

平成 22 年 5 月 7 日現在

研究種目：基盤研究（S）
 研究期間：2005 ～ 2009
 課題番号：17106002
 研究課題名（和文）メカノケミカル酸化動力学に基づく応力腐食割れの物理化学的機序の解明
 研究課題名（英文）Research on Mechanics and Mechanisms of Stress Corrosion Cracking Based upon Mechano-Chemical Oxidation Kinetics
 研究代表者
 庄子 哲雄（SHOJI TETSUO）
 東北大学・大学院工学研究科・教授
 研究者番号：80091700

研究成果の概要（和文）：

軽水炉環境下における応力腐食割れのき裂先端特異応力場における物質移動を伴う酸化現象（き裂酸化モデル）に着目し、量子化学分子動力学による元素毎の酸化安定性と酸素拡散特性を定量評価し、き裂酸化モデルから導出される加速試験により各種添加元素の効果を検証した。ステンレス鋼における有効添加元素を含む材料のき裂進展速度は $Y \leq W = Ce < Zr$ を添加した順であり、Zr 添加材を除いては概ね既存の原子力用ステンレス鋼より低い進展速度が得られた。また、多軸応力下における高温水中酸化評価においても、同様に Zr 添加材は他よりも速い酸化速度を示し、き裂酸化モデルの妥当性が示された。Zr 効果の予測からのずれは、最近の知見による水素加速酸化機構の導入の必要性を示していると考えられ、今後の重要な課題として提起された。

研究成果の概要（英文）：

Special emphasis was made on the oxidation phenomenon accompanied with mass transport in the singular stress field at the crack tip region of stress corrosion crack (crack oxidation model) which has been proposed and clarified by this group. The oxide formation energy and the oxygen diffusion kinetics were evaluated quantitatively by quantum chemistry molecular dynamics. Accelerated SCC crack growth rate testing methodology was derived from crack oxidation model and used to confirm a role of such additional elements.

Crack growth rate of the stainless steel that contained plausible additive elements was increased in order of the one which contained $Y \leq W = Ce < Zr$. Except for Zr containing steel, the crack growth rates were lower than those of nuclear grade stainless steels. In addition, the same reason was thought for the results obtained in the oxidation test under high stress that indicated Zr containing steel shows faster growth rate than the others. These results showed the adequacy for the model. Such disparity observed in Zr containing steel also proposed an issue that recently reported hydrogen accelerated oxidation shall be considered in future.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2005年度	32,400,000	9,720,000	42,120,000
2006年度	17,400,000	5,220,000	22,620,000
2007年度	16,600,000	4,980,000	21,580,000
2008年度	12,800,000	3,840,000	16,640,000
2009年度	6,700,000	2,010,000	8,710,000
総計	85,900,000	25,770,000	111,670,000

研究分野：機械工学

科研費の分科・細目：機械材料・材料力学

キーワード：応力腐食割れ・軽水炉発電プラント・酸化特性評価・粒界・量子化学分子動力学・酸化則の応力依存症

1. 研究開始当初の背景

応力腐食割れ(SCC)事象は発電プラントの利用率低下を招くことから、これまで多様な合金元素を有する材料について割れ特性改善が試みられてきた。SCC 感受性の評価は旧来の手法である加速応力腐食割れ試験(低ひずみ速度試験)に基づいた判断が行われてきたが、これら手法によって最善と判定された 316L ステンレス鋼が現在プラントにおいて応力腐食割れ問題を起こしているように、ここで判断されるき裂発生抵抗性は必ずしもき裂進展抵抗性を示しているものではない事を意味している。

き裂の発生は確率的な過程と捉えると、長時間の供用中にき裂発生は避けられず進展抵抗の大きな材料が不可決である。これまでの研究により、SCC き裂進展の本質は、き裂先端部近傍での酸化過程にあることを明らかにしており、この酸化過程を制御することにより、耐 SCC 進展特性に優れた材料開発につながると思われる。

2. 研究の目的

割れ進展メカニズムに立脚し、き裂先端での作用因子の抑制による耐 SCC 特性に優れた材料開発を行う。研究代表者らによって解明されたき裂先端特異応力場における物質移動を伴う酸化現象(き裂酸化モデル)に着目し、分子動力学や応力加速拡散計算により酸化物生成エネルギー及び酸素拡散特性を定量評価し、合金における各種添加元素の効果について定量的な評価を行い応力腐食割れ進展耐性に優れたオーステナイト系合金の開発を目指す。試作された材料は、同じく研究代表者らによって提案されているき裂進展機構に立脚した加速き裂進展試験によりその有効性を検証する。

3. 研究の方法

下記の 4 つの項目について検討し、Fe 基ならびに Ni 基について、添加元素を決定し、試作合金を作成する。耐 SCC 進展特性の検証のため、酸化特性評価とき裂進展試験を実施する。

酸化特性評価は、き裂先端部での応力場(三軸拘束、動的ひずみ)を考慮したものとし、酸化型き裂進展における反応素過程を明らかにするとともに、き裂進展抑制の作用原理を確認する。軽水炉模擬環境中き裂進展試験を

実施するとともに理論モデルに基づき加速係数を把握した加速試験法を提案する。加速の検証のため、複数試験片を同一の環境履歴下で評価可能な 2 軸 2 連高温高圧腐食試験装置を導入し、長期間の試験も実施し、加速試験からの予測との比較を行う。

- (1) コンビナトリアル計算化学による耐応力腐食割れ進展特性に優れた材料探索
- (2) 変形活性表面並びに高応力負荷環境下における酸化特性評価と皮膜組成の高精度分析と添加元素の効果
- (3) 粒界組成模擬合金における変形活性表面に形成される酸化皮膜の顕微ラマン散乱分光分析と粒界酸化に及ぼす添加元素の影響評価
- (4) 試作合金について、K 値一定型 CDCB 試験片によるき裂進展試験の実施と評価

4. 研究成果

(1) コンビナトリアル計算化学による耐応力腐食割れ進展特性に優れた材料探索

耐 SCC 進展特性を示す材料とは、酸化について良好な特性を示すことであり、まず、置換元素のスクリーニングとして、Fe 基ならびに Ni 基に対して四面体クラスター並びに八面体クラスターモデルを用いて、酸素を固溶した場合のエネルギー変化を密度汎関数法により求めた。さらに酸素の内部拡散について、同モデルを用いて解析されるエネルギー差に基づき評価した。

Fe 基については、図 1 に示すように酸化しやすく、酸素が拡散しにくい点から有効と考えられる Y, Zr, Ce に加え、W は固溶体としての特性も良好であることから採用し、316L ステンレス鋼の組成を元に、固溶性や加工性の観点から添加濃度を決定し、それらをそれぞれ固溶した試作材を作成した。機械的性質もほぼ通常の 316L ステンレス鋼の特性と同等の値を得ることが可能であった。

Ni 基については、Fe 基と同様のクラスターモデルを用い、元素として Sc, Ti, Y, Nb, Hf, Zr が有効と考えられた。加えて酸素固溶時の結合距離の変化について整理したところ、Nb がこれらの内で最も大きく Y は小さい。このことは酸化過程において生じる誘起ひずみへの影響度が異なることが想定され、割れに強く関与すると考えられる酸化と応力・ひずみ相互作用効果への考慮指針を得た。

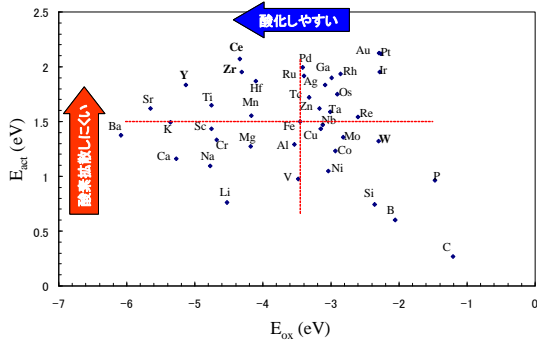


図1 Fe基における添加元素のエネルギー差

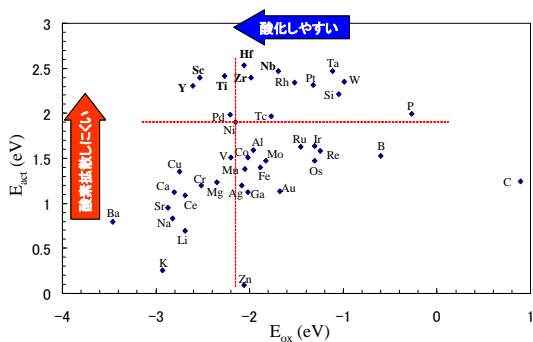


図2 Ni基における添加元素のエネルギー差

また、二元系合金における検討として、量子化学分子動力学法により Fe-Cr 合金モデルについて、高温水中での清浄表面における反応挙動を調査したところ、Cr が母材から表面に向かって優先的に拡散することがわかった。さらに、同手法を粒界について適用したところ、粒界に沿って電位が変化し、選択的に粒界が酸化しやすいことを示していた。これら傾向は、実際に高温水環境にて観察される酸化挙動と同様であり、計算化学によるこれら検討の有効性を示している。

同上検討においては、水分子から解離した水素が、酸素より先行して合金内部へ拡散する挙動が確認された。このとき、合金表面からの距離とともに水素の負側への帯電量が増加する傾向が得られた。このことは、酸素拡散による酸化以前に水素拡散が先行し、合金原子結合を弱めることで酸化を先導していると考えられる挙動である。分子動力学に基づく水素の負の帯電挙動や簡単な系での実験による酸化加速効果はこれまでいくつか報告がなされているが、今後、高温水中酸化においてもそれら水素の役割について、実験的に解明の必要な課題を提起している。

(2) 変形活性表面並びに高応力負荷環境下における酸化特性評価と皮膜組成の高精度分析と添加元素の効果

Ce と Y を含むステンレス鋼材料を対象に高応力負荷下における皮膜形成挙動を評価

した。高い応力条件を達成するため、円周切り欠き付き丸棒試験片により降伏応力以上の応力下での極端な条件における挙動調査を可能とした。特に高応力負荷時や表面加工層が存在する場合は、外層皮膜厚さが増加するとともに、内層酸化膜厚さが不均質となっていた。これら皮膜形成には内層皮膜/母材界面反応が影響していると考えられた。また、応力負荷時について特に低 Cr 時において、Y, Ce 添加により内層皮膜成長の抑制効果が見られた。

上記により酸化特性の応力依存性については、特に高応力負荷下では内層酸化皮膜が不均質に形成される酸化局在化傾向が示され、母材での欠陥などとの関連も含めて詳細な観察が必要であることが分かった。また、近年のプラントにおける割れの発生部位近傍では表面の加工層やすべりに沿った局在化した酸化を伴っている観察結果が得られており、これら特徴的な酸化が割れの萌芽過程と捉え得ると考えられた。

このため、収束イオンビーム加工による微細断面加工を併用した観察により、形成された酸化皮膜/母材界面近傍を観察した。酸化皮膜/母材界面位置を一粒径以上の長さで計測した。得られた界面位置分布の中から規則的な分布を算出し、それより外れた界面位置分布を基に局在化酸化部位の総量やそれら部位の鋭さを定義することで、酸化局在化傾向を評価する方法を提案した。

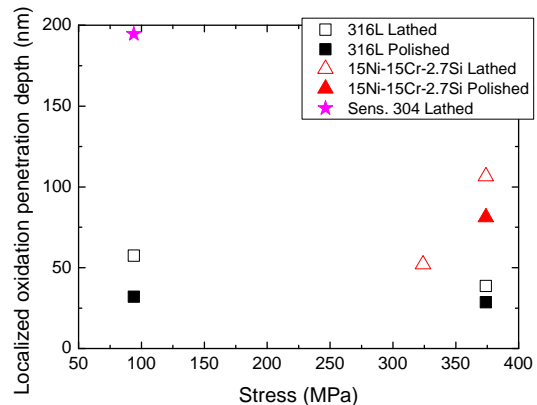


図3 酸化局在化傾向評価パラメータとして提案した酸化突出部深さとその応力依存性

計算化学の結果を踏まえ、これまでのオーステナイト系合金における粒界偏析データに基づき、Cr 欠乏、Ni 富化、Si 富化等の粒界組成を模擬した合金を対象とし、合金元素が酸化局在化傾向に及ぼす影響を評価した。図3に示される通り、酸化突出部深さは旋削仕上げ面で常に鏡面仕上げ面より深く、旋削による加工層で想定される速い元素拡散が酸化局在を促進する因子の一つであると考えられた。加えて、想定された通り、通常組成のステンレス鋼よりも粒界組成模擬材は

明らかに局在化の強い傾向を示し、割れの観察された鋭敏化304鋼では最も高い値を示したことから酸化局在化が割れ発生の前駆過程と見なせる一例を得た。

(3) 粒界組成模擬合金における変形活性表面上に形成される酸化皮膜の顕微ラマン分光分析と粒界酸化に及ぼす添加元素の影響評価

変形活性表面上に形成される酸化皮膜について、高温水中で低ひずみ速度試験による引張試験中の試験片表面のラマン分光分析によりその形成挙動を評価した。図4に示すように304Lステンレス鋼については、ひずみの付加とともに α -Fe₂O₃ピーク高さが増加するとともに、700cm⁻¹近傍でのNiFe₂O₄のピークが広がるのが観察された。これら挙動が酸化物そのものが受けるひずみによるピークシフトか濃度の増加に起因するものかを検討するため、あらかじめ表面を酸化させたステンレス鋼の引張負荷下でのスペクトルを計測したところ、それらピークの変化は観察されなかった。このため、高温水中でのスペクトル変化は濃度の増加に起因すると考えられ、700cm⁻¹近傍のピークの拡大はFe₃O₄の680cm⁻¹のピーク出現によると考えられた。従って、変形活性表面においては、通常自然表面に形成されるNiFe₂O₄に加え、 α -Fe₂O₃やFe₃O₄などのFe主体の酸化物の形成が進行することが明らかとなった。

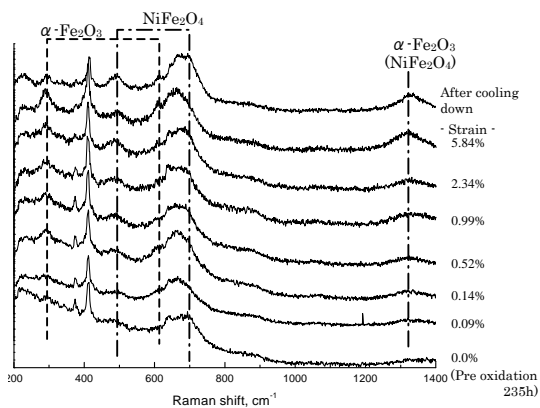


図4 変形活性表面上に形成される酸化物のラマンスペクトル

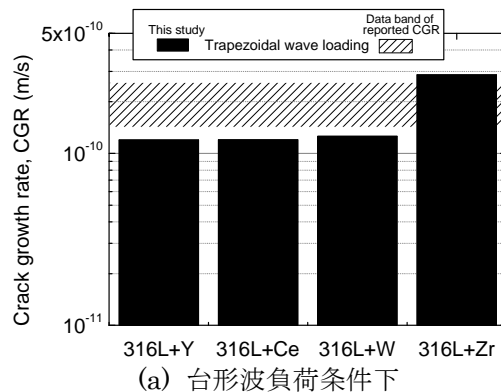
(4) 試作合金について、K値一定型CDCB試験片によるき裂進展試験の実施と評価

SCCの理論モデルにおいては、き裂先端近傍の酸化反応とひずみ場によりき裂が進展することを主因としている。ここでひずみ場は材料の降伏応力や加工硬化能の影響を受ける。この理論モデルから導出される加速試験として、ひずみ硬化により材料の降伏応力を高めた状態での進展速度の評価法を提案した。

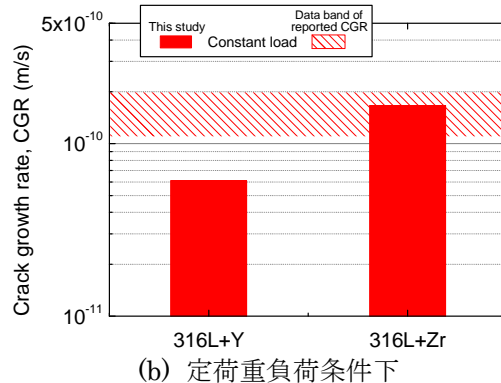
文献にて報告されている進展データに対し、理論モデルにおける酸化反応パラメータである m ならびに k_a に着目した整理を実施した。降伏応力を高めることにより、き裂先端での酸化反応機構の大きな変化を招くことなく速い進展速度が得られる可能性が示された。

上記加速試験法に基づき、Ce、W、Zr、Yを固溶する316Lステンレス鋼をひずみ硬化により硬化させ、進展速度を評価したところ、図5に示される通り進展速度は $Y \leq W < Ce < Zr$ の順であり、Zr添加材を除いては既存の原子力用ステンレス鋼より低い進展速度が得られ、き裂酸化モデルならびに予測した添加元素の効果の妥当性が示された。Zrは水素との良好な結合性を示す元素であるが、Zrにおける予測からのずれは、最近の知見による水素加速酸化機構の導入の必要性を示していると考えられ、今後の重要な課題として提起された。

多軸応力下における高温水中酸化評価においても $W \leq Y < Ce < Zr$ (鏡面仕上げ面)、 $Y < W \leq Ce < Zr$ (旋削仕上げ面)の通り、き裂進展におけるものと同様な理由でZr添加材は他の添加材より速い酸化速度を示す結果が得られたが、基本的には応力下酸化抑制によるSCC進展抑制の成立を支持する結果が得られた。今後の課題として、上述の水素加速酸化の抑制の視点からの発展が示唆された。



(a) 台形波負荷条件下



(b) 定荷重負荷条件下

図5 試作合金のき裂進展速度評価

また、上記モデルにおけるステンレス鋼に

含まれる微量元素の役割を調べるため、不純物濃度を下げた高純度 15Ni-16Cr-Fe 合金ならびに 15Ni-16Cr-2Mo-Fe 合金に対して割れ感受性評価試験を実施した。材料間において SCC 感受性に大きな影響を与える降伏応力が異なることから、き裂先端応力場を考慮した SCC 理論モデルによる予測によりその影響を除いた上での評価を実施した。微量元素を含まないいずれの材料においてもそれらを含む材料より高い割れ感受性を示した。分子動力学によれば、それらの中には程度は小さいものの酸化抑制効果を示すものもあった。分子動力学評価には添加元素濃度は考慮されていないものの、十分な濃度で固溶可能な元素であれば、酸化物生成エネルギーや酸素拡散特性が抑制方向に安定であれば、割れ抑制効果を発現できることが示唆された。一方で応力下酸化の割れに及ぼす影響の観点からそれらの局所変形性に及ぼす影響評価も必要であることが課題として挙げられた。以上より、耐応力腐食割れ特性に優れた第 3 世代の合金開発の指針として、材料の酸化安定性と応力下酸化速度に着目すれば、Y や W などの添加の有効性が指摘された。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 31 件)

1. Tetsuo Shoji, Zhanpeng Lu, Hiroyoshi Murakami, Formulating stress corrosion cracking growth rates by combination of crack tip mechanics and crack tip oxidation kinetics, Corrosion Science, 査読有, 52巻, 2010, pp.769-779
2. Nishith Kumar Das, Ken Suzuki, Kazuhiro Ogawa, and Tetsuo Shoji, Early stage SCC initiation analysis of fcc Fe-Cr-Ni ternary alloy at 2880C: A quantum chemical molecular dynamics approach, Corrosion Science, 査読有, 51巻, 2009, pp.908-913
3. Hideo Miura, Nondestructive evaluation of creep and fatigue damages in nickel-base superalloys using a scanning blue laser microscope, NDT&E International, 査読有, 42巻, 2009, pp. 188-192
4. F. Ahmed, A. Miyamoto et al., Dynamics of Hydrogen Spillover on Pt/g-Al₂O₃ Catalyst Surface: A Quantum Chemical Molecular Dynamics Study, Journal of Physical Chemistry C, 査

読有, 113巻, 2009, pp.15676-15683

5. Hideo Miura, Kuniaki Akahoshi, and Ken Suzuki, Nondestructive evaluation of creep and fatigue damages in nickel-base superalloys using a scanning blue laser microscope, NDT&E International, 査読有, 42巻, 2009, pp. 188-192
6. Nishith Kumar Das, Ken Suzuki, Yoichi Takeda, Kazuhiro Ogawa, Tetsuo Shoji, Quantum Chemical molecular dynamics study of stress corrosion cracking behavior for fcc Fe and Fe-Cr surfaces, Corrosion Science, 査読有, 50巻, 2008, pp.1701-1706
7. N. K. Das, K Suzuki, Y Takeda, K. Ogawa, and T. Shoji, Quantum Chemical Molecular Dynamics study of stress corrosion cracking behaviour for fcc Fe and Fe-Cr surfaces, Corrosion Science, 査読有, 50巻, 2008 pp.1701-1706
8. Yoichi Takeda, Tetsuo Shoji et.al., In situ and Ex situ Characterisation of Oxide Film Formed on Strained Stainless Steel Surface in High-temperature Water, Applied Surface Science, 査読有, 252巻, 2006, pp.8580-8588
9. A.Kai, Y.Terayama, K.Ogawa, T.Shoji, Characterization of Oxide Film Formed on Austenitic Stainless Steel by in-situ Micro Raman Spectroscopy, KEY ENGINEERING MATERIALS, 査読有, 297-300巻, 2005, pp.2806-2812

[学会発表] (計 68 件)

1. N. K. Das and T. Shoji, A computational chemistry study of the oxidation mechanism at the random grain boundary of an Fe-Cr binary alloy, Corrosion Control, NACE International, 2010年3月15日, Texas, USA
2. M. Kubo, Nanotechnology for Fracture and Reliability for Plants: Quantum Chemical Molecular Dynamics Approach, Plant Reliability Management, 2009年11月5日, Bangkok, Thailand
3. F. Ahmed, A. Miyamoto et al., Adsorption of Atomic Hydrogen on Pt/g-Al₂O₃ by Hydrogen Spillover :A Quant

um Chemical Molecular Dynamics Study, 第104回触媒討論会, 2009年9月27日, 宮崎

4. Hideo Miura, Creep and fatigue damages of Ni-base-superalloy caused by strain-induced anisotropic diffusion of component elements, 8th International Conference on Fracture and Damage Mechanics, 2009年9月9日, St. George's Bay, Malta
5. T. Shoji, Multiscale Simulation for Materials Research and FGM Future, Multiscale, Multifunctional & Functionally Graded Materials 2008, 2008年9月24日, 仙台
6. Tetsuo Shoji, Fundamentals of Mechanics and Mechanisms of Stress Corrosion Cracking – Crack Tip Mechanics and Stress Enhanced Oxidation, Hsun Lee Lecture Series, 2006年10月13日, 瀋陽, 中国

〔図書〕 計 (6) 件

1. 久保百司, 古山通久, 宮本明, 分子動力学法, 表面物性工学ハンドブック第2版, 1.7.2, 丸善, 2007
2. 古山通久, 坪井秀行, 遠藤明, 久保百司, Carlos A. Del Carpio, 宮本明, 計算化学が拓く新しい材料—多分野での応用例と展望, 未来材料 6(3) 8-15, 2006

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 1 件)

名称: セラミック被膜の形成方法及びセラミックス皮膜付基材

発明者: 小川和洋, サヤルメーディ, 徐道源, 竹腰正雄

権利者: 東北大学, (独) 宇宙航空研究開発機構

種類: 特許

番号: 2009-054953

出願年月日: 2009年3月9日

国内外の別: 国内

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.rift.mech.tohoku.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

庄子 哲雄 (SHOJI TETSUO)

東北大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号: 80091700

(2) 研究分担者

三浦 英生 (MIURA HIDEO)

東北大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号: 90361112

宮本 明 (MIYAMOTO AKIRA)

東北大学・未来科学技術共同研究センター・教授

研究者番号: 50093076

久保 百司 (KUBO MOMOJI)

東北大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号: 90241538

小川 和洋 (OGAWA KAZUHIRO)

東北大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号: 50312616

(3) 連携研究者

()

研究者番号: