

## 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

Research on Mechanics and Mechanisms of Stress  
Corrosion Cracking Based upon Mechano-Chemical Oxidation  
Kinetics

庄子 哲雄 (Shoji Tetsuo)

東北大学・大学院工学研究科・教授



**研究の概要** 軽水炉環境下における構造材料の応力腐食割れ現象の根絶を目指し、新たな材料設計の概念、すなわち応力腐食割れ進展メカニズムに立脚した耐応力腐食割れ特性に優れた第3世代オーステナイト系ステンレス鋼並びにニッケル基合金の開発基盤を構築する。き裂の進展は熱力学必然であり、工学はその進展性の制御にある。軽水炉プラントにおける最重要経年損傷モードである応力腐食割れき裂進展の機序の解明に基づいた次世代材料開発のための基盤を構築する。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、鉄基合金及びニッケル基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耐応力腐食割れ進展性に優れたオーステナイト系合金開発の指針を得る。試作開発された材料は、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序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。

**研究分野**：工学

**科研費の分科・細目**：機械工学・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・動機

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、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欠である。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序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、複数試験片を同時に評価可能な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. これまでの成果

#### (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(図1)。

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がこれらの中で最も大きく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、高応力負荷環境下での酸化挙動調査に対する指針を得た。既存Ni基合金への添加を実施するため、添加した際の固溶性や相安定性、加工性の検討に着手した。

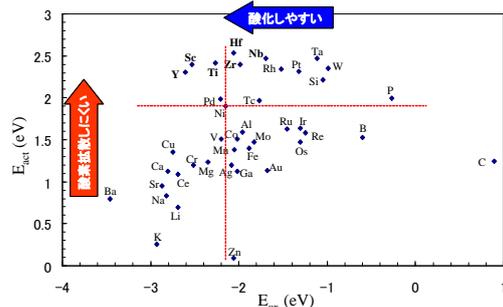


図1 Ni基における添加元素のエネルギー差

## (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について304Lステンレス鋼材料を試作した。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が可能となった。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るため、局所領域での元素分布の計測により酸化局在化過程解明を進める。また、Y,Ce添加により内層皮膜成長の抑制効果が見られ、界面近傍での添加元素の挙動と応力加速酸化抑制法検討のための指針を得た。

## (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

粒界偏析の極端な場合として、高Si条件を対象とし、Cr,Ni濃度をパラメータとして評価を実施した。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を得た。

変形活性表面上に形成される酸化皮膜について、高温水中でのラマン分光分析を実施した。スペクトルの変化は主として濃度の増加に起因すると考えられ、304Lステンレス鋼の変形活性表面においては、通常の自然表面に形成されるNiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>に加え、α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>やFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>などのFe主体の酸化物の形成も進行することが分かった。

## (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

添加元素の応力腐食割れ進展特性について、304Lステンレス鋼を元にCeとYについて調査した。その結果、Pの有害性を予測どおり確認し、また低CrにおいてもCeとYの有効性を見出した。また、316L

ステンレス鋼にCeとWを添加した場合、進展性の抑制効果はCeの方が大きいことが分かった。

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κ<sub>a</sub>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。

## 5. これまでの進捗状況と今後の計画

19年度以降はこれまでの2年間の成果を総合し、第3世代オーステナイト系合金として応力腐食割れ進展抵抗性に優れた合金を提案するための確信試験に重点をおく。そのための実験に加え、酸化に対して特異性を示している粒界の影響や局所的なひずみの影響について量子化学分子動力学による評価を継続する。

計算化学を用いた検討については、Fe基ならびにNi基母材における置換元素の酸化に対する効果を完全格子を対象とした場合のみでなく、粒界やひずみの影響も含めた検討を継続して実施する。また、2種類程度のNi基モデル合金を試作する。

Ni合金の円周切り欠き付き丸棒試験片による多軸応力下における高温水中酸化試験と酸化特性に及ぼす添加元素の影響評価と酸化則の応力依存性と活性化エネルギーを計測する。

特に酸化皮膜/母材界面での酸化挙動に着目し、微小領域での酸化形態を調査していく。応力腐食割れのモードを粒界割れとした場合、粒界での現象、すなわち偏析や選択酸化などの影響も考慮する。得られた結果について、量子化学分子動力学による粒界酸化の特異性を評価し、抑制可能性の調査研究を推進する。

## 6. これまでの発表論文等

(研究代表者は太字, 研究分担者には下線)

1. Quantum Chemical Molecular Dynamics study of stress corrosion cracking behaviour for fcc Fe and Fe-Cr surfaces, N. K. Das, K. Suzuki, Y. Takeda, K. Ogawa and **T. Shoji**, Corrosion Science, 査読有, (In press)
2. Transient and steady state crack growth kinetics for stress corrosion cracking of a cold worked 316L stainless steel in oxygenated pure water at different temperatures, Zhanpeng Lu, **Tetsuo Shoji**, Yoichi Takeda, Yuzuru Ito, Akira Kai, Seiya Yamazaki, Corrosion Science, 査読有, Vol. 50, Issue 2, pp.561-575(2008)
3. Effects of Loading Mode and Temperature on Stress Corrosion Crack Growth Rates of a Cold Worked 316L Stainless Steel in Oxygenated Pure Water at a Low K, Zhanpeng Lu, **Tetsuo Shoji**, Yoichi Takeda, Akira Kai, Yuzuru Ito, Corrosion, 査読有, Vol.63, No.11, pp.1021-1032(2007)
4. Role of Work-Hardened Surface Layer in Initiation of Environmentally Assisted Cracking in High-Temperature Water, S. Wang, Takeda, K. Sakaguchi, **T. Shoji**, Corrosion, 査読有, Vol. 62, No. 8, pp.651-656(2006)
5. An ATEM study of oxidation behavior of SCC crack tips in 304L stainless steel in high temperature oxygenated water, Y.H. Lu, Q.J. Peng, T. Sato and **T. Shoji**, Journal of Nuclear Materials, 査読有, Vol.347, pp.52-68(2005)

ホームページ等

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