

# 非鋭敏化ステンレス鋼の高温水中での 応力腐食割れ進展に及ぼす空孔粒界拡散の役割

## Role of Grain Boundary Diffusion of Vacancy on IGSCC Growth of Non-Sensitized Stainless Steels in High Temperature Water

有岡 孝司 (Koji Arioka)\*<sup>1</sup>      山田 卓陽 (Takuyo Yamada)\*<sup>1</sup>  
寺地 巧 (Takumi Terachi)\*<sup>1</sup>      宮本 友樹 (Tomoki Miyamoto)\*<sup>2</sup>

**要約** 非鋭敏化および鋭敏化オーステナイト系ステンレス鋼の高温水中での粒界型応力腐食割れ (IGSCC) に及ぼす電位依存性を検討し、以下の知見を得た。(1) 鋭敏化ステンレス鋼の IGSCC 進展速度は臨界電位近傍以下で大きく低下し、低電位環境で鋭敏化は IGSCC 抑制効果を示す。この結果は高電位環境での鋭敏化の加速効果と逆である。(2) 非鋭敏化ステンレス鋼の IGSCC 進展速度は電位の低下と共に減少するが、鋭敏化材のような機構の変化を示唆するような大きな変化ではない。そこで、非鋭敏化ステンレス鋼の IGSCC 進展機構を考察するためき裂先端の詳細分析を実施し、以下の結果を得た。(3) PWR1 次系模擬環境下で進展した IGSCC 先端で Ni 濃度が増加し、Fe 濃度が低下する部位が 200 ~ 300nm の範囲で観察される。(4) 類似のき裂先端での粒界組成の変化は酸素を含む高電位環境で進展した IGSCC 先端また空気中の粒界クリープき裂先端でも確認された。この結果は、き裂開口前に粒界拡散が進行していること、さらに非鋭敏化ステンレス鋼の IGSCC 進展には電位差および環境にかかわらず類似の機構が関与していることを示している。その機構としてき裂先端の応力勾配を駆動力とする空孔の先端への粒界拡散、および酸化に伴う先端での空孔濃度の増加が考えられる。得られた結果から、粒界拡散クリープの役割も考慮した応力加速空孔粒界拡散誘起 IGSCC 進展モデルを考察した。

**キーワード**      ステンレス鋼, IGSCC, 冷間加工, 鋭敏化, 非鋭敏化, 粒界拡散クリープ, 空孔粒界拡散, PWR, BWR

**Abstract**      Crack growth measurements were performed in high temperature water to examine the potential dependence using cold rolled non-sensitized and sensitized Type316 (UNS S31600) and Type304 (UNS S30400). The obtained major results are as follows:

(1) Sensitization suppresses IGSCC growth in significantly in low potential environments. This is quite opposite with behavior in oxygenated water. This drastic change does occur near so called critical potential. (2) On the other hands, crack growth rate of non-sensitized stainless steels decreases with decreasing potential. Judging from the potential dependence and similar temperature dependence, common IGSCC growth mechanism seems to be considered for non-sensitized stainless steels regardless difference in potential in environments. Then detailed crack-tip analyses were performing to consider the common IGSCC growth mechanism for non-sensitized CW316. (3) Significant Ni enrichment and Fe depletion were observed at just ahead of IGSCC-tip which occurred in PWR primary water. (4) Similar changes in grain boundary composition were also observed on creep crack tip and IGSCC which occurred in oxygenated water. This suggests that grain boundary diffusion does occur at the crack tip before crack advance under stress gradient. Furthermore, this suggests that common reactions play an important role in crack growth process of creep and IGSCC in low and high potential environments for non-sensitized CW316. Vacancy accumulation at the tip due to grain boundary diffusion of vacancy under stress gradient and oxidation could be considered as the major reactions. Based on the results, stress gradient induced vacancy diffusion model are proposed as IGSCC growth model of non-sensitized stainless steels in high temperature water.

**Keywords**      stainless steel, IGSCC, cold work, grain boundary diffusion creep, grain boundary vacancy diffusion, PWR, BWR

\* 1 (株)原子力安全システム研究所 技術システム研究所

\* 2 (株)神戸工業試験場

## 1. 序言

近年報告者らは非鋭敏化ステンレス鋼の粒界型応力腐食割れ (IGSCC) 進展速度を加圧型原子炉 (PWR) 1次系模擬環境で測定し、き裂進展速度が冷間加工度の増加と共に、また環境温度の高温化と共に早くなることを報告<sup>(1)~(8)</sup>している。一方、1970年代BWR配管で発生したIGSCCの対策材として開発された原子力用非鋭敏化ステンレス鋼 (316NG) でもシュラウドなど冷間加工部でIGSCCが発生していることが報告書<sup>(9)</sup>の中で取りまとめられている。この様な背景から、非鋭敏化ステンレス鋼の軽水炉環境でのIGSCC発生、進展機構の解明とデータの充足が今後の軽水炉の健全性確保のため大きな課題の一つとなっている。非鋭敏化ステンレス鋼の高温水中でのIGSCC機構については、Bruemerら<sup>(10)~(12)</sup>は実機材のIGSCC先端分析から選択酸化による先端空孔濃度の増加を考察して報告している。また有岡ら<sup>(3)~(8)</sup>は加工材の軽水炉運転温度でのクリープ試験およびそのき裂先端分析結果などから応力勾配を駆動力として進行する粒界拡散に起因する先端での空孔濃度の増加をIGSCC進展機構として提案している。またNi合金については、Wasら<sup>(13)</sup>はCERT試験後、粒界すべりの兆候を確認したことから粒界すべりに着目した研究結果を報告し<sup>(14)~(19)</sup>、その実験結果をもとにHallら<sup>(20)</sup>は腐食により浸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モデルを提案している。さらにScott<sup>(21)</sup>らは粒界が選択的に酸化し

てき裂が進展するとする内部酸化説を報告している。しかし、何れのモデルも現在確認されている種々影響因子 (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る。以上の背景からPWRとBWRの環境の差も念頭に置き、軽水炉環境で冷間加工した非鋭敏化ステンレス鋼のIGSCC機構を俯瞰的に検討することは、この種情報の総合的な理解と両炉型環境でのデータの効率の活用を考える上で重要である。そこで、非鋭敏化ステンレス鋼と鋭敏化ステンレス鋼のIGSCC進展速度におよぼす電位依存性を詳細に検討し、PWR環境とBWR環境でのIGSCC機構の共通点と相違点を明確にすることを試みた。さらに、共通する機構で進展すると考えられた非鋭敏化ステンレス鋼について、低い電位および高い電位環境で進展したIGSCCについてき裂先端の詳細分析を行い、各々のき裂先端でき裂が開口前に粒界拡散が進行し空孔濃度変化が進行していることを示唆する観察結果を得た。これらのき裂先端分析結果およびクリープ試験結果から非鋭敏化ステンレス鋼のIGSCC進展過程での粒界拡散クリープおよび空孔粒界拡散の役割を考察した。

## 2. 実験方法

### 2.1 試験材料

試験材料はPWR1次系配管仕様のステンレス鋼 (Type316 および Type304) である。試験材料は

表1 試験材料の化学成分 (wt.%)

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Fe
Type316	0.047	0.045	1.42	0.024	0.001	11.00	16.45	2.07	Bal.
Type304	0.04	0.31	1.59	0.031	0.001	9.21	18.34	—	Bal.

表2 供試材の機械的特性

温度	鋼種	加工度 (%)	0.2%耐力 (MPa)	引張強さ (MPa)	伸び (%)	硬さ HV (1kg)
室温	Type 316	0	246	576	75	141
		20	625	722	40	270
		50	882	1016	17	—
	Type 304	20	579	707	44	270
320℃	Type 316	0*	156	453	42	—
		20	572	607	10	—
		50*	753	857	9	—
	Type 304	20	498	564	16	—

試験片はL方向採取 \* : 360℃で実施

1060℃で溶体化処理後鋭敏化を避けるために水冷した。試験材料の化学成分を表1に示す。鋭敏化材はType316では溶体化処理後650℃×48h, Type304では650℃×24hの熱処理を行い作成した。また冷間加工はロール圧延により肉厚減少率で20および50%の冷間加工材を作成し試験に供した。試験材料の材料強度特性を表2に示す。

## 2.2 高温水中でのIGSCC進展速度の測定

試験は再循環ループを有する試験装置を用い定荷重試験により行った。試験片形状は1/2CT試験片であり、厚さ12.5mmである。加工方位に対して垂直な方向にき裂が進展する方向(T-S)から試験片を採取してき裂進展速度の測定を実施した(図1)。放電ノッチ先端に大気中で約2mm長さの疲労破面を付与した後、動的荷重を与えることなく静的一定荷重条件下で高温水中でのSCC進展速度を測定した。き裂の破面形態とSCC深さは、試験終了後試験片を大気中で疲労破壊させ、破面を走査型電子顕微鏡(SEM)観察することにより測定し、IGSCC進展速度はIGSCC深さを5箇所について測定し次式を用いて求めた。

$$\begin{aligned} & \text{き裂進展速度 (mm/s)} \\ & = \text{SCC平均深さ (mm)} / \text{破断時間 (s)} \quad (1) \end{aligned}$$

試験の初期応力拡大係数は全ての条件で30MPa $m^{1/2}$ である。き裂進展速度におよぼす電位の影響は試験溶液中の水素濃度および溶液組成を変化させた環境中で進展速度を測定することにより検討した。試験環境条件はH<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>(500ppm as B) + LiOH(2ppm as Li) + DH<sub>2</sub>(0,5,15,30cc/kgH<sub>2</sub>O), 純水

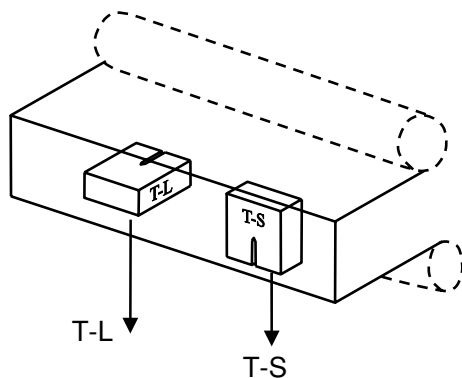


図1 CT試験片の加工方向

(DH<sub>2</sub>(0,3cc/kgH<sub>2</sub>O), ならびに酸素を添加した高電位条件(H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>(500ppm as B) + LiOH(2ppm as Li) + DO<sub>2</sub>(8ppm))で行った。純水中での試験に際しては不純物の影響を排除するため試験期間中の電気伝導度は室温で0.1μS/cm以下に管理して実施した。試験液中の水素および酸素濃度は調整タンクの圧力および混合ガス濃度で調整し、試験装置入り口濃度は(株)東亜電波製の水素計および酸素計を用い連続的に監視した。

## 2.3 試験環境電位の計算

試験環境中でのステンレス鋼の電位は混合電位モデル<sup>(22)</sup>を用いて計算した。計算は(2)式で示す金属表面で発生するアノード反応速度(金属の腐食速度)とカソード反応速度(水素, 酸素の還元反応速度)の電子バランスが成立する条件で系の電位が決定されると考えて電位を決定した。

$$\sum i_{R/O,j}(E) + i_{corr}(E) = 0 \quad (2)$$

$\sum i_{R/O,j}(E)$  : 酸化還元反応速度(カソード電流密度,  $E$ (電位)に依存)  
 $i_{corr}(E)$  : 金属の腐食速度,  $E$ (電位)に依存

### (1) アノード反応

高温水中でのステンレス鋼のアノード反応速度(腐食速度,  $i_{corr}$ )は実験結果および理論式から(3)~(5)式を用いて計算した。

$$i = i_{corr} = \left[ \frac{E - E_0}{e^{ba}} - \frac{E - E_0}{e^{bc}} \right] \left/ \left[ \frac{1}{i_p^0} + \frac{e^{ba}}{i_p^0 e^{0.523(E - E_0)^5}} \right] \right. \quad (3)$$

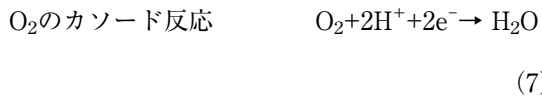
$$i_p^0 = 2.6 \times 10^{-3} \exp(-4416/T) \quad (4)$$

$$E_0 = 0.1211 - 1.5286 \times 10^{-3} T \quad (5)$$

### (2) カソード反応

実験系に存在しうる反応として水素と酸素の酸化還元反応((6),(7))速度を以下の方法で水素濃度, 酸素濃度, 温度, pH, 流速の関数として求め計算した。





この電流は一般式で表わすと(8)式となる。

( $k = 1, 2 \dots n$ )

$$i_k = \frac{\exp[(E - E_k^e)/b_{a,k}] - \exp[(E - E_k^e)/b_{c,k}]}{\frac{1}{i_{o,k}} + \frac{1}{i_{l,f,k}} \exp[(E - E_k^e)/b_{a,k}] - \frac{1}{i_{l,r,k}} \exp[(E - E_k^e)/b_{c,k}]} \quad (8)$$

$E_k^e$  : 平衡電位  
 $i_{o,k}$  : 交換電流密度  
 $i_{l,r,k}, i_{l,f,k}$  : 物質移動に伴う限界電流密度 (forward 反応, reverse 反応)  
 $b_{a,k}, b_{c,k}$  : アノード, カソード Tafel 定数

$\text{H}_2, \text{O}_2$ の酸化還元反応に伴う交換電流密度は(9), (10)式で計算した。

$$i_{\text{O}_2} = 0.0114841 C_{\text{H}_2}^{0.5} \exp(-14244/RT) \quad (9)$$

$$i_{\text{O}_2} = 0.0114841 C_{\text{O}_2}^{0.48633} \exp(-14244/RT) \quad (10)$$

$R$ : ガス定数,  $C_{\text{H}_2}, C_{\text{O}_2}$ :  $\text{H}_2, \text{O}_2$ 濃度 (ppm)  
 また各々の反応の限界電流密度は  $Re$  の関数として求め  $Re > 100$  では(11), (12)式で求めた。

$$i_{\text{H}_2} = \pm 0.023 n F D_{\text{H}_2} C_{\text{H}_2} \text{Re}^{0.84} S_c^{0.4} d^{-1} \quad (11)$$

$$i_{\text{O}_2} = \pm 0.0165 n F D_{\text{O}_2} C_{\text{O}_2} \text{Re}^{0.86} S_c^{0.33} d^{-1} \quad (12)$$

$$\text{Re} = V \cdot d / v, \quad S_c = v / D$$

$n$ : 電子移動数,  $F$ : ファラデ定数,  $V$ : 流速,

$D$ : 拡散係数 ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ),  $C$ : 濃度 ( $\text{mol}/\text{cm}^3$ ),

$d$ : 口径 (cm)

## 2.4 大気中の粒界クリープ挙動

試験は水中で発生する金属溶解などの電気化学反応の影響を除去するため大気中で実施した。試験は1/2TCT試験片を用いて実施した。試験材料として50% CW316 (T-L)を用いて450°Cの静的一定荷重条件で約4,000時間の試験を実施した。応力拡大係数は40MPa  $\text{m}^{1/2}$ である。試験後明確な粒界クリープき裂が確認された。観察された粒界クリープき裂

を用いてき裂先端分析を実施した。

## 2.5 き裂先端分析

冷間加工した非鋭敏化ステンレス鋼のIGSCCの発生および進展機構の考察を目的にオージェ電子分光分析(AES)を用いてき裂先端分析を行い、き裂開口前のき裂先端で進行しつつある現象を考察した。IGSCCと低温粒界拡散クリープのき裂進展機構の類似性および相違点を検討することを目的に粒界クリープき裂先端分析も同様の手法で測定を実施した。

## 3. 試験結果および考察

### 3.1 SCC進展速度におよぼす電位依存性

水素が添加されたPWR1次系模擬環境では鋭敏化材は図2に示すようにIGSCC進展速度を抑制する。この傾向は前節に記した様に酸素を含む電位の高いBWR環境での挙動と全く逆である。そこでこの傾向の電位依存性を詳細に検討するため、水素濃度およびほう酸+Li濃度の異なる環境中で非鋭敏化ステンレス鋼と鋭敏化ステンレス鋼のIGSCC進展速度に及ぼす電位依存性を検討した。き裂が観察された非鋭敏化ステンレス鋼では全ての試験環境で粒界型応力腐食割れの破面形態が観察された。また進展方位には異方性が認められ、応力最大方向から約60~80度傾いた方向へ主き裂が進展する傾向が観察された。き裂の投影深さをもとに(1)式から求めたIGSCC進展速度の水素濃度依存性を図3に取りまとめた。実施した低電位環境では全ての条件で鋭敏化20% CW316および20% CW304は優位なき裂進展を示さなかった。一方非鋭敏化20% CW316の純水中とほう酸水中でのIGSCC進展速度には優位な差は観察されず、ほう酸とLi添加によるき裂進展速度におよぼすpH依存性は観察されなかった。また実施した濃度範囲では優位な水素濃度依存性も観察されなかった。そこで過去に実施した酸素を含む高い電位での測定結果も含め、2.3節に記した方法で計算した試験環境の電位からIGSCC進展速度に及ぼす電位依存性を図4に取りまとめた。非鋭敏化20% CW316鋼のIGSCC進展速度は電位の低下と共に緩やかに低下する電位依存性が観察される。この非鋭敏化ステンレス鋼で観察される緩やかな電位依存性は酸素を含む高い電位環境と水素を含む低い電位環

境での IGSCC 進展機構に共通のものがあることを示唆しているものと考えられる。一方鋭敏化 20% CW316 鋼の IGSCC 進展速度は IGSCC の臨界電位<sup>(23)~(27)</sup> (-230mV SHE) 近傍で急激に低下する。この急激な変化は鋭敏化ステンレス鋼の IGSCC 進展機構が臨界電位近傍で変化することが示唆される。

臨界電位以上の高電位での IGSCC 進展機構は鋭敏化に伴い粒界近傍で形成される Cr 欠乏相での溶解と考えられている。従って臨界電位以下の低電位では Cr 欠乏相での溶解以外の何等かの要因（粒界拡散クリープ、空孔の粒界拡散など）が IGSCC 進展速度を律速しているものと考えられる。

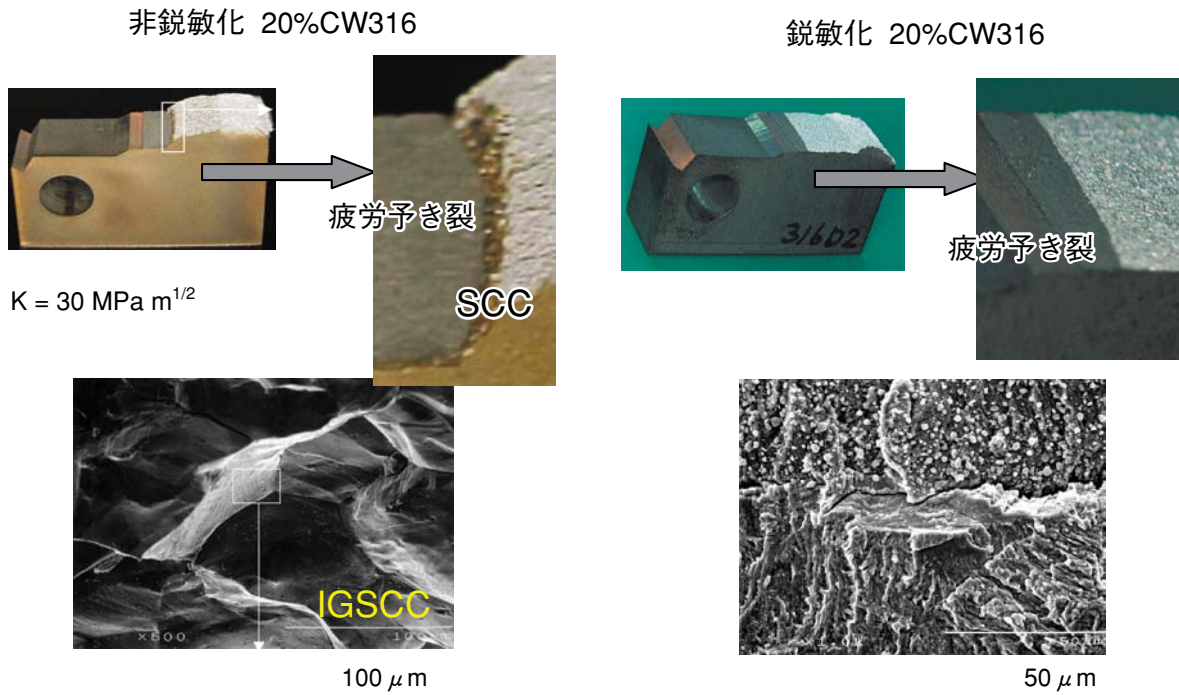


図2 水素添加高温水中での SCC 進展速度測定結果 (320°C, 500ppmB-2ppmLi-30ccDH<sub>2</sub>/kgH<sub>2</sub>O)

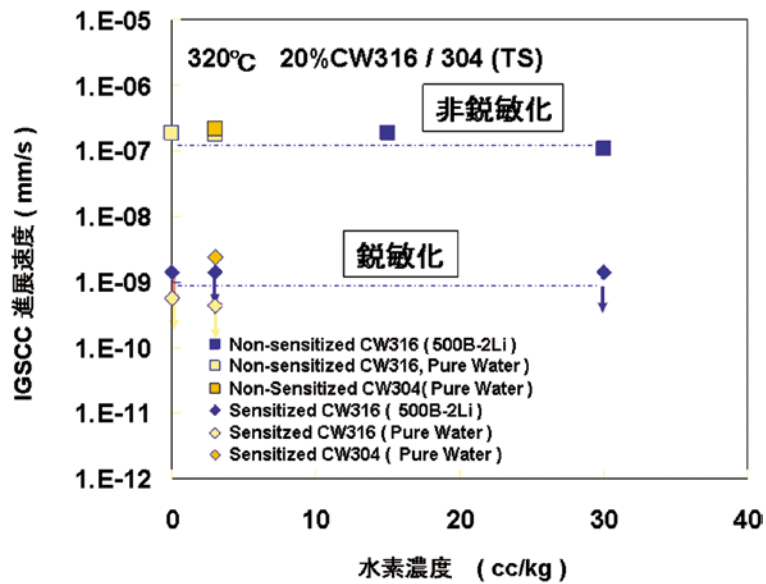


図3 冷間加工ステンレス鋼の IGSCC 進展速度に及ぼす水素濃度とほう酸 +Li 添加の影響

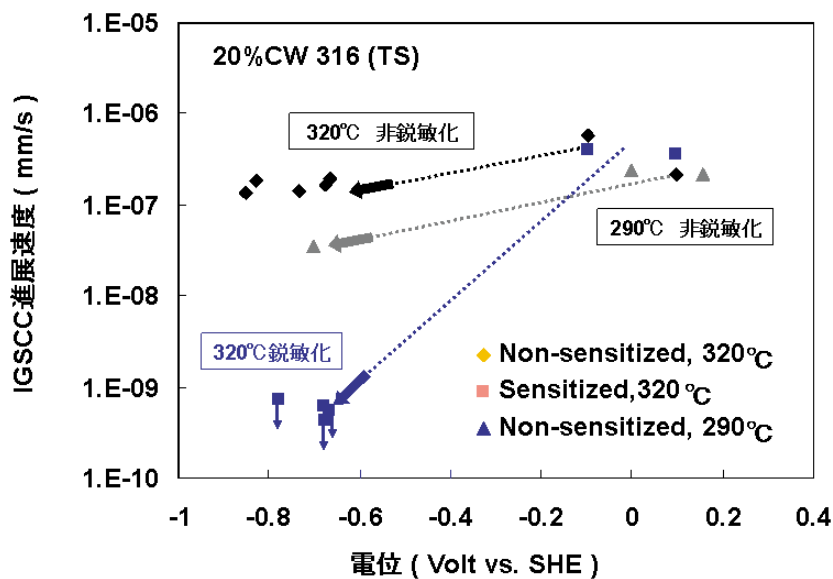


図4 冷間加工ステンレス鋼のIGSCC 進展速度の電位依存性

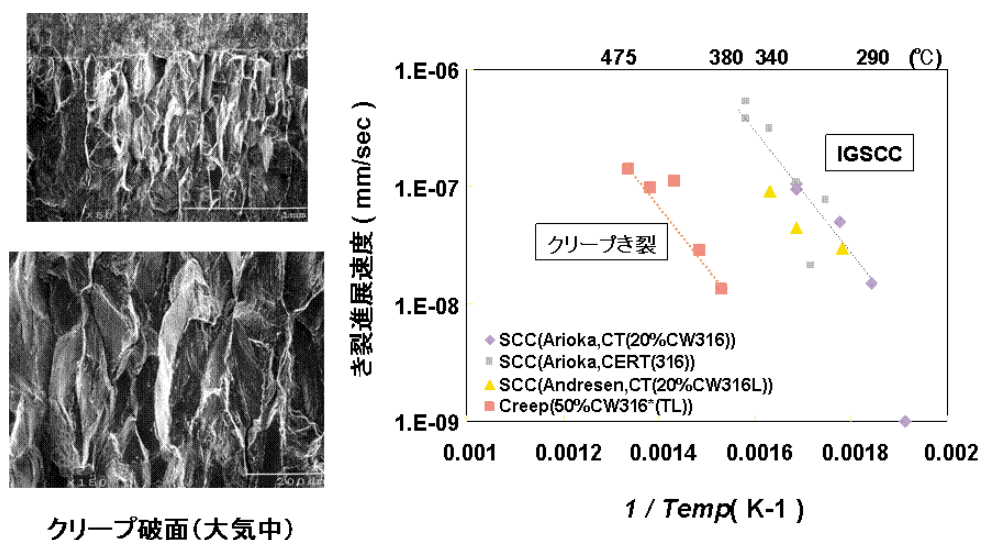


図5 クリープき裂形態とき裂進展速度の温度依存性

### 3.2 IGSCC 進展過程における粒界拡散 クリープの役割

非鋭敏化ステンレス鋼の高温水中でのIGSCC 進展過程における粒界拡散クリープの役割を考察するため、冷間加工材の大気中クリープ試験を実施した。試験目的は下記の2点である。①き裂先端など応力集中部で熱活性型の粒界拡散クリープ変形が軽水炉運転温度で発生するか否かの確認。②大気中クリープによりIGSCCの起点となりうる粒界き裂の発生、進展が起こりうるかの確認。試験後観察されたク

リープき裂の破面観察結果の代表例を図5に示す。475℃から380℃の温度範囲で粒界型のクリープき裂が観察されており、②の目的に対しては、水中の腐食の影響が無くとも冷間加工316鋼ではIGSCCの核になり得る粒界き裂の進展が確認された。軽水炉運転温度での長時間挙動については今後詳細検討が必要である。一方観察されたクリープき裂進展速度とIGSCC 進展速度の温度依存性を比較した結果を図5に示す。両者のき裂進展速度の温度依存性は何れも単調なアレニウス型の温度依存性を示し類似の活性化エネルギー(約100kJ/mol)を示した。この値は、腐食反応の律速過程となる溶液内のイオン拡散<sup>(28)~(29)</sup>



および溶存酸素や水素の拡散の活性化エネルギー (10kJ/mol 以下) に比べ十分大きく、またき裂が進展する先端への置換型原子 (Fe, Cr, Ni など) のステンレス鋼の体拡散<sup>(30)</sup>の活性化エネルギー (約 250KJ/mol 以上) に比べ低い値であり、316 ステンレス鋼中の<sup>51</sup>Cr の粒界拡散<sup>(31)</sup>の活性化エネルギー (約 90kJ/mol) に近い値である。この結果から粒界拡散が IGSCC 進展に何らかの役割を果たしていることが考えられる。

### 3.3 IGSCC と粒界クリープのき裂先端分析

分析目的および着眼点は以下の3点である。①き裂先端が開く前の粒界を詳細に分析し、き裂として開口する前に生じている粒界の変化を観察する

ことからき裂進展原因を考察する。②電位の低い PWR1 次系と電位の高い環境で進展した IGSCC の類似性および相違点をき裂先端分析結果から考察する。③高温水中での IGSCC 進展に及ぼす粒界クリープの役割を考察する。以上の目的に対して IGSCC および粒界クリープき裂先端の AES 分析を実施した。マクロ的な IGSCC 機構の考察を目的としてミクロ的なき裂先端分析を行う以上、分析結果の再現性確認は考察する上で必須である。この観点から各き裂とも約 10 点のき裂先端について AES 分析を実施した。図 6 に分析位置例を示す。この試験片では 12 箇所のき裂先端の分析を行った。

#### (1) 粒界クリープき裂先端分析

50% CW316 (TL) を用いて 450℃ の大気中で 4,000 時間の試験後の粒界クリープき裂先端の AES

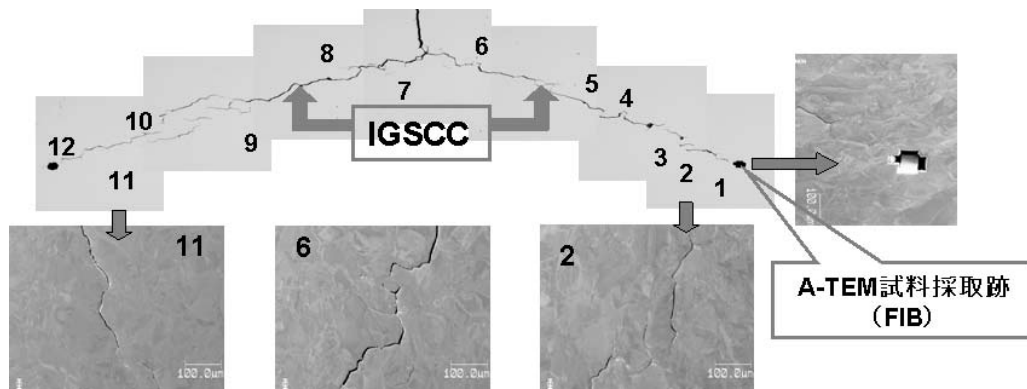


図 6 き裂先端 AES 分析位置例

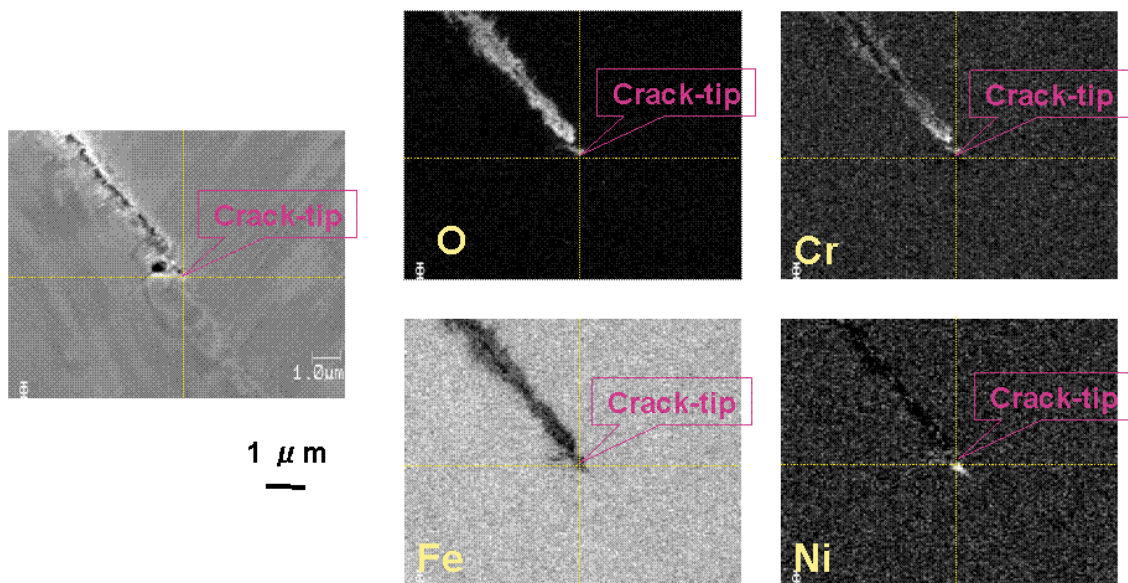


図 7 粒界クリープき裂先端の AES 面分析結果 (50% CW316 (TL), 450℃ (大気中, 4,000h))

分析の面分析結果を図7に示す。開口き裂先端の開口前の粒界で約500nmの長さにわたりNiが濃化しFeが欠乏している領域が観察される。また実施した全ての試験片で開口前の粒界に酸素が侵入した兆候は観察されなかった。そこでより詳細な観察を行うべく先端部の線分析を実施した。線分析結果を図8

に示す。開口前き裂先端から約200~300nmの長さにわたりNi濃度が増加しFeおよびCr濃度が減少している領域が観察された。また線分析でも酸素の浸入した兆候は観察されなかった。き裂が開口する前に粒界組成が変化していることを示すこの結果は材料の構成元素が粒界で濃度勾配以外の駆動力の影

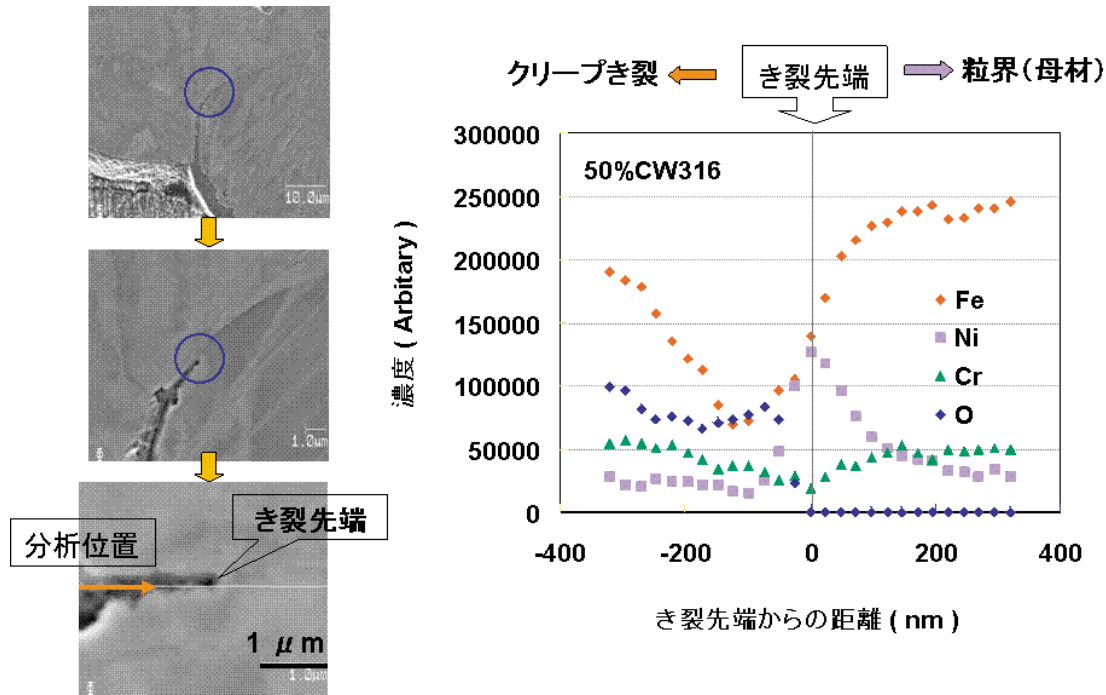


図8 粒界クリープき裂先端のAES線分析結果 (50% CW316 (TL), 450°C (大気中, 4,000h))

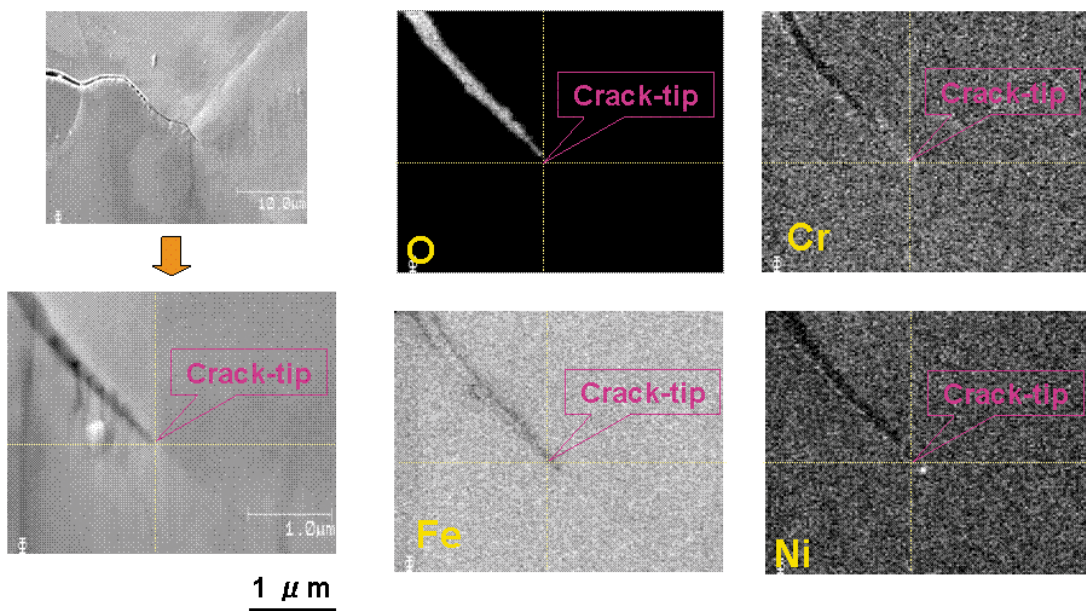


図9 IGSCC 先端のAES面分析結果 (20% CW316 (TS), 340°C, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> (500ppm as B) + LiOH (2ppm as Li) + DH<sub>2</sub> (30cc/kgH<sub>2</sub>O))



響を受けて構成元素が粒界拡散した結果を示しているものと考えられる。

(2) 低電位 IGSCC 先端分析

20% CW316 (TS) を用いて水素を添加した 340°C, PWR1 次系模擬環境で約 700 時間の試験後

に観察された IGSCC 先端の AES 分析の面分析結果を図 9 に示す。開口き裂先端の開口前の粒界で 100nm 以下の微小領域で Ni が濃化し Fe が欠乏している領域が観察される。また IGSCC 先端でも実施した全ての試験片で開口前の粒界に酸素が侵入した兆候は観察されなかった。そこでより詳細な観察を行

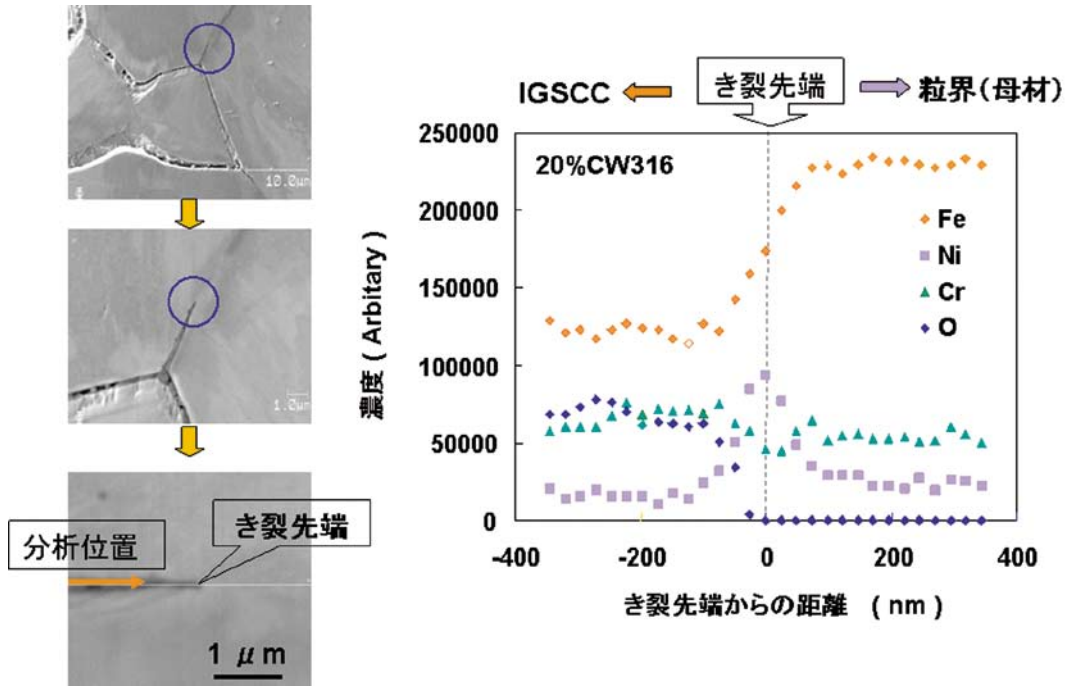


図 10 IGSCC 先端の AES 線分析結果  
(20% CW316 (TS), 340°C, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> (500ppm as B) + LiOH (2ppm as Li) + DH<sub>2</sub> (30cc/kgH<sub>2</sub>O))

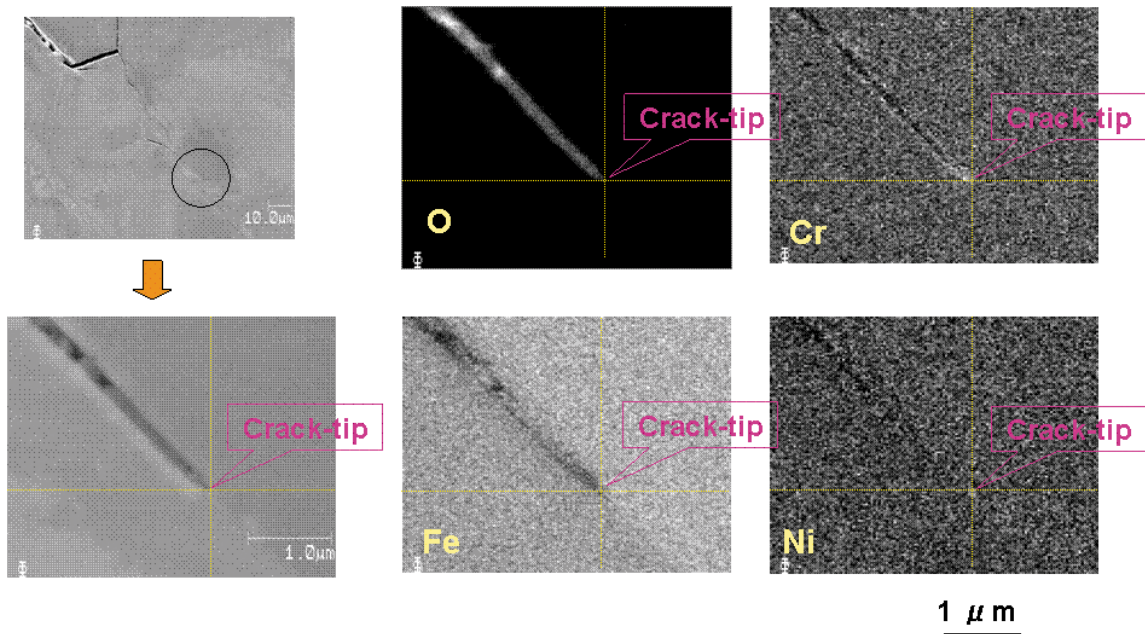


図 11 IGSCC 先端の AES 面分析結果  
(20% CW316 (TS), 340°C, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> (500ppm as B) + LiOH (2ppm as Li) + DO<sub>2</sub> (8ppm))

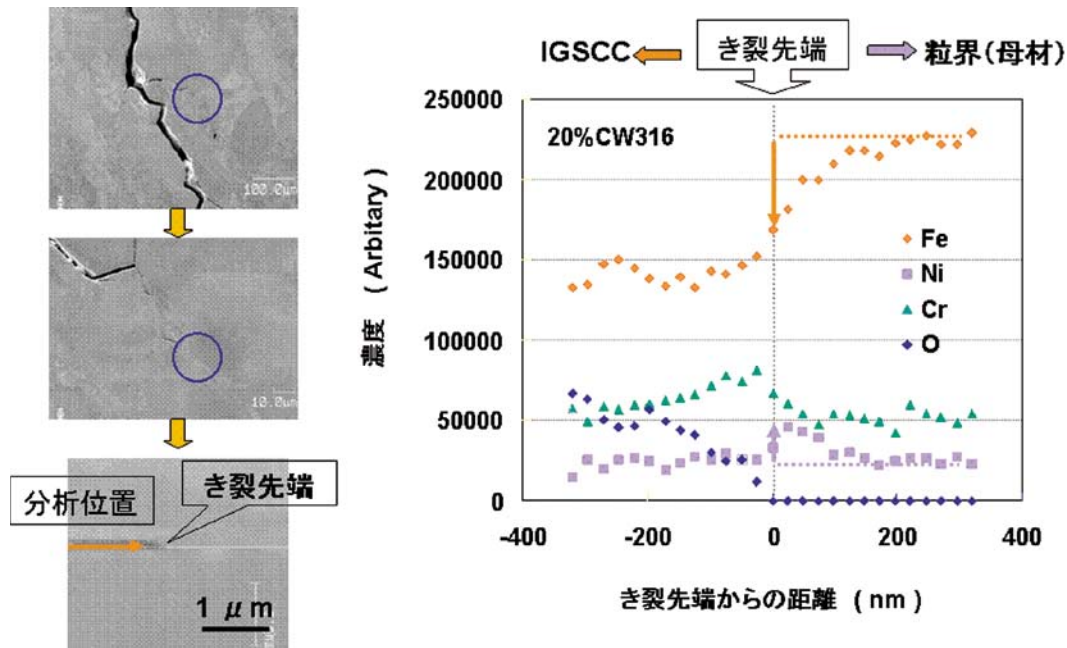


図12 IGSCC 先端の AES 線分析結果  
(20% CW316 (TS), 340°C, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> (500ppm as B) + LiOH (2ppm as Li) + DO<sub>2</sub> (8ppm))

うべく先端部の線分析を実施した。線分析結果を図10に示す。開口前き裂先端から約100nmの長さによりNi濃度が増加しFe濃度が減少している領域が観察された。また線分析でも酸素の侵入した兆候は観察されなかった。開口前のIGSCC先端で観察される組成変化領域は前節に記した粒界クリープき裂先端に比べ微小であるが、開口前のき裂先端で酸素侵入が無く粒界組成が変化している部位が存在するという意味で共通している。き裂が開口する前に粒界組成が変化していることを示すこの結果は材料の構成元素が粒界で濃度勾配以外の駆動力の影響を受けて構成元素が粒界拡散する現象が軽水炉運転温度近傍でも進行していることを示している。

### (3) 高電位 IGSCC 先端分析

20% CW316 (TS) を用いて酸素を添加した340°Cの高温ほう酸水中で約700時間試験した後観察されたIGSCC先端のAESによる面分析結果を図11に示す。低電位IGSCC先端に比べ鮮明ではないが、開口き裂先端の開口前の粒界で100nm以下の微小領域で同じくNiが濃化しFeが欠乏している領域が観察される。また高電位IGSCC先端でも実施した全ての試験片で開口前の粒界に酸素が侵入した兆候は観察されなかった。更に実施した先端部の線分析結果を図12に示す。開口前き裂先端から約100nmの長

さにわたりNi濃度が増加しFe濃度が減少している領域が観察された。また線分析でも酸素の侵入した兆候は観察されなかった。ただし先端でのNi濃度の増加量は低電位IGSCCおよび粒界クリープき裂先端に比べ小さい。一方、Fe濃度の変化程度は低電位IGSCCの場合と優位な差はない。これらの観察結果は先に述べた粒界クリープき裂および低電位IGSCC先端と共通しており、各々の粒界き裂進展に共通した機構が関与していることを示唆している。き裂が開口する前に粒界組成が変化していることを示すこれらの結果は材料の構成元素が粒界で濃度勾配以外の駆動力の影響を受けて構成元素が粒界拡散する現象が軽水炉運転温度近傍でも進行していることを示している。粒界拡散が応力の高いき裂先端で進行したとすると、この種原子半径の大きい置換型元素の拡散機構としては空孔との位置交換機構が考えられることから、上記の構成元素の粒界拡散と並行して、逆方向(き裂先端)に空孔が移動したと考えられる。以上のことから、大気中粒界クリープき裂、低電位および高電位のIGSCC進展機構として、濃度勾配に加えて応力勾配を駆動力の影響で、粒界の空孔が応力の高いき裂先端へ拡散し開口前の粒界の空孔濃度を増加させ、その結果として粒界結合力の低下を招き、粒界き裂の核生成とき裂の進展が進行したと考えられる。更にNi濃化の原因の一つとして先端で

の選択酸化が考えられる。先端で環境中の  $H_2O$  および酸素と酸化し易い Fe および Cr が粒界拡散で先端に集まり、結果として空孔が先端に注入される。一方酸化しにくい Ni は酸化の駆動力（化学ポテンシャル勾配）が小さいため相対的に先端に残る形で濃度が増加することが一つのプロセスとして考えられる。何れにしても上記の仮説の立証には今後低温でのステンレス鋼中の Ni および Fe の粒界拡散係数の測定などを初めとする基礎的検討が必要である。

### 3.4 IGSCC 発生と進展メカニズム

溶液中での拡散で濃度勾配以外の駆動力で移動する現象として電位勾配を駆動力として移動する電気泳動が広く知られている。一方、固体内拡散の濃度勾配以外の駆動力としては温度勾配に起因する熱拡散が Zr 合金中の水素を初めとする研究例<sup>(32)~(39)</sup>がある。また同じく Zr 合金中の水素が応力配向することから応力勾配を駆動力とした拡散の可能性も知られている。しかし何れの場合も、水素という原子半径の小さい侵入型原子について研究例であり、原子半径の大きい置換型原子について、濃度勾配以外の拡散駆動力を実験的に示した報告例は現在まで見当たらない。さらに粒界拡散に関してのこの種の報告は全くない。前節に記した、き裂先端での粒界拡散の駆動力として先端近傍には歪および応力分布が存在することから、これらの力学的因子の勾配が駆動力の一つとして考えられる。Herring<sup>(40)</sup>は粒界空孔の化学ポテンシャルが応力の影響を受け(13)式で表されることを提案している。

$$\mu = \mu_0 - \sigma \Omega \quad (13)$$

ここで  $\mu$  : 粒界での空孔の化学ポテンシャル,  
 $\sigma$  : 応力,  $\Omega$  : 空孔体積

この仮説は拡散が化学ポテンシャル勾配を駆動力として進行するという定義にもとづくと、濃度勾配を駆動力として移動する物質移動に加え応力勾配を駆動力として空孔が粒界拡散する可能性があることを示唆している。しかし、この概念は定性的には時々論文の中で引用されるものではあるが、論文発表としては 50 年以上以前から現在まで粒界拡散が応力勾配下で加速することを実験的に検証した報告はない。前節に記した応力勾配下での試験である CT 試験片で粒界クリープが加速されることを示す実験結果は、空孔粒界拡散が応力勾配下で加速されるこ

とを暗示しており、Herring の仮説が正しい可能性を示唆している。このことから応力勾配下で応力の高いき裂先端あるいはき裂起点部となりうる応力集中部の粒界に空孔が拡散集積し、高応力場での空孔濃度が増加し粒界結合力を低下させその結果粒界き裂および粒界すべりが発生し新生粒界金属面が高温水と接触し腐食が進行する IGSCC 発生・進展メカニズムが考えられる。このモデルにもとづく非定常の拡散方程式を(13)式に示す。式から理解されるように、温度の影響を強く受ける粒界拡散係数により空孔拡散は加速されることを示しており、温度上昇により粒界き裂の発生および進展は加速されることを示している。

$$\partial C_i / \partial t = D_i (\partial^2 C_i / \partial x^2 + (\Omega / RT) (C_i \partial^2 \sigma / \partial x^2)) \quad (14)$$

$C_i$  : 粒界内 Fe, Cr, Ni, Mo および空孔濃度

$t$  : 時間

$D_i$  : 物質 i の粒界拡散係数

$x$  : き裂先端からの距離

$R$  : ガス定数

また庄子らの 3 次元弾塑性解析<sup>(41)</sup>では、冷間加工および応力拡大係数の増加と共にき裂先端での応力勾配が大きくなることを報告しており、この解析結果を空孔粒界拡散モデルに組み込むと非鋭敏化ステンレス鋼の IGSCC き裂進展速度が冷間加工で加速される実験事実と粒界拡散係数の活性化エネルギーと類似の温度依存性を示す実験結果を定性的には説明しうるものである。モデルの検証には今後粒界拡散係数など基礎物性値の測定に加え、モデル実験と非定常解析との相関など詳細な検討が必要である。

## 4. 結言

- (1) 冷間加工した非鋭敏化 316 鋼の脱気純水中 IGSCC 進展速度はほう酸 +Li 添加脱気水中と大きな差は観察されず、ほう酸 +Li 添加の影響は認められない。
- (2) 脱気環境では水素濃度変化は冷間加工された非鋭敏化 316 鋼の IGSCC 進展速度に大きな影響を与えない。
- (3) 脱気環境で鋭敏化ステンレス鋼は水素濃度に拘らず優位な IGSCC 進展は観察されず、鋭敏化は IGSCC 進展に抑制効果を示す。この傾向は電位の高い環境中での挙動と全く反対である。

- (4) 冷間加工非鋭敏化ステンレス鋼の IGSCC 進展速度は電位の低下と共に小さくなる。一方鋭敏化ステンレス鋼の IGSCC 進展速度は臨界電位近傍以下で大きく変化する。このことは鋭敏化ステンレス鋼の IGSCC 進展機構が臨界電位近傍で大きく変化することを示唆している。
- (5) 粒界拡散クリープき裂先端で粒界 Ni 濃度の増加, Fe および Cr 濃度が低下する部位が長さ約 1  $\mu\text{m}$  にわたり確認される。
- (6) 水素添加の PWR1 次系模擬環境下で進展した IGSCC 先端で粒界 Ni 濃度が増加し Fe 濃度が低下する部位が 200 ~ 300nm にわたり確認される。この傾向は電位の高い環境で進展した IGSCC でも観察される。電位の差に拘らず非鋭敏化ステンレス鋼の IGSCC は類似の機構で進展していることが示唆される。
- (7) 開口前の IGSCC 先端の粒界組成の変化を示す観察結果は IGSCC 進展に粒界拡散が関与していることを示している。また類似の粒界組成変化が粒界拡散クリープ先端でも観察されたことから, IGSCC 進展には粒界拡散クリープが重要な役割を果たしていることを示している。
- (8) 材料成分 (Fe, Cr, Ni) の粒界拡散と並行して空孔がき裂先端に移動し粒界き裂の核を形成する形で進展には応力勾配を駆動力とする空孔の粒界拡散が関与しているものと考えられる。
- (9) 得られた結果をもとに応力誘起空孔粒界拡散にもとづく高温水中での IGSCC 進展モデルを考察した。

## 謝辞

研究の遂行にあたって有意義な議論と情報の提供を戴いた Roger W. Staehle 教授に感謝致します。また実験の遂行に当たっては関電プラント(株)の村上公治, 平尾充司各氏の全面的な協力を得ました。ここに記して感謝を表します。

## 文献

- (1) K. Arioka, INSS JOURNAL, 9, pp.116-123 (2002).
- (2) K. Arioka, "Proceedings of International Symposium on Fontevraud V", SFDN, p.149 (2002)
- (3) K. Arioka, T. Yamada, T. Terachi, "Proceedings of the 11th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactor", Gary Was chair, American Nuclear Society, Steevenson, WA (2003).
- (4) K. Arioka, G. Chiba, T. Yamada, T. Terachi, "Proceedings of the 12th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactor", Peter King chair, The Minerals, Metals & Materials Society, Salt Lake City, UT, (2005).
- (5) K. Arioka, T. Yamada, T. Terachi, R.W. Staehle, Corrosion, 62, p.74 (2006).
- (6) K. Arioka, T. Yamada, T. Terachi, G. Chiba, Corrosion, 62, p.568 (2006).
- (7) K. Arioka, T. Yamada, T. Terachi, G. Chiba "Proceedings of International Symposium on Fontevraud VI", SFDN, p.51 (2006).
- (8) K. Arioka, T. Yamada, T. Terachi, G. Chiba, Corrosion, to be published.
- (9) 経済産業省原子力安全保安院報告書, 東京電力株式会社の原子力施設にかかる自主点検作業の適切性確保に関する総点検最終報告書 (2003.2).
- (10) L. Thomas, S. Bruemmer, "Proceedings of the 11th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactor", Gary Was chair, American Nuclear Society, Steevenson, WA (2003).
- (11) Ed. Simonen, S. Bruemmer, "Proceedings of the 11th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactor", Gary Was chair, American Nuclear Society, Steevenson, WA (2003).
- (12) S.M. Bruemmer, L. Thomas, "Proceedings of International Symposium on Fontevraud VI", SFDN, p.553 (2006).
- (13) J.K. Sung, and G.S. Was, Corrosion, 47, p.824 (1991).
- (14) G.S. Was, J.K. Sung, and T.M. Angeleu, Metallurgical Transaction A, 23A, p.3343 (1992).

- (15) T.M. Angeleu, and G.S. Was, "Proceedings of the Fifth International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems", p.475 (1992).
- (16) T.M. Angeleu, and G.S. Was, *Metallurgical and Material Transactions A*, 25A, p.1169 (1994).
- (17) T.M. Angeleu, D.J. Paraventi, and G.S. Was, *Corrosion*, 51, p.837 (1995).
- (18) Y. Yi, G.S. Was, J. Cookson, J.S. Fish, S.A. Attanasio, H.T. Krasodowski, and W.W. Wilkening, "Proceedings of the Ninth International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems", p.269 (1999).
- (19) B. Capell, L. Fournier, and G.S. Was, "Proceedings of the Tenth International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems", (2001).
- (20) M.M. Hall, jr., "Thermally Activated Dislocation Creep Model for Primary Water Stress Corrosion Cracking of Ni-Cr-Fe Alloys," *Proceeding of International Symposium on Plant Aging and Life Prediction of Corrodible Structures*, edited T. Shoji and I. Shibata, NACE, pp.107-116 (1997).
- (21) P.M. Scott, M. Le. Calvar, "Proceedings of the 6th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems", (1993)657.
- (22) D.D. Macdonald, *Corrosion*, 48, p.194 (1992).
- (23) M.E. Indig and A.R. McIlree, *Corrosion*, 35, p.288 (1979).
- (24) F.P. Ford and M.J. Povich, *Corrosion*, 35, p.569 (1979).
- (25) M.E. Indig and J.L. Nelson, *Corrosion*, 47, p.202 (1991).
- (26) G. Cragolino, L. Lin and Z. Szklarska-Smialowska, *Corrosion*, 37, p.312 (1981).
- (27) P.L. Andresen, M.T. Angeliu and L.M. Young, *Corrosion 2001*, Paper No. 01228 (2001)
- (28) R.A. Robinson, R.H. Stokes, *Electrolyte Solutions*, p.513, Butterworth (1959)
- (29) R. Mills, *Pure Appl. Chem.*, 11, p.78 (1961)
- (30) S.J. Rothman, L.J. Nowicki, and G.E. Murch, *J. Metal Phys.*, 10, p.383 (1980).
- (31) M. Mizouchi, Y. Yamazaki, Y. Iijima and K. Arioka, *Material Transactions*, 45, p.2945 (2004).
- (32) J.J. Kearns, *J. Nucl. Mater.*, 43, p.330 (1972).
- (33) A. Sawatzky, *J. Nucl. Mater.*, 9, p.364 (1963).
- (34) S. Morozumi, *Trans. Jap. Inst. Met.*, 6, p.3 (1967).
- (35) J.M. Markowitz, *Geneva Conf.*, p.709 (1967).
- (36) J.J. Kearns, *J. Nucl. Mater.*, 22, p.292 (1967).
- (37) W.H. Erickson et al, *J. Nucl. Mater.*, 13, p.254 (1964).
- (38) G.F. Slattery, *J. Inst. Metals*, 95, p.43 (1967).
- (39) K. Arioka, H. Ohta, *Proceedings of a Technical Committee Meeting of Influence of water chemistry on fuel cladding behavior*, Rez, Czech, IAEA-TECDOC-927, p.267 (1997).
- (40) C. Herring, *J. Appl. Phys*, 21, p.437 (1950).
- (41) T. Shoji, T. Yamamoto, K. Watanabe, Z. Lu "Proceedings of the 11th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactor", Gary Was chair, American Nuclear Society, Steevenson, WA (2003).