腐食試験においては、20%CW MA600 合金と 132 合金、MA600 合金で粒界酸化の発生が認められたが、20%CW TT690 合金では認められなかった。
- ・20%CW MA600 合金と 132 合金を用いた低溶存水素濃度での腐食試験の結果、15cc/kg・H₂O 条件下では両合金で粒界酸化の発生が認められたが、0cc/kg・H₂O 条件下では両合金とも明確な粒界酸化の発生は認められなかった。

材料間の違いをより詳細に見るために、図6に溶存水素濃度 30cc/kg・H₂O 条件での材料間の粒界酸化長さの比較を示した。観察した3個の結晶粒界で粒界酸化長さにはばらつきがあるが、

20%CW MA600 合金 > 132 合金
> MA600 合金 > 20%CW TT690 合金

の順で整理される。冷間加工を加えていない 132 合金と MA600 合金を比較すると、132 合金が大きな粒界酸化を示し、母材と溶接材で明確な違いが認められる。600 合金と 690 合金については、ともに冷間加工材の 20%CW MA600 合金と 20%CW TT690 合金で比較すると、20%CW MA600 合金では μm オーダーの粒界酸化が生じているのに対して、20%CW TT690 合金では粒界酸化が生じておらず、明確な違いが認められる。

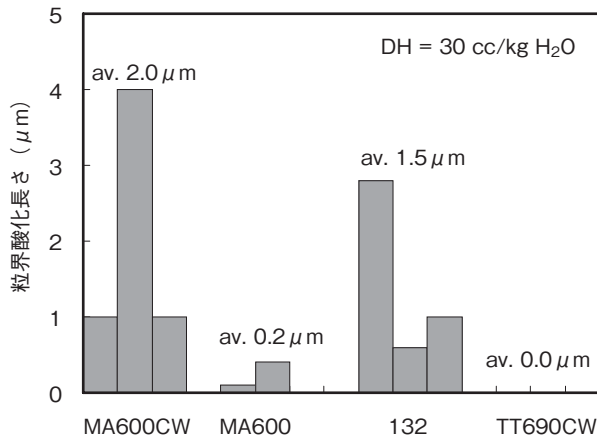


図6 材料間の粒界酸化長さの比較

これまでの研究⁽¹³⁾⁽¹⁵⁾では、600合金において粒界酸化に関する報告がいくつかなされているが、690合金や溶接材についてはほとんど報告がなく、材料間の違いを直接比較できるような系統的なデータはなかった。Delabrouilleら⁽¹⁴⁾は、360℃のPWR1次系模擬環境水（水素分圧30kPa）中でNi-xCr-9Fe（ $5 < x < 30\text{wt}\%$ ）モデル合金を1000時間腐食してSIMSにより粒界酸化を測定し、粒界酸化と材料Cr濃度の関係を調べている。その結果として、定量的な評価はなされていないが、Cr濃度が10wt%から20wt%に増えると酸素の進入深さが減少する傾向があることを報告している。これは、本研究で確認された材料と粒界酸化長さの関係、600合金に比べてCr濃度が低い132合金で粒界酸化長さが長い傾向があるとともCr濃度の高い690合金では粒界酸化が認められなかった結果と一致し、ニッケル基合金においても材料のCr濃度が粒界酸化に影響していることを示唆する。

冷間加工の影響については、図6に示した20%CW MA600合金とMA600合金の結果を比較すると、20%CW MA600合金が大きな粒界酸化を示し、冷間加工の有無により明確な違いが認められ、冷間加工材で粒界酸化が促進される傾向がある。また、冷間加工の影響を考慮すると、冷間加工が加えられていないTT690合金ではより粒界酸化が抑制されると考えられ、20%CW TT690合金と同様に今回の腐食試験条件では粒界酸化を生じないと推測される。

溶存水素濃度の影響については、その影響をより詳細に見るために、図7に20%CW MA600合金と132合金の粒界酸化長さを溶存水素濃度で整理した

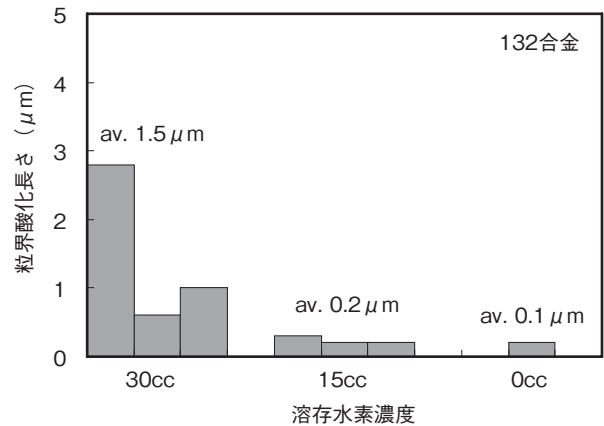
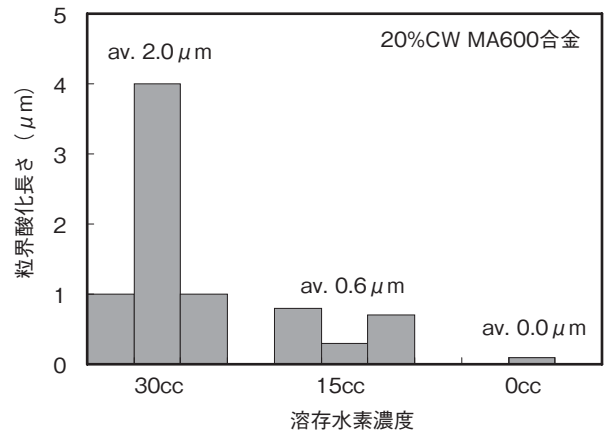


図7 粒界酸化長さに対する溶存水素濃度の影響
上：20%CW MA600合金，下：132合金

結果を示す。両材料ともに30cc/kg・H₂O条件では比較的大きな粒界酸化を示すが、溶存水素濃度の低下に伴い粒界酸化長さは著しく低下した。15cc/kg・H₂O条件では長さは短い明確な粒界酸化が認められたが、0cc/kg・H₂O条件では有意な粒界酸化の発生は認められなかった。以上の結果より、粒界酸化挙動は溶存水素濃度に依存していることが明らかになった。ただし、MA600合金と132合金では溶存水素濃度に対する粒界酸化長さの変化は類似しており、材料による依存性の違いは小さいことが示唆された。粒界酸化に対する溶存水素濃度の影響についての研究はこれまでに行われておらず比較可能な知見はないが、腐食で同時に生じる表面酸化膜の形成に関しては多くの報告がある。PWR1次冷却材模擬水中でニッケル基合金に生成する表面酸化膜の構造や組成、厚さは良く知られている通り電気化学ポテンシャル等の環境の影響を強く受け、熱力学から評価されるNi/NiOの平衡水素分圧条件で比較的良好に整理される。600合金や690合金では、Ni/NiOの平衡条件となる溶存水素濃度条件（30cc/kg・H₂O、

360℃) で Cr リッチな酸化物からなる内層酸化膜の厚さと内層酸化膜の下に形成する Cr 欠乏領域の厚さが最大になることが報告されている⁽¹⁶⁾。本研究における溶存水素濃度 30cc/kg・H₂O で大きな粒界酸化が生じ、溶存水素濃度が低下すると粒界酸化が抑制される結果は、表面酸化膜のうち特に内層酸化膜の形成挙動と類似しており、内層酸化膜の形成機構と考えられる Cr の選択酸化が粒界酸化にも重要な役割を果たしている可能性が考えられる。

4.2 PWSCC との関係

粒界酸化挙動を調べた腐食試験と同じ条件で同一の供試材を用いて SCC き裂進展試験が実施され、き裂進展速度が評価されている⁽²⁾。表 3 に、各材料および各試験条件での粒界酸化長さの平均値と最大値と平均き裂進展速度をまとめて示す。なお、20%CW TT690 合金では 1000 時間の試験時間では有意なき裂の進展は認められていない。

材料間の違いをより詳細に見るために、図 8 に溶存水素濃度 30cc/kg・H₂O 条件での粒界酸化長さとき裂進展速度の関係を示す。粒界酸化長さは平均値を用いて整理した。粒界酸化長さとき裂進展速度には相関が見られ、粒界酸化長さが長くなるほどき裂進展速度が速くなる傾向がある。冷間加工を加えていない 132 合金と MA600 合金を比較すると、き裂進展速度が速い 132 合金が大きな粒界酸化を示し、母材と溶接材で明確な違いが認められる。600 合金と 690 合金については、ともに冷間加工材の 20%CW MA600 合金と 20%CW TT690 合金で比較すると、き裂進展速度が 2 桁以上速い 20%CW MA600 合金では μm オーダーの粒界酸化が生じているのに対して、20%CW TT690 合金では粒界酸化が生じておらず、明確な違いが認められる。以上の結果より、材料間のき裂進展速度の違いに粒界酸化挙動の違いが関係していることが示唆される。

冷間加工の影響については、20%CW MA600 合金と MA600 合金を比較すると、き裂進展速度が 1 桁

表 3 粒界酸化長さとき裂進展速度

材料	溶存水素濃度 cc/kg・H ₂ O	粒界酸化長さ (mm)		平均き裂進展速度 (mm/s)
		平均	最大	
20%CW MA600 合金	0	0.0	0.1	4.8×10^{-8}
	15	0.6	0.8	3.9×10^{-7}
	30	2.0	4.0	5.7×10^{-7}
132 合金	0	0.1	0.2	5.0×10^{-8}
	15	0.2	0.3	4.1×10^{-7}
	30	1.5	2.8	3.5×10^{-7}
MA600 合金	30	0.2	0.4	1.8×10^{-8}
20%CW TT690 合金	30	0.0	0.0	(1×10^{-9} 以下)

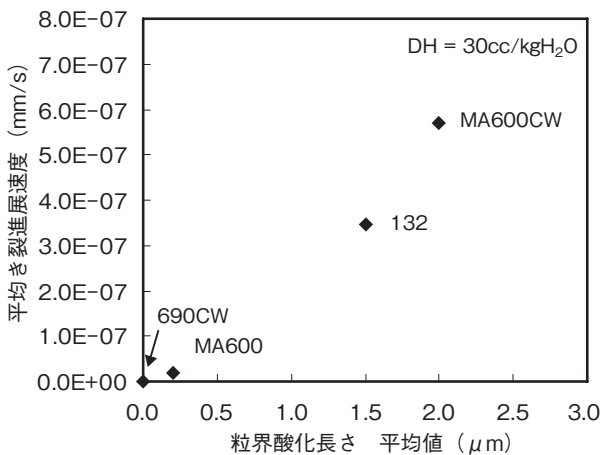


図 8 粒界酸化長さとき裂進展速度の関係

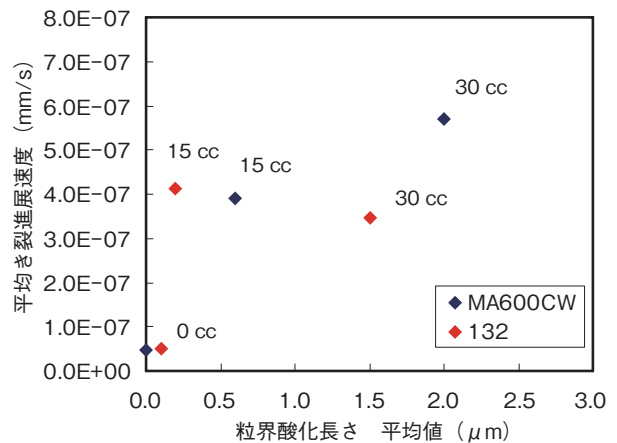


図 9 粒界酸化長さとき裂進展速度の関係に対する溶存水素濃度の影響

速い 20%CW MA600 合金が大きな粒界酸化を示し、冷間加工の有無により明確な違いが認められ、冷間加工材ではき裂進展速度が増大し粒界酸化が促進される傾向がある。以上の結果より、冷間加工は何らかのメカニズムでき裂進展速度と粒界酸化をともに促進していると考えられる。このメカニズムとしては、冷間加工による初期転位密度の増大や初期転位組織の発達により、き裂の進展や粒界酸化に必要な変形や物質移動を担う転位の量とその運動が促進されることなどが考えられるが、詳細な検討は今後の課題である。

溶存水素濃度の影響をより詳細に見るために、図 9 に 20%CW MA600 合金と 132 合金の各溶存水素濃度条件での粒界酸化長さの平均値とき裂進展速度の関係を示す。20%CW MA600 合金、132 合金ともに溶存水素濃度の増加に伴いき裂進展速度と粒界酸化長さはともに増加する傾向を示す。非常にき裂進展速度が遅い場合には粒界酸化もほとんど生じておらず、粒界酸化長さとき裂進展速度に比較的良好な相関が見られる。以上の結果より、き裂進展速度と粒界酸化挙動はともに溶存水素濃度に依存していることが明らかになり、き裂進展速度の溶存水素濃度依存性に粒界酸化挙動が関係していることが示唆された。

最大粒界酸化長さを SCC 試験時間で割って見かけの粒界酸化速度を求め、き裂進展速度と比較した結果を図 10 に示す。見かけの粒界酸化速度の増加に伴いき裂進展速度が増加する傾向があり、定性的には

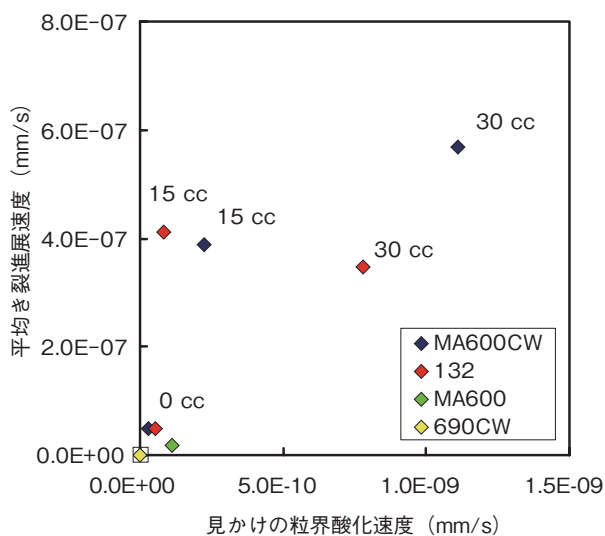


図 10 見かけの粒界酸化速度とき裂進展速度の関係

き裂進展と粒界酸化挙動に相関が認められる。しかし、見かけの粒界酸化速度が $10^{-10} \sim 10^{-9}$ mm/s であるのに対して、き裂進展速度は 3 桁程度速い。き裂進展試験は同じ試験環境と荷重条件ではあるが予き裂の導入によりき裂が進展する応力条件となっている。一方、粒界酸化の試験は CT 試験片のノッチ底を $R = 0.5$ mm とすることで 1000 時間ではき裂が発生しない条件となっており、必ずしもき裂の進展状態とは一致していない。また、600 合金の PWSCC き裂進展速度は応力や冷間加工度、試験温度等の環境により異なるが遅いものでは 10^{-9} mm/s の値が報告されており⁽²⁾、条件によっては見かけの粒界酸化速度との違いは小さくなる。さらに、 10^{-9} mm/s より遅いき裂進展速度を実験により求めることは時間的に非常に難しく、発生との評価の区別も難しくなる。とはいえ、得られた見かけの粒界酸化速度は PWSCC き裂進展速度とは必ずしも一致せず、粒界酸化のみで PWSCC き裂の進展を定量的に説明することは難しい。

PWSCC 割れの発生する前の段階で表面から結晶粒界に沿った酸化が生じており、材料および環境に依存して結晶粒界に沿った酸化の進展長さに違いがあることは、粒界酸化に伴う結晶粒界の脆化の進捗の差が PWSCC の発生時間の違いに関係する可能性を示唆する。この点についてはこれまでも、Scott ら⁽⁷⁾により PWSCC の発生との関係が検討されてきた。しかし、粒界酸化の進展に対する定量的な評価が不十分であったために、ニッケルの高温酸化データに基づく酸素の粒界拡散速度からは有意な粒界酸化が生じないと評価されることを理由に、Staehele ら⁽¹⁷⁾により主要なメカニズムとしては否定的な見解が主張されてきた。本研究で観察された粒界酸化長さを酸素の粒界拡散で説明するためには、ニッケルの高温酸化データに基づく酸素の粒界拡散速度に比べ 3 桁以上速い拡散を想定する必要がある。また、Fujii ら⁽¹²⁾により定荷重 PWSCC 試験された 600 合金の粒界酸化挙動が調べられており、粒界酸化は応力付与部でのみ観察され、粒界酸化長さを酸素の粒界拡散で説明するためには 3 桁以上速い拡散を想定する必要があること、応力集中がある SCC き裂先端では表面以上に粒界酸化が進展することが報告されている。また、有岡ら⁽¹⁸⁾により IGSCC に関する応力勾配下での粒界クリープの加速が冷間加工ステンレス鋼で報告されており、その原因として応力の影響による物質移動の加速が検討されている。これ

らの結果は高温での拡散挙動を PWSCC で問題とする 300℃ 付近の温度まで古典的な熱力学に基づいて外挿することは必ずしも適切ではないことを示すとともに、応力による拡散促進機構を考慮して粒界酸化挙動を検討する必要があることを示す。今後、粒界酸化機構の検討も必要ではあるが、PWSCC 割れの発生前に有意な粒界酸化が生じることは、粒界酸化と粒界脆化の定量的な相関の検証や粒界酸化進展と PWSCC 発生との関係の評価などにより、PWSCC 発生に対する粒界酸化の影響を解明する必要があることを示す。

5. まとめ

600 合金, 132 合金, 690 合金の PWR1 次系模擬環境水中での粒界酸化挙動を TEM 観察により直接調べて材料間の違いを検討した。さらに、粒界酸化に対する溶存水素と冷間加工の影響を検討するとともに、き裂進展速度との関係から PWSCC と粒界酸化挙動との関係を検討した。その結果、PWSCC 割れが発生する前の段階で、接液面から結晶粒界に沿った酸化および酸化物の形成が起こり、粒界酸化が生じていることが明らかになった。また、粒界酸化の進展量が大きい材料および環境でき裂進展速度が速くなる傾向があり、粒界酸化挙動と PWSCC の進展が関係することが示唆され、粒界酸化が重要な PWSCC メカニズムの一つであることが確認された。ただし、粒界酸化のみではき裂進展速度を定量的に説明することは難しく、定量的な評価には他のメカニズムも含めて検討する必要がある。また、PWSCC の発生に対する粒界酸化の影響についても今後詳細に検討する必要がある。

謝辞

本研究は、独立行政法人原子力安全基盤機構から委託された「ニッケル基合金溶接部の SCC き裂進展に関する機構論的研究」事業の一環として実施したものである。なお、独立行政法人原子力安全基盤機構の仲田清智博士、小澤正義博士からは特に有益な助言を頂きました。この場を借りて謝意を表します。

文献

- (1) 例えば、澤田隆, 岡本孝司, 寺井隆幸, 関村直人, 木村逸郎, 前田宣喜, “原子力発電の安全に関する研究開発ロードマップ,” 日本原子力学会誌, 48, p.94 (2006).
- (2) 例えば、独立行政法人原子力安全基盤機構, 平成 18 年度高経年化対策関連技術調査等 (ニッケル基合金応力腐食割れ (SCC) 進展評価手法の調査研究) に関する報告書, 05 基材報-0009 (2008).
- (3) P.L. Andresen, F.P. Ford, “Life Prediction by Mechanistic Modeling and System Monitoring of Environmental Cracking of Fe and Ni Alloys in Aqueous Systems,” *Materials Sci. Eng.*, A103, p.167 (1988).
- (4) G.S. Was, T.M. Angeliu, J.K. Sung, “Deformation and Intergranular Cracking Behavior of Ni-Cr-Fe Alloys at High Temperature,” Alloy 600 Expert Meeting, Airlie Conference Center, Virginia, April (1993).
- (5) M.M. Hall, D.M. Symons, “Hydrogen Assisted Creep Fracture Model for Low Potential Stress Corrosion Cracking of Ni-Cr-Fe Alloys,” *Proceeding of Chemistry and Electrochemistry of Stress Corrosion Cracking: A Symposium Honoring the Contributions of R. W. Staehle* edited by R.H. Jones, TMS, p.447 (2001).
- (6) P. M. Scott, M. Le Calvar, “Some Possible Mechanisms of Intergranular Stress Corrosion Cracking of Alloy 600 in PWR Primary Water,” *Proceeding of the 6th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors*, edited by R.E. Gold and E.P. Simonen, TMS, p.657 (1993).
- (7) P.M. Scott, “An Overview of Internal Oxidation as A Possible Explanation of Intergranular Stress Corrosion Cracking of Alloy 600 in PWRs,” *Proceeding of the 9th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors*, edited by F.P. Ford, S.M. Bruemmer and G.S. Was, TMS, p.3 (1999).
- (8) N. Totsuka, Z. Szklaska-Smialowska, “Effect

- of Electrode Potential on the Hydrogen-Induced IGSCC of Alloy 600 in Aqueous Solution at 350°C,” *Corrosion*, 43, p.734 (1978).
- (9) L.E. Thomas, S.M. Bruemmer, “High Resolution Characterization of Intergranular Attack and Stress Corrosion Cracking of Alloy 600 in High Temperature,” *Corrosion*, 56, p. 572 (2000).
- (10) 藤井克彦, 中島宣雄, 福谷耕司, 波多野雄治, “600合金の応力腐食割れき裂先端部の分析,” *INSS JOURNAL*, Vol.8, p.143 (2001).
- (11) 藤井克彦, 福谷耕司, “600合金の応力腐食割れき裂先端部および表面酸化膜のミクロ組織観察と分析,” *INSS JOURNAL*, vol. 9, p. 167 (2002).
- (12) K. Fujii, K. Fukuya, N. Nakajima, “Evaluation of Surface Oxidation Mechanism of Alloy 600 in a Simulated Primary Water of Pressurized Water Reactors Using Analytical Transmission Electron Microscopy,” *Trans. At. Energy Soc. Japan*, 1, p.127 (2002).
- (13) P. Combrade, P. M. Scott, M. Foucault, E. Andrieu, P. Marcus, “Oxidation of Ni Base Alloys in PWR Water: Oxide Layers and Associated Damage to the Base Metal,” *Proceeding of the 12th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors*, edited by T.R. Allen, P.J. King and L. Nelson, TMS, p.883 (2005).
- (14) F. Delabrouille, L. Legras, F. Vaillant, P. Scott, B. Viguier, E. Andrieu, “Effect of the Chromium Content and Strain on the Corrosion of Nickel Based Alloys in Primary Water of Pressurized Water Reactors,” *Proceeding of the 12th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors*, edited by T. R. Allen, P.J. King and L. Nelson, TMS, p.903 (2005).
- (15) J. Panter, B. Viguier, J.-M. Cloué, M. Foucault, P. Combrade, E. Andrieu, “Influence of Oxide Films on Primary Water Stress Corrosion Cracking Initiation of Alloy 600,” *J. Nucl. Mat.*, 348, p.213 (2006).
- (16) C. Soustelle, M. Foucault, P. Combrade, K. Wolski, T. Magnin, “PWSCC of Alloy 600: A Parametric Study of Surface Film Effects,” *Proceeding of the 9th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors*, edited by F.P. Ford, S.M. Bruemmer and G.S. Was, TMS, p.105 (1999).
- (17) R. W. Staehle, Z. Fang, “Comments on a Proposed Mechanism of Internal Oxidation for Alloy 600as Applied to Low Potential SCC,” *Proceeding of the 9th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors*, edited by F.P. Ford, S.M. Bruemmer and G.S. Was, TMS, p.69 (1999).
- (18) K. Arioka, T. Yamada, T. Terachi, G. Chiba, “Cold Work and Temperature Dependence of Stress Corrosion Crack Growth of Austenitic Stainless Steels in Hydrogenated and Oxygenated High-Temperature Water,” *Corrosion*, 63, p.1114 (2007).