

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 8 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究（A）

研究期間：2010～2012

課題番号：22246092

研究課題名（和文） 実時間イメージングによる応力腐食割れ発生ダイナミクスの全容解明と対策技術開発

研究課題名（英文） Understanding initiation processes of stress corrosion cracking by means of real time imaging and development of anti-SCC materials

研究代表者

渡辺 豊（WATANABE YUTAKA）

東北大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：10260415

研究成果の概要（和文）： 応力腐食割れ発生機構を明らかにするため、割れ発生過程で生じる局所的過渡的なアノード事象を俯瞰的に実時間で観測する手法を開発した。割れ発生過程は、断続的かつ小規模なアノード事象とその再不動態化の繰り返しである。近接して複数回のアノード事象が経験された箇所に進展性の割れが形成される。大半の場合、Si, Mg, Al等を主成分とした酸化物系介在物が起点となる。体積分率数%以下の δ フェライトを粒界上（とくに三重点）に配置すると、 δ フェライトにより応力腐食割れが停留し、実質的に材料の割れ寿命を延伸する効果がある。

研究成果の概要（英文）： A visualization method has been developed, where local and transient anodic events occurring in initiation processes of stress corrosion cracking can be observed in a wide window and in real time. The initiation process was found to be intermittent and very small-scale anodic events and their repassivation. Cracks tend to initiate at the location where a few anodic events occur in proximity to each other. In most cases, oxide inclusions containing Si, Mg, or Al, provided initiation sites. Stress corrosion cracks tend to retard when they reach δ -ferrite located on grain boundaries (especially on triple points). We may be able to effectively improve SCC initiation life of steels by locating δ -ferrite on grain boundaries as much as up to a few % of volume fraction.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	6,700,000	2,010,000	8,710,000
2011年度	15,500,000	4,650,000	20,150,000
2012年度	4,000,000	1,200,000	5,200,000
年度			
年度			
総計	26,200,000	7,860,000	34,060,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・材料加工・処理

キーワード：応力腐食割れ、発生過程、視覚化、すべり溶解機構、発色反応、 δ フェライト、オーステナイト系ステンレス鋼、き裂停留

1. 研究開始当初の背景

応力腐食割れの本質は、応力下での『金属酸化現象の局在化と加速』である。応力腐食割れの潜伏期および発生期には、とくに局在

化のメカニズムが重要な役割を果たすと考えられるが、これまで十分に解明されてきていない。その最大の理由は、割れ潜伏期および発生期に起こる個々の事象は、規模および

持続時間が小さく発生位置・発生時刻ともに予め特定することができないダイナミックな現象であるため、これまで直接の観測が実現できていない点にあった。

2. 研究の目的

下記 4 項目を研究目的とした。

(1) 応力腐食割れの潜伏期ならびに発生期における極めて微視的局所的な損傷の進行を実時間で連続観測する手法を実現する（可視化技術の開発と適用）

(2) 応力腐食割れの潜伏期ならびに発生期において損傷が局在化する要因を解明する。

(3) 上述の成果を応力腐食割れ発生モデルに反映する。

(4) 実質的な割れ発生寿命が長い対策材の指針を提案する。

3. 研究の方法

(1) 応力腐食割れ発生機構解明について：

損傷の潜伏期・発生期における現象素過程の実時間観測（十分な広範囲における高い空間的・時間的解像度での観測）を技術的要点として推進した。割れ発生過程の観測技術としては、結晶粒径よりも桁で小さなサイズの現象から捉え得る感度が目標となり、その性能を有する観測手法を実現するためには、画像情報として現象を捉えることが最も現実的である。不動態皮膜の破壊と修復／孔食萌芽の生成と消滅／微視き裂の形成／その合体など、確率論的性質を持つ潜伏期および発生期の素過程を実測する手段として、溶出する 2 価の鉄イオンと 1, 10-フェナントロリンとの発色反応を利用した可視化手法を提案し、割れ発生メカニズム研究へ応用した。この手法の模式図を図 1 に示す。また、一部試験においては、電位振動の計測と解析を併用することにより、発生期における個々のローカルなアノード事象の規模を定量化した。

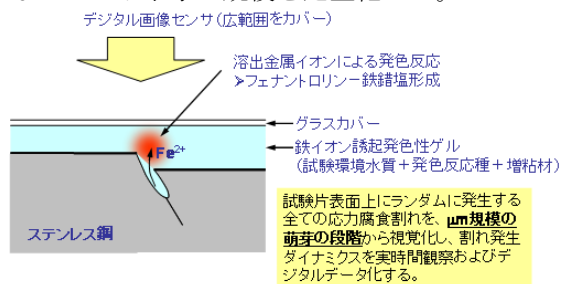


図 1 応力腐食割れ発生事象視覚化の原理

(2) 対策材の指針提案について：

材料の成分および熱処理の操作により、発生したき裂が準巨視的サイズ（数粒径）以下で停留する性質を有する材料を目指した。例えば、き裂進展経路である粒界上（とくに三重重点）に体積分率 0.5～2%程度の δ フェライトが晶出した組織を、成分調整（Cr 当量／

Ni 当量比）および融点直下での短時間熱処理によって作製することなどによって耐応力腐食割れ性の実現を目指した。また、一部、溶接部組織あるいは希土類元素添加鋼を用いて割れ感受性との関係を調査した。

4. 研究成果

(1) 応力腐食割れ発生機構について：

鋭敏化ステンレス鋼-チオ硫酸ナトリウム水溶液系において、応力腐食割れ発生段階で観測される事象は下記のように理解された。

【発生過程での事象】過渡的なアノード形成とその再不働態化であり、反応規模で数百 nA、持続時間で数十秒～数分である。

【発生過程での事象の局所性】例えば、約 9% ひずみまでに 6mm² の表面に 50 箇所以上の局所的過渡的なアノード反応があったが、大半は一回きりの反応であり、近接して複数回のアノード事象が経験された箇所に進展性の割れが形成された。割れ発生過程を視覚化観測した画像データとそれに基づいて明らかとなった微視き裂発生・連結による巨視き裂形成の様子を図 2 に示す。数 μ m 規模の局部損傷の発生と連結を俯瞰的に捉えて応力腐食割れ発生プロセスを明らかにした観測は従来無かった。

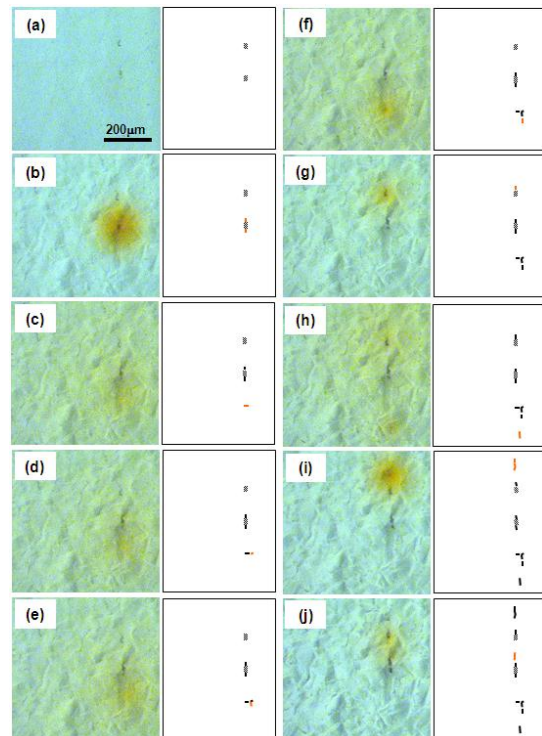


図 2 割れ発生過程の視覚化観測データとそれに基づく微視き裂発生・連結の様子（低ひずみ速度試験、鋭敏化ステンレス鋼-チオ硫酸ナトリウム系）

【発生過程での介在物の役割】SCC 萌芽形成

の起点は多くの場合孔食状の溶解であり、大半の場合、Si, Mg, Al 等を主成分とした酸化物系介在物が起点形成に支配的役割を果たしていた。単なるすべりステップ形成ではローカル・アノード事象に繋がらない。

【成長性き裂形成への環境の役割】硫黄析出によるカソード反応加速と硫化水素による鉄の溶解促進によって鋭敏化粒界を経路とした溶解が加速度的に進行する。

(2) 対策材の指針提案について：

複数のオーステナイト系ステンレス鋼溶接試料の溶融境界近傍組織を観察したところ、母材のCr 当量/Ni 当量比が高いほど、溶接熱によって局部溶融した粒界における島状δフェライトの存在が顕著であった。よって本研究では、SUS316L の成分規格範囲内で、比較的高Cr 当量/Ni 当量比 (FA モード凝固領域) の材料を供試材として選定した。供試材を高周波誘導加熱により融点直下まで加熱後急冷することで、溶融境界近傍の溶接熱履歴を模擬した。最高温度ならびに保持時間の組み合わせを変数として熱処理を実施することで、粒界上に島状δフェライトが広範囲に分布する熱処理条件を明らかにした (図3)。

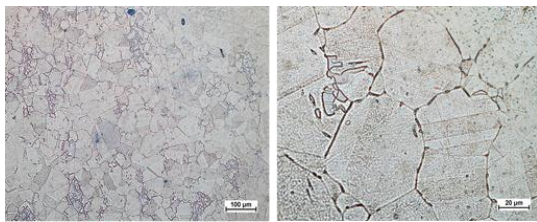


図3 粒界上に島状δフェライトが分布した316L鋼 (熱処理条件：1340℃・2秒間保持)

上記で作製した試料について、沸騰水型軽水炉水質を模擬した高温高圧水中における応力腐食割れ感受性をすき間付き定ひずみ曲げ試験により評価したところ、き裂先端の多くがδフェライトに存在していた (図4)。

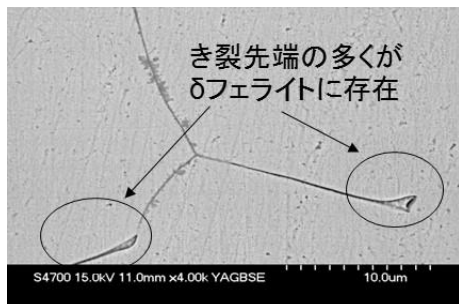


図4 粒界上δフェライトで停留するき裂

き裂先端位置とき裂経路長さをδ/γ界面とγ/γ界面に分けてき連進展速度の相

対値を求めたところ、δ/γ界面でのき裂進展速度はγ/γ界面の約0.0019倍となったことから、体積分率数%以下のδフェライトを粒界上 (とくに三重点) に配置すると、δフェライトにより応力腐食割れの進展速度がおよそ1/500に低下し、き裂を停留させる効果があることが明らかとなった。これは、実質的に応力腐食割れ発生寿命の長い材料を実現する有力な指針を与える結果である。一方で、この種の熱処理によって応力腐食割れの発生自体に関しては感受性の増大が認められたことから、今後その原因を明らかにすることが、対策材の指針を確立する上で重要となると考えられた。

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2件)

- ① Hiroshi Abe, Yutaka Watanabe, Role of δ-ferrite in stress corrosion cracking retardation near fusion boundary of 316NG welds, *Journal of Nuclear Materials*, 査読有, 424 巻, 2012 年, 57-61 掲載論文の DOI : 10.1016/j.jnucmat.2012.02.006
- ② Parag M. Ahmedabadi, V. Kain, M. Gupta, I. Samajdar, S. Sharma, P. Bhagwat, and Y. Watanabe, Electrochemical Evaluation of Radiation-Induced Segregation in Austenitic Stainless Steels with Oversize Solute Addition, *Journal of Materials Engineering and Performance*, 査読有, 21 巻, 2012 年, 2472-2479 掲載論文の DOI : 10.1007/s11665-012-0201-8

[学会発表] (計7件)

- ① 渡辺 豊、阿部博志、視覚化手法を用いた SCC 発生プロセスの観測とその特徴、腐食防食学会東北支部講演会、2013 年 3 月 25 日、仙台市
- ② 岡田峻弥、阿部博志、渡辺 豊、鋭敏化ステンレス鋼のチオ硫酸ナトリウム水溶液中 SCC 発生過程における電位効果の視覚化観測、第 59 回材料と環境討論会、腐食防食学会、2012 年 09 月 24 日、旭川市
- ③ 水落 光、阿部 博志、渡辺 豊、視覚化手法による応力腐食割れ萌芽形成・発生過程の観測、腐食防食協会東北支部講演会、2012 年 3 月 2 日、盛岡市
- ④ 水野 峻、阿部 博志、渡辺 豊、高温水中 SCC 抵抗性の高いステンレス鋼に関する研究、腐食防食協会東北支部講演会、

2012年3月2日、盛岡市

- ⑤ 阿部博志、渡辺 豊、Mironov Sergey、佐藤 裕、粉川 博之、Ni 基合金溶接金属／低合金鋼異材溶接部でのき裂停留／進展挙動に及ぼす材料側因子の検討、第 58 回材料と環境討論会、腐食防食協会 2011 年 9 月 28 日、名古屋市
- ⑥ 岡田俊弥、渡辺豊、阿部博志、視覚化手法を用いた SCC き裂萌芽形成における材料側因子の評価、日本機械学会 東北学生会第 41 回学生員卒業研究発表講演会、2011 年 3 月 3 日、盛岡市
- ⑦ Yutaka Watanabe, Hiroshi Abe, Potential Importance of Microstructural Aspects for Better Understanding of SCC Behaviors in Stainless Steels, International Seminar on Maintenance Science and Technology for Nuclear Power Plant, 2010 年 11 月 3 日, 仙台市

6. 研究組織

(1) 研究代表者

渡辺 豊 (WATANABE YUTAKA)
東北大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：10260415

(2) 研究分担者

竹田 陽一 (TAKEDA YOICHI)
東北大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号：40374970

及川 勝成 (OIKAWA KATSUNARI)
東北大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号：70356608

阿部 博志 (ABE HIROSHI)
東北大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号：30540695

宮崎 孝道 (MIYAZAKI TAKAMICHI)
東北大学・大学院工学研究科・技術職員
研究者番号：20422090

(3) 連携研究者

無し ()

研究者番号：