

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 5 月 26 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26420003

研究課題名(和文) 応力腐食割れ発生過程の定量追跡のための皮膜/合金界面への形態学的アプローチの導入

研究課題名(英文) Application of morphological analysis of the interface at oxide and alloy for continuous quantitative evaluation on initiation process of stress corrosion cracking

研究代表者

竹田 陽一 (Takeda, Yoichi)

東北大学・工学研究科・准教授

研究者番号：40374970

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：応力腐食割れの進行は酸化反応が本質であり、同時に粒界、ひずみ分布など多様な因子が作用する。本研究では、全体反応の結果として生じた皮膜/合金界面の起伏形態を定量的に特性づけることで割れの予兆検出とき裂発生に至るまでの全容解明を目指した。皮膜/合金界面の位置分布に基づき局所酸化部を数値化し、酸化時間に伴い単調に起伏成長するだけでなく、一方で酸化初期に回復する傾向も見られることを明らかにした。また、これら酸化部内方深さは、割れ感受性が高い条件ほど大きく、割れ発生以前の成長傾向も大きいことから、深さのみでなく傾向も併用することにより、本手法による割れ予測の可能性が示された。

研究成果の概要(英文)：Essential reaction in Stress corrosion cracking is considered as oxidation, under the interaction with the influencing factors like grain boundary and strain distribution. With aiming to detect precursor and clarify overall process on crack initiation, quantitative characterization of morphology of the interface between formed oxide and alloy was carried out. The locations of the interface were used for quantitative characterization of localized oxidation. The parameter named depth of localized oxidation penetration was proposed and successfully obtained in terms of oxidation time. Before the crack initiation, not only monotonic increase of oxidation penetration but also recovering of those were clarified at short oxidation time region. High susceptible material indicated higher depth penetration and its increment before crack initiation. Crack initiation prediction was pronounced when both the value and trend of depth of localized oxidation penetration were reasonably evaluated.

研究分野：機械工学

キーワード：応力腐食割れ 酸化 軽水炉

### 1. 研究開始当初の背景

軽水炉構造材料における応力腐食割れは発電プラントの利用率低下を招くことから、その本質的な機構解明が期待されている。これまでに機構モデルとして、いくつかのモデルが提案されてきているが、いずれも酸化物や皮膜の形成あるいは皮膜を介した反応によりき裂の発生と進展が生じるとされている。すなわち、高温水における応力腐食割れの進行には固相酸化を含めた酸化反応が本質であると考えることが可能であり、その反応と元素拡散には粒界、ひずみ分布など多様な因子が作用する。そのため、これまで個々の素過程についてはいくらか解明が進んでいるが、実験的難しさもあり、全体過程は十分に解明されていない。

例えば、割れの発生過程においては、平滑で均一な皮膜形成がなされた表面から何らかの要因によって酸化皮膜が局所的に成長(酸化の局在化)することが割れの起因であると考えられる。しかし高温水中での実験であること、ならびに材料そのものが含む不均質性を考慮すると、確率的要因も複雑に関与するため、素過程の解明においても、系統的かつ膨大な観察が必要であり、現実的とは言いがたい。

### 2. 研究の目的

本研究では、上で述べた実験的困難さに起因した素過程の解明とは別の視点として、全体反応の結果として形成された酸化皮膜の特徴付けを通して、割れの予兆検出とき裂発生に至るまでの全容解明を目指す。

応力下酸化試験後に得られた、皮膜/合金界面の起伏に対し、これまで提案している酸化局在化パラメータにより形態を定量的に特性づけ、割れ発生ならびにその予兆現象との関連づけを得る。一方、割れは粒界などの材料の特異部位より発生することが知られている。しかし、既存の研究での観察範囲では、多数の粒界を含んでおらず、評価精度向上が望まれる。ここでは、界面形態に対してフラクタル解析を適用し、割れ発生過程の追跡に必要な観察範囲ならびに観察分解能の適正值を求めるとする。

### 3. 研究の方法

酸化反応素過程の機構論的な検討に加え、界面形態からのアプローチを適用することで、これまで確率的と認識されている割れの発生過程についてその進行度合いの定量的評価を行う。割れと酸化との関係は、局所的な位置毎の酸化動力学の変化(結果として酸化の局在化)が割れ発生につながると考えられることから、この結果である界面形態変化を評価するアプローチにより、割れの予兆の検出につなげる。

応力下酸化試験後の試験片断面について、断面を収束イオンビーム加工により露呈させ、内層/合金界面の位置を読み取る。この断面

図から、これまでに研究代表者らが提案した酸化局在化パラメータを求める。これまでに多数の酸化環境ならびに酸化時間での評価結果が得られており、それら既存のデータとの比較により、割れ発生に至るまでの酸化局在化過程を明らかにする。

既存のデータの評価においては、50 μm という限定された狭い範囲での解析のため、短時間で高精度の観察が可能かつ信頼性の高い評価が可能であった。しかし実機において本評価手法を適用する場合には、観察部位が限定的であったり、広範囲を測定対象とした場合には低倍率で観察せざるを得ないなど、条件が制約されることが予想される。これらに対応するために、形態解析を行なう際の界面観察時に求められる分解能ならびに、測定範囲が変化した場合の解析方法を検討し、最適化を行う。

### 4. 研究成果

#### (1) 酸化皮膜/合金界面起伏形態の定量化

応力腐食割れ発生以前の酸化挙動を評価するために、応力下酸化試験を実施した。ここで応力の影響を顕在化し、実験的に観察可能にするために、高応力負荷が可能な切欠き付き丸棒試験片を用いた。応力負荷はコイルバネによるものとし、一度に複数の試験片を評価することとした。

応力下酸化試験後の試験片は、収束イオンビーム加工による微細断面加工を行い、断面から形成された酸化皮膜/母材界面近傍を観察した。図1に観察結果の一例を示す。応力下酸化試験前の試験片表面仕上げを鏡面仕上げならびに旋削仕上げとしたが、旋削仕上げにおいて界面形状は複雑であり、また厚い酸化皮膜が形成していることが分かった。また、起伏形態の評価のため、図2(a)に示すように酸化皮膜/合金界面を観察し、図2(b)ならびに(c)に示すように界面位置を一粒径以上の長さで抽出した。

これまでに提案した酸化局在化パラメータは、酸化皮膜/母材界面位置に対して、それら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の分布を用いて

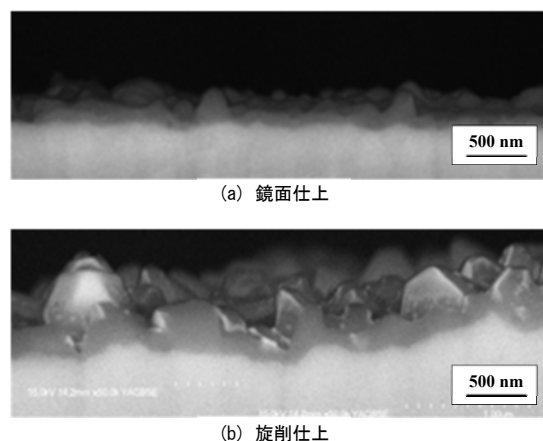


図1 応力下酸化試験後の酸化皮膜断面

局在化酸化部位の平均深さやそれら部位の鋭さを定義している。これらパラメータにより酸化局在化傾向を評価するものである。結果の一例として、これらパラメータのうち、突出内方酸化部深さと界面起伏度を試験時間に対して整理したものを図3ならびに図4にそれぞれ示す。試験は、模擬沸騰水型炉水環境(BWR)ならびに模擬加圧水型炉一次冷却水環境(PWR)において、鏡面仕上げならびに旋削仕上げ表面毎に整理した。

突出内方酸化部深さは、局所的に合金内部に優先的に形成された酸化部の平均深さを表す。割れが発生した条件では高い値が示されている。また、鏡面仕上げにおいては、応力、環境にかかわらず低い値を示す一方で、BWRの高応力旋削仕上げは時間とともに増加する傾向を示している。この中で同条件は最も割れ感受性が高い条件であり、内方酸化の発達により割れとなる傾向が示された。

界面起伏度は、界面位置の平均的分布のひろがり幅を示すものであり、値が大きいほど分布幅が大きいことになる。突出内方酸化部深さ同様にBWRの高応力旋削仕上げにおいて特に増加する傾向が示されている一方で、BWRの低応力鏡面仕上げにおいては、1000時間以降の酸化時間で低下している。また、多くのデータ点は1000時間以前において大きなばらつきが見られる。材料の結晶粒界や加工層などの不均質性の影響により、酸化の初期には酸化位置にばらつきがあるが、酸化の経過とともにそれらばらつきが均一化していくものと考えられる。この均一化は酸化局在化の回復とも言い換えることが可能である。以上のように突出内方酸化部深さおよび界面起伏度はいずれも酸化時間とともに、割れ感受性が高い条件では単調増加することから、これらパラメータを用いて割れ発生に至る過程の追跡が可能と考えられた。

## (2) 割れ萌芽期形成過程の追跡のための観察分解能の最適化

前項で述べた局在化評価手法を、実機で想定される広い範囲での観察結果に適用するた

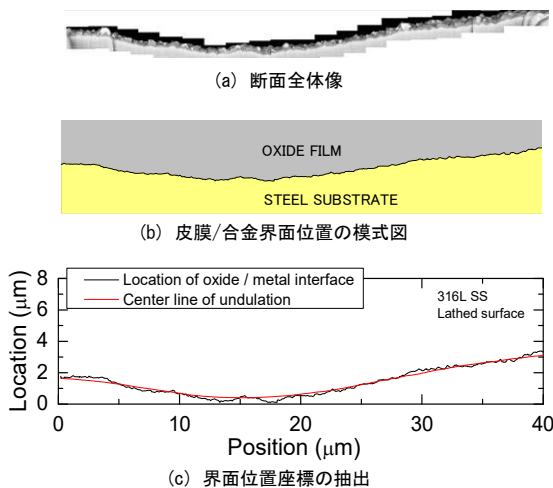


図2 断面観察に基づく界面位置座標抽出

めの最適化を行う。前項では、50  $\mu\text{m}$  の観察範囲を採用し、実験前の表面のうねりを除去するためにローパスフィルタを用いた。感度解析を行い、カットオフ値を5  $\mu\text{m}$  とすることで、局在化情報を維持したままうねり除去が可能であった。この方法では、広大な観察範囲が必要となった場合でも観察分解能を維持する必要があり、範囲の増加に伴い観察時間ならびに必要なデータが増加する。この課題を解決するため、フラクタル解析法を適用した手法を検討した。

コッホ曲線に代表される巨視的にも微視的にも同様の形状を示す曲線は、自己相似性を持つと表現される。フラクタル次元は、自己相似性を表現する手法として用いられている。フラクタル次元解析にはボックスカウント法を用いた。酸化皮膜内層/合金界面を含む空間を格子状に分割し、界面が存在するボックス数を計測する。ボックスのサイズに対する界面が存在するボックス数の変化よりフラクタル次元を求めた。

模擬BWR環境ならびに模擬PWR一次冷却水環境中試験後材料を対象として、測定範囲を変化させて酸化局在化特性評価を行い、それに伴う酸化局在化特性の遷移についても調査した。観察幅は100  $\mu\text{m}$  とし、これまでの測定範囲である50  $\mu\text{m}$  と酸化局在化特性を比較した。

ボックスカウント法において、ボックスサイズを変えた際には、ボックスサイズが0.2  $\mu\text{m}$  を超えると、フラクタル次元に大きなばらつきが生じた。この条件では界面の詳細な起伏状況を再現できないため、酸化界面を

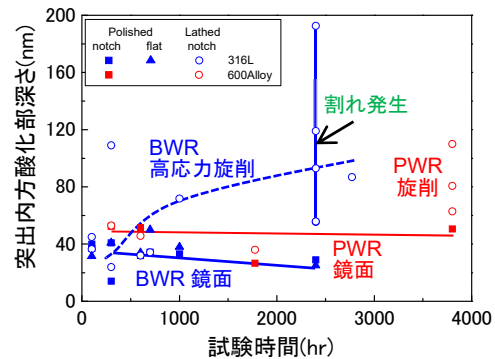


図3 突出内方酸化部深さ成長の表面仕上げ依存性

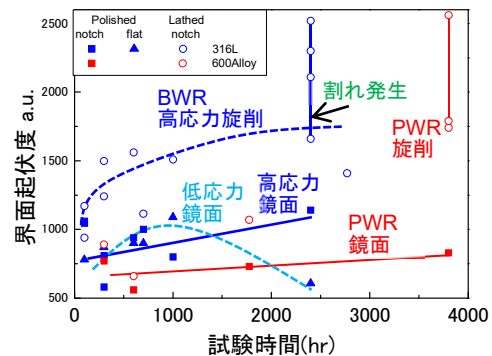


図4 界面起伏度の表面仕上げ依存性

評価する上で十分ではない事が確認できた。ボックス長さを含むボックス数を乗じた値を近似長さとして定義した。近似長さはボックスサイズの減少に対して  $0.06 \mu\text{m}$  周辺で低下率が著しく小さくなった。この傾向は、酸化局在化特性評価を行なう上で  $0.06 \mu\text{m}$  を認識可能な計測倍率であれば酸化局在化特性評価ができる可能性を示す。これまでの解析に用いた界面位置のプロット幅は約  $0.1 \mu\text{m}$  であり、上記で示された解像度よりやや粗いが、おおよそ妥当な範囲内となっていたことが示された。

次に、酸化局在化特性評価結果に対する界面位置プロット間隔の影響を評価した。突出内方酸化部深さに関しては、プロット間隔  $0.167 \mu\text{m}$  と  $0.111 \mu\text{m}$  の結果に傾向が異なることが認められた一方で、プロット間隔  $0.111 \mu\text{m}$  と  $0.055 \mu\text{m}$  の結果からはほぼ同様の傾向が得られた。よって、解析を行なう際には  $0.1 \mu\text{m}$  程度のプロット間隔は妥当と判断された。

模擬 BWR 環境ならびに模擬 PWR 一次冷却水環境中において試験を行なった切欠き丸棒試験片に対してフラクタル解析を行なった結果を、酸化局在化特性評価結果と合わせて図 5 ならびに図 6 にそれぞれ示す。解析は試験片切欠き部から  $200 \mu\text{m}$  の断面を抽出し、そこから  $50 \mu\text{m}$  の幅で区切った 4 箇所、 $100 \mu\text{m}$  の幅で区切った 3 箇所をそれぞれ分析した。フラクタル次元は最大でも 1.08 程度であることから、界面曲線は比較的複雑性の少ない曲線で形成されていると言える。また、最も界面が平坦である 300hrBWR 試験後材料においては、フラクタル次元が 1.04 程度と

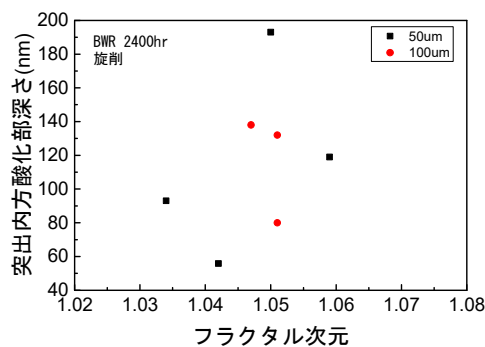


図 5 模擬 BWR 環境中試験後旋削仕上げ切欠き丸棒試験片切欠き部フラクタル次元と酸化局在化特性の関係

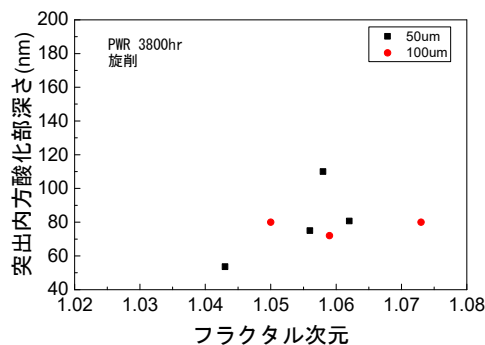


図 6 模擬 PWR 一次冷却水環境中試験後旋削仕上げ切欠き丸棒試験片切欠き部フラクタル次元と酸化局在化特性の関係

低い値を示した事から、酸化の局在化とフラクタル次元にはある程度の相関性があるものと考えられた。3800hr 試験を行なった模擬 PWR 一次冷却水環境中試験後材料のフラクタル次元は、図 6 に示されるように高い値を示したが、断面観察結果から網状の複雑な形状の内層酸化進行が確認されていたため、このように高い値が得られたものと考えられた。

模擬 BWR 環境中試験後材料においてフラクタル次元が低いという結果は、酸化進行が早い環境において酸化の局在化が抑制されることを示唆する。50  $\mu\text{m}$  と 100  $\mu\text{m}$  の二条件におけるフラクタル解析結果の比較では、いずれも同程度のフラクタル次元が示され、界面の複雑さは測定幅の影響を受けていない事が明らかになった。そのため、酸化局在化特性評価は、これまでに採用した評価幅や界面位置のプロット間隔が妥当であり、界面の特徴を効率的に抽出可能な解析分解能であったことが確認された。

応力腐食割れ発生試験として、溶体化材ならびに冷間加工材を用いて、すきま付定ひずみ曲げ試験を行い、フラクタル解析を行なった。溶体化材はフラクタル次元 1.04 程度と模擬 BWR 環境中試験後の切欠き丸棒試験片と同程度の値を示した。一方で、冷間加工材はフラクタル次元が 1.08 程度と高い値を示し、皮膜/母材界面は複雑な形状となることが示された。高いフラクタル次元を示した冷間加工材においては、溶体化材では認められなかった突出した酸化進行が確認できた。この特徴的な酸化の原因として、結晶粒界あるいは転位など材料組織の影響で優先酸化が生じている可能性が挙げられる。そのため、フラクタル次元の高い条件においては、粒界割れが発生しやすいとも考えられる。これらの結果から、フラクタル解析を行なうことで酸化形態の特徴を定量評価でき、発生する SCC の形態に関しても予測可能であることが示唆された。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 0 件)  
[学会発表] (計 0 件)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

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： 4 0 3 7 4 9 7 0

### (2) 研究分担者

市川 裕士 (ICHIKAWA, Yuji)  
東北大学・大学院工学研究科・助教  
研究者番号： 8 0 4 5 1 5 4 0

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： 3 0 5 4 0 6 9 5