

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 9 日現在

機関番号：11301
 研究種目：基盤研究（B）
 研究期間：2010～2012
 課題番号：22360396
 研究課題名（和文） 非鋭敏化粒界応力腐食割れのナノメカノテクノロジーによる物理化学的機序解明
 研究課題名（英文） Clarifying the physicochemical mechanism on the intergranular stress corrosion cracking of non-sensitized materials by nano-mechanical-technology
 研究代表者
 米澤 利夫（YONEZAWA TOSHIO）
 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：10422081

研究成果の概要（和文）：

ppm オーダーで合金成分を高度に調整した供試材を用いて、①粒界応力腐食割れ発生応力と粒界局所応力との比較検討・評価、②粒界近傍積層欠陥エネルギー等物性評価、③In-situ X 線回折による酸化被膜形態分析・評価、④長時間応力腐食割れ特性評価、を行い、粒界近傍の材料物性、腐食挙動が粒界応力腐食割れに及ぼす影響を検討し、非鋭敏化応力腐食割れについて、ナノメートルオーダーでの応力、材料、環境面からの物理化学的機序を明確にした。

研究成果の概要（英文）：

Using highly adjusted test materials, following items were investigated and evaluated; 1) intergranular stress corrosion initiation at stress and intergranular local stress, 2) stacking fault energy near grain boundaries, 3) identification of oxide film by in-situ X-ray diffraction, 4) long-term stress corrosion cracking characterization. Based on these analyses, the physicochemical mechanism on the intergranular stress corrosion cracking of non-sensitized materials was clarified, from the view points of stress, materials and environment.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	5,800,000	1,740,000	7,540,000
2011 年度	4,300,000	1,290,000	5,590,000
2012 年度	4,000,000	1,200,000	5,200,000
年度			
年度			
総計	14,100,000	4,230,000	18,330,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学・原子力学

キーワード：原子力材料、環境強度、応力腐食割れ、ナノメーター、SPring-8、粒界構造、残留応力、積層欠陥エネルギー

1. 研究開始当初の背景

従来、Ni 基合金やオーステナイト系ステンレス鋼の高温水中粒界応力腐食割れ機構は、材料の鋭敏化（粒界 Cr 欠乏層の生成に伴う腐食感受性増大）で説明できるとの学術的見解が

一般的で、産業界ではその見解に基づき、種々の対策が鋭敏化防止の観点からなされてきた。しかし近年、軽水炉環境下で、Ni 基合金やオーステナイト系ステンレス鋼の鋭敏化によらない粒界応力腐食割れが相次いで生じ、従

来の学術的解釈に対して重大な疑念が持たれ、粒界応力腐食割れ機構について、応力、環境、材料面からの抜本的な学術研究が求められている。

特に応力面は甚だ不十分で、従来の材料力学はマクロ的応力解析とも言え、ナノメートルオーダーでの粒界分離である粒界応力腐食割れに対して応力面からの説明が全く出来ておらず、ナノメートルレベルで応力面から深く掘り下げた新しい学術的対応が不可欠と考えられる。

すなわち、鋭敏化に基づく粒界応力腐食割れは、マクロ的引張主応力方向にほぼ直角に割れるのに対して、鋭敏化によらない粒界応力腐食割れは、多くの場合にマクロ的引張主応力だけでは説明できず、表面加工、曲げ加工、溶接熱ひずみ等による局所的残留応力に強く依存するなど、極めて微細な応力分布に従い割れを生じ得ることが示唆されている。しかし、従来から「多結晶体は全て均質に弾塑性変形をする」と仮定して応力解析がなされ、鋭敏化によらない粒界応力腐食割れの実現象を説明できておらず、応力面からの新しい学術的対応が必須と考えられる。

また、鋭敏化によらない粒界応力腐食割れは、上記の応力要因に加え、腐食環境下での材料の粒界近傍の選択的酸化と考えられるが、従来この種事象の環境・腐食面からの観察・計測は、応力腐食割れを生じた部材を集束イオンビームや電解研磨等で加工した試験片に対して、電子顕微鏡観察や、機器分析等でなされてきた。しかし、この種の観察・計測手法は、謂わば死体解剖であり、試験片加工中や観察・計測中に試験片が変質し得る。従って真の腐食挙動を知るには生体計測とも言うべき腐食環境下In-situでの観察・分析が必須である。

さらに、材料面からは、粒界酸化を加速させる物理要因、すなわち粒界を活性化させる物理要因について、粒界近傍のナノメートルレベルでの物性（例えば粒界近傍の積層欠陥エネルギー等）計測に基づく理論的究明が不可欠と考えられる。

本研究代表者は、従来からNi基合金等の高温水中での粒界応力腐食割れに関する研究を推進し、鋭敏化によらない粒界応力腐食割れは粒界に析出した炭化物の形態、分布、基質との整合性に強い相関があること、放射光施設 SPring-8を用いた計測から、オーステナイト系ステンレス鋼に応力を付与すると、同一結晶粒で、粒界と粒内とで局部負荷応力に大きな差があること、鋭敏化によらないオーステナイト系ステンレス鋼の粒界応力腐食割れは部材の積層欠陥エネルギー値と密接な関係があること、などを見出した。これらは既に欧米の多くの研究者によって支持されている。

そこで本研究では、これらの技術を用い、鋭

敏化によらない粒界応力腐食割れの発生・進展に及ぼす結晶粒界近傍微小領域の応力と酸化挙動を明確にし、この割れメカニズムの解明を図ることとした。

2. 研究の目的

近年、軽水炉環境下で、従来の学術的見解では説明できない「Ni 基合金やオーステナイト系ステンレス鋼の鋭敏化によらない粒界応力腐食割れ」が相次いで生じ、重大な社会問題となり、応力、環境、材料面からの抜本的な学術研究が求められている。これに対処すべく、本研究では、応力面からは従来の材料力学の領域ではなく、ナノメートルレベルの応力・ひずみ解析を、環境面からは、応力腐食割れ後の観察・計測（謂わば死体解剖）ではなく、腐食環境下でのその場（In-situ）計測を基に生体の腐食挙動解析をナノメートルレベルで行い、材料面からは、従来の常識にとらわれず、粒界酸化を加速させる物理要因（積層欠陥エネルギー等）を明確にし、粒界応力腐食割れに対し、ナノメートルレベルで応力、環境、材料面から学術的機序の創成を図る。

3. 研究の方法

本研究では、①応力面からは、従来の材料力学の領域ではなく、ナノメートルレベルでの結晶粒界近傍の応力解析を行い、②環境面からは、従来の応力腐食割れ後の観察・計測（謂わば死体解剖）ではなく、腐食環境下でのその場（In-situ）計測を基に生体としての腐食挙動解析を行い、③材料面からは、従来の常識にとらわれず、粒界酸化を加速させる物理要因（積層欠陥エネルギー等）を明確にし、ナノメートルオーダーでの応力、材料、環境面からの学術的機序の創成を図ることとした。本研究では、上記①～③に対して、ppmオーダーで合金成分を高度に調整した、表1に示す316L系ステンレス鋼およびNi基600合金を供試材として、(1)粒界応力腐食割れ発生応力と粒界局所応力との比較検討・評価、(2)粒界近傍積層欠陥エネルギー等物性評価、(3)In-situ X線回折による酸化被膜形態分析・評価、(4)長時間応力腐食割れ特性評価、を行い、粒界近傍の材料物性、腐食挙動が粒界応力腐食割れに及ぼす影響を検討し、応力状態、材料状態、環境状態に関する基礎評価を得た。

表1 供試材の化学組成

No.	化学組成 (Wt%)												
	C	N	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	O	Al	Nb	Ti
81	0.022	0.0019	0.02	0.03	<0.001	0.001	15.9	17.09	2.30	0.019	<0.001	<0.002	<0.001
82	0.0022	0.0044	0.03	3.90	<0.001	0.0022	15.67	17.06	2.30	0.023	<0.001	<0.002	<0.001
83	0.0028	0.0089	0.02	0.03	<0.001	0.001	15.84	13.14	2.34	0.013	<0.001	<0.002	<0.001
84	0.075	0.0035	0.04	0.03	<0.001	0.001	15.80	17.07	2.32	0.007	<0.001	<0.002	<0.001
85	0.0023	0.009	0.02	0.01	0.001	0.001	15.43	16.86	2.31	0.014	<0.001	<0.002	<0.001
86	0.007	0.0069	1.86	0.04	<0.001	0.001	15.56	13.24	2.23	0.009	<0.001	<0.002	<0.001
800	0.020	0.004	0.30	0.30	0.007	0.001	75.81	15.39	<0.001	0.004	0.10	<0.002	0.20

具体的には、

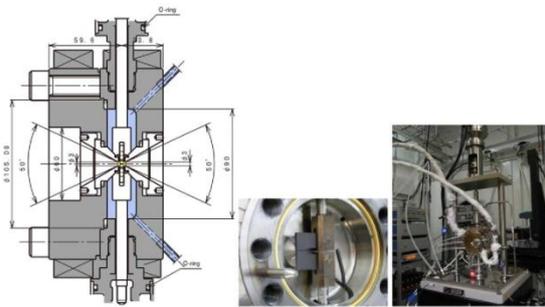
(1)ラボX線によるマクロ的な粒界応力腐食割れ発生応力と、SPring-8を用いた極微小領域X

線回折による粒界局所応力との比較検討を行い、非鋭敏化応力腐食割れに及ぼすナノメートルオーダーでの応力状態の影響を評価した。

(2)各供試材の積層欠陥エネルギー値の計測・評価を行い、非鋭敏化応力腐食割れに及ぼすナノメートルオーダーでの材料特性の影響を評価した。

(3)ラボのオートクレーブ中で約10000時間の長時間応力腐食割れ特性を調査するとともに、図1に示す、独自に開発した循環式オートクレーブをSPring-8に設置し、288°Cの高温高圧水中In-situ放射光X線回折による酸化皮膜形態を分析し、非鋭敏化応力腐食割れに及ぼす環境因子について、ナノメートルオーダーでの腐食特性を評価した。

このオートクレーブには、放射光入射X線用と回折X線用の2個のダイヤモンド製の窓が設けられており、その構造は図1に示すとおりである。

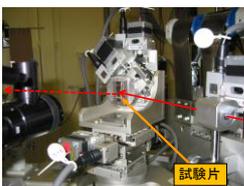


a) ダイヤモンド窓 b) オートクレーブ外観

図1 放射光X線による高温水中その場観察用オートクレーブとX線導入用ダイヤモンド製のオートクレーブ窓

4. 研究成果

1) ナノメートルレベルの応力解析を実施すべく、3点曲げの応力腐食割れ試験片を用いて、SPring-8での極微小領域X線回折により、粒界近傍局所応力(2μm x 3μmの領域)を計測するとともに、同手法で粒内の応力を計測し、また、ラボX線を用いて、マクロ的な応力を計測した。その結果の代表例として、非鋭敏化316Lステンレス鋼冷間加工材から作製した3点曲げの応力腐食割れ試験片について計測した結果を図2に示すように、粒内の局所応力計測平均値は、マクロ的な応力計測値とほぼ同じであったが、粒界近傍の局所応力値は粒内の応力値よりも100MPa以上も高くなっている事が判明した。



	SPring-8でのX線応力計測		ラボでのX線応力計測
	粒内局所(10 pts.)	粒界近傍(6 pts.)	(sin ² ψ)
応力 (MPa)	450	561	450

図2 放射光 (SPring-8) X線による粒界近

傍局所応力の計測

また、各種供試材から作製した試験片を288°Cの高温純水中に浸漬する前後の浸漬表面近傍の残留応力をSPring-8の放射光X線を用いた侵入深さ一定法で計測した。代表例として、非鋭敏化316Lステンレス鋼冷間加工材から作製した試験片について計測した結果を図3に示すように、浸漬表面近傍の残留応力は、高温純水中で試験片表面に酸化物が生成する事により、酸化物には圧縮残留応力が、試験片表面近傍では引張残留応力が生じることが判明した。

これらの事から、非鋭敏化ステンレス鋼やNi基合金冷間加工材の高温水中での応力腐食割れは、結晶粒界に付与される局所応力により惹起され、その応力は、高温水中で酸化物が材料表面に生成するにつれ増大する。その為、長時間高温水中に浸漬すると応力腐食感受性は増大してくる事が分かった。

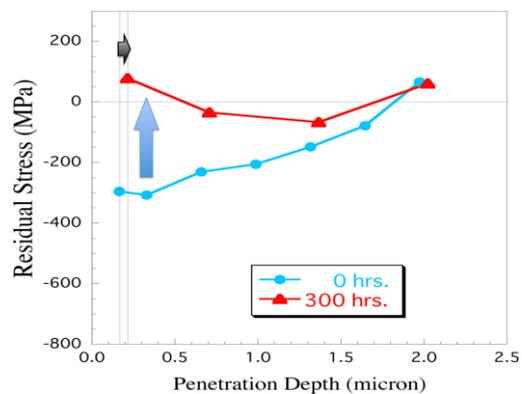


図3 放射光 (SPring-8) X線回折で計測した288°C純水中での酸化皮膜成長に伴う試験片表面近傍の残留応力の変化

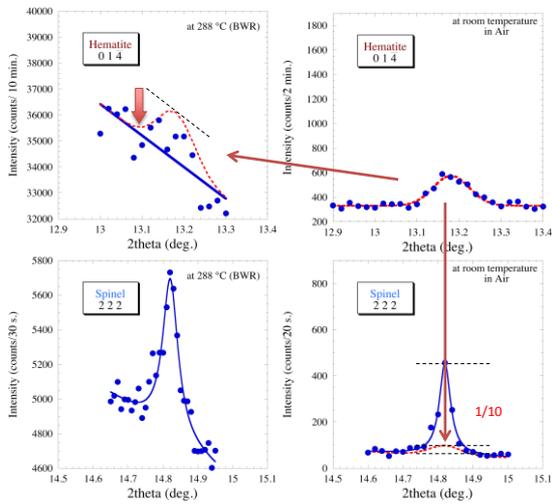
2) 腐食環境下での腐食挙動解析をその場(In-situ)計測で行うべく、前述した、その場計測用の専用オートクレーブを用いて、試験片表面に生成する酸化皮膜を高温水中でその場観察を行い同定した。

その結果、図4に示すように、溶存酸素を2ppm含む288°Cの高温水中では冷間加工された316Lステンレス鋼表面には、NiFe₂O₄、Fe₃O₄のスピネル構造の酸化物が認められたが、α-Fe₂O₃のヘマタイトは認められなかった。

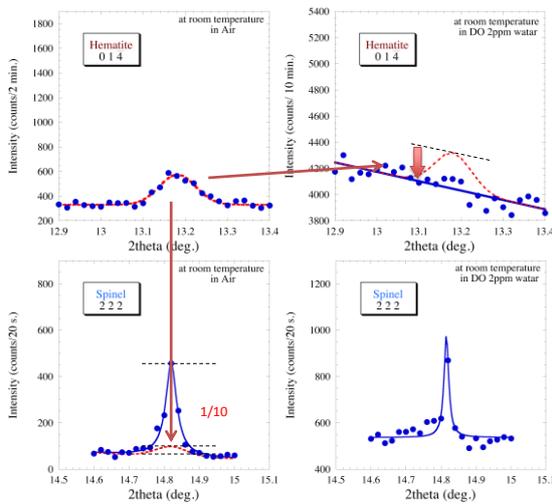
さらにこの試験片を大気に曝すとヘマタイトが観察され、再度溶存酸素を2ppm含む288°Cの高温水中でその場観察を行うとヘマタイトが認められなくなった。

従来、溶存酸素を2ppm含む288°Cの高温水中に浸漬した316Lステンレス鋼表面では、浸漬後の試験片表面の電子顕微鏡観察やX線回折でヘマタイトが認められる事が報告されているが、高温水中その場観察では認め

られず、ヘマタイトは大気中に曝した事により生成したものである事が判明した。まさに死体解剖ではなく、生体解剖でないと正しい酸化被膜分析が出来ないことが裏付けられた。



a) 288°C高温純水中で550h浸漬後の表面酸化物のIn-situ X線回折結果(左)およびa)後のEx-situ X線回折結果(右)

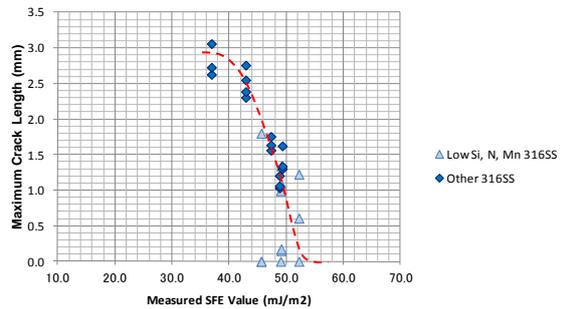


b) Ex-situ X線回折結果(左)後のIn-situ X線回折結果(右)

図4 溶存酸素2ppmを含む288°Cの高温水中での放射光X線回折による316Lステンレス鋼表面酸化物のその場観察結果

3) 粒界酸化を加速させる物理要因(積層欠陥エネルギー等)を明確にすべく、ppmオーダーで化学成分を厳しく制御した316系ステンレス鋼を用いて、電子顕微鏡ウィークビームg-3g法で孤立した拡張転位の幅とバーガースベクトルと角度を計測して、積層欠陥エネルギーを求めるとともに、これらの各種供試材15%冷間加工材から採取したCT試験片

を用いて、応力腐食割れき裂進展速度を求めた。その結果、図5に示すように、積層結果エネルギー値が高くなるにつれてき裂進展速度が小さくなる事や、積層欠陥エネルギー値は粒界近傍と粒内とで異なることなどが



判明した。図5 316ステンレス鋼冷間加工材の288°C純水中での粒界応力腐食割れ感受性とSFE値

以上の研究成果から、316Lステンレス鋼をはじめ、Ni基合金やオーステナイト系ステンレス鋼の鋭敏化によらない粒界応力腐食割れに及ぼすナノメートルオーダーでの応力、材料、環境面からの学術的機序を明確に出来た。

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7件)

- ① T.Yonezawa, K.Suzuki, S.Ooki, A.Hashimoto, "The effect of chemical composition and heat treatment conditions on stacking fault energy for Fe-Cr-Ni-Mo austenitic stainless steel", Metallurgical and Materials Transactions A, 査読有, 2013 Accepted.
- ② M.Watanabe, T.Yonezawa, T.Shobu, T.Shoji, "Measurement methods for surface oxides on SUS 316L in simulated light water reactor coolant environments using synchrotron XRD and XRF", Journal of Nuclear Materials", 査読有, Vol. 434, (2013), pp.189-197, DOI:10.1016/j.jnucmat.2012.10.049.
- ③ 矢口誓児、米澤利夫、「非鋭敏化オーステナイト系ステンレス鋼のBWRおよびPWR一次系模擬水質下における応力腐食割れ感受性に及ぼす冷間加工率、応力拡大係数の影響」、機械学会論文集A編、査読有、78巻、2012年、547-563, DOI:10.1299/kikaia.78.547.
- ④ T.Yonezawa, T.Maeguchi, T.Goto, H.Juan, "Quantitative Residual Strain Analyses on Strain Hardened Nickel Based Alloy", Proceedings of the 15th International Conference on

Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors, Colorado Springs, U.S.A., 査読有, (2011), pp.1759-1771, DOI: 10.1002/9781118456835.ch179.

- ⑤ T.Yonezawa, M.Watanabe, T.Shobu, and T.Shoji, “In-situ and Ex-situ Oxide Characterization by Synchrotron X-ray (SPring-8) in Non-sensitized 316 Stainless Steel and High Temperature Water Combination”, Proceedings of the 15th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors, Colorado Springs, U.S.A., 査読有, (2011), pp.357-368, DOI: 10.1002/9781118456835.ch34.
- ⑥ Quinjia Peng, T.Shoji, J.Hou, Y.Takeda, T.Yonezawa, “Environmentally Assisted Crack Growth in Cold Worked Alloy 690 TT in Primary Water at Low and High Temperatures”, Proceedings of the 15th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors, Colorado Springs, U.S.A., 査読有, (2011), pp.149-158, DOI: 10.1002/9781118456835.ch17.
- ⑦ T.Yonezawa, H.Kanasaki, K.Fujimoto, M.Taneikeabe, S.Ooki, Y.Sueishi, H.Tezuka, K.Takamori, S.Suzuki, “Effect of Chemical Compositions and Heat Treatment on IGSCC Resistance for Strain Hardened Low Carbon Austenitic Stainless Steels in Oxygenated Water”, Proceedings of the FONTEVRAUD 7, 査読有, (2010), CD-Rom.

[学会発表] (計 17 件)

- ① T. Yonezawa, Y. Miyahara, A.Hashimoto, The Effects of Metallurgical Factors on PWSCC Crack Growth Rate in Simulated PWR Primary Water for TT Alloy 690, EPRI MRP Alloy 690/152/52 Research Collaboration Meeting, Tampa, Fla., U.S.A., Nov. 27-29, 2012
- ② T. Yonezawa, Y. Miyahara, Stress Corrosion Cracking Susceptibility of Strain Hardened Austenitic Stainless Steels in Simulated PWR Primary Water, International Boiling Water Reactor and Pressurized Water Reactor Materials Reliability Conference and Exhibition, National Harbor, Maryland, U.S.A., July 16- 19,

2012,

- ③ T.Yonezawa, T.Horiuchi, N.Sato, A.Hashimoto, “Metallurgical Study on PWSCC Possibility for TT Alloy 690”, International Cooperative Group on Environmental Assisted Cracking (ICG-EAC) Meeting, May 13th -18th (2012), Quebec City, Canada
- ④ T.Yonezawa, Y. Miyahara, A.Hashimoto, IGSCC initiation test for cold worked 316 stainless steel in simulated PWR primary water, International Cooperative Group on Environmental Assisted Cracking (ICG-EAC) Meeting, May 13th -18th (2012), Quebec City, Canada
- ⑤ Y.Miyahara, T.Yonezawa, “Stress corrosion crack initiation testing of cold worked 316 stainless steel in simulated PWR primary water under the spring loaded condition”, The Minerals, Metals & Materials Society 141st TMS Annual Meeting & Exhibition, Orlando, Fla., U.S.A., March, 13th, 2012
- ⑥ T.Yonezawa, T. Horiuchi, N. Sato, A. Hashimoto, “Metallurgical Study on PWSCC Possibility for TT Alloy 690”, EPRI MRP Expert Panel Alloy 690 Meeting, Tampa Fla., USA, Nov.29- Dec.2, (2011)
- ⑦ T.Yonezawa, “Metallurgical study on PWSCC possibility for TT Alloy 690(Step II)”, EPRI MRP Expert Panel Alloy 690 Meeting, Tampa Fla., U.S.A., Nov.29- Dec.2, (2011)
- ⑧ S.Yaguchi, T.Yonezawa, “Effects of Cold Working Ratio and Stress Intensity Factor on Intergranular Stress Corrosion Cracking Susceptibility of Non-sensitized Austenitic Stainless steels in Simulated BWR and PWR Primary Water”, Proceedings of the Eurocorr 2011, held at Stockholm, Sweden, 4th to 8th Sept., (2011)
- ⑨ T.Yonezawa, M.Watanabe, T.Shobu, and T.Shoji, “In-situ and Ex-situ Oxide Characterization by Synchrotron X-ray (SPring-8) in Non-sensitized 316 Stainless Steel and High Temperature Water Combination”, 15th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors, Colorado Springs, U.S.A., Aug. 8th -12th (2011)
- ⑩ T.Yonezawa, T.Maeguchi, T.Goto,

- H.Juan, "Quantitative Residual Strain Analyses on Strain Hardened Nickel Based Alloy", 15th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors, Colorado Springs, U.S.A., Aug. 8th -12th (2011)
- ⑪ Y.Miyahara, T.Yonezawa, "SCC for Cold Worked Type 316 Stainless Steel in Simulated PWR Primary Water by CT Specimens", International Cooperative Group on Environmental Assisted Cracking (ICG-EAC) Meeting, Dresden, Germany, May8-13, 2011
- ⑫ T.Yonezawa, "Metallurgical Study on PWSCC Possibility for TT Alloy 690", International Cooperative Group on Environmental Assisted Cracking (ICG-EAC) Meeting, Dresden, Germany, May8-13, 2011
- ⑬ T.Yonezawa, M.Watanabe, T.Shobu and T.Shoji, "Local Residual Stress Measurement on the Oxidized Surface of Austenitic Stainless Steel in Simulated BWR Water by Synchrotron X-ray", International Cooperative Group on Environmental Assisted Cracking (ICG-EAC) Meeting, Dresden, Germany, May8-13, 2011
- ⑭ T. Yonezawa and Y. Miyahara, "Study on Hot Cracking Characteristics of Nickel-based Alloys from the Metallurgical and Mechanical Viewpoints", The 3rd FRRI International Workshop on Evaluation of Environmental Degradation of Materials and Proactive Aging Management, Sendai, Miyagi, Feb. 21st, 2011
- ⑮ T.Shoji, T.Yonezawa, Quinja Peng, Yuzuru Ito, "Low Temperature Crack Propagation for Alloys 690 and 52 in Hydrogenated Water", EPRI MRP Expert Panel Alloy 690 Meeting, Tampa Fla., U.S.A., Nov.30-Dec.3, (2010)
- ⑯ T.Yonezawa, H.Kanasaki, K.Fujimoto, M.Taneike, S.Ooki, Y.Sueishi, H.Tezuka, K.Takamori, S.Suzuki, "Effect of Chemical Compositions and Heat Treatment on IGSCC Resistance for Strain Hardened Low Carbon Austenitic Stainless Steels in Oxygenated Water", Contribution of Investigations to improve the Safety and Performance of LWRs, Contribution of Investigations to improve the Safety and Performance of LWRs, Avignon, France, Sept. 26-30, (2010)
- ⑰ T.Yonezawa · M.Watanabe · T.Shobu T.Shoji, "Challenging to Innovative Experiments on In-situ Oxidation Behavior of Austenitic Stainless Steel and Nickel-based Alloys in Simulated BWR and PWR Primary Water by Synchrotron X-ray", International Cooperative Group on Environmental Assisted Cracking Meeting, April 13th - 17th, Jeju Island, South Korea, (2010)
- [図書] (計 1 件)
- ① 米澤 利夫, "Comprehensive Nuclear Materials", Chapter 16, "Nickel Alloys", 2011 年 ELSEVIER 電子図書出版
- [その他]
ホームページ等
<http://db.tohoku.ac.jp/whois/detail/0e3da2c802a52bd5c3895e2920380cf4.html>
<http://www.fri.niche.tohoku.ac.jp/yonezawa/>
6. 研究組織
- (1) 研究代表者
米澤 利夫 (YONEZAWA TOSHIO)
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：10422081
- (2) 研究分担者
呂 戰鵬 (LU ZHANPENG)
東北大学・
未来科学技術共同研究センター・
客員教授
研究者番号：30419999
- 渡邊 真史 (WATANABE MASASHI)
東北大学・
未来科学技術共同研究センター・
准教授
研究者番号：60312659
- 宮原 勇一 (MIYAHARA YUUICHI)
東北大学・
大学院工学研究科・客員准教授
研究者番号：90556747
- (3) 連携研究者
菖蒲 敬久 (SHOUBU TAKAHISA)
独立行政法人日本原子力研究開発機構
量子ビーム応用研究部門
研究副主幹研究員
研究者番号：90425562