

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 24 日現在

機関番号：17701

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24656418

研究課題名(和文)高温高压水中での水素連続チャージ技術の開発と水素誘起加速酸化機構の解明

研究課題名(英文)Clarification of Mechanism of Hydrogen Accelerated Oxidation and Development of Hydrogen Charging Technique in High Temperature and High Pressurized Water

研究代表者

駒崎 慎一 (Komazaki, Shin-ichi)

鹿児島大学・理工学研究科・教授

研究者番号：70315646

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円、(間接経費) 930,000円

研究成果の概要(和文)：本研究課題では、BWR模擬環境中での低炭素オーステナイト系ステンレス鋼の水素誘起加速酸化(HAO)のメカニズムを明らかにすることを目的とした。その結果、鋼中への水素添加によって、内層酸化皮膜中のCr濃度が減少し、空孔濃度が増加することを改めて確認した。加えて、BWR模擬環境中にてスモールパンチ試験を行ったところ、水素添加材のみで応力腐食割れ(SCC)が発生し、またき裂先端で酸化が加速されていたため、SCC初期き裂発生には水素による加速酸化が大きく影響することがはじめて明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this study was the clarification of hydrogen accelerated oxidation (HAO) mechanism of low carbon austenitic stainless steel in simulated BWR environment and development of hydrogen charging technique in high temperature and high pressurized water. The experimental results have confirmed that by charging hydrogen into the steel, the Cr concentration decreases and the vacancy concentration increases in the inner layer oxide film. Additionally, the small punch test in the simulated BWR environment revealed that the stress corrosion cracking (SCC) was observed in the hydrogen charged steel and the oxidation of crack tip was accelerated. This result suggests that the initiation of SCC may be strongly influenced by the HAO.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学 構造・機能材料

キーワード：低炭素オーステナイト系ステンレス鋼 酸化 水素 水素誘起加速酸化 高温高压水中 酸化皮膜 空孔濃度 スモールパンチ試験

1. 研究開始当初の背景

原子力発電プラントの応力腐食割れ(SCC)においては寿命消費の大半を占めるのが初期き裂の発生であり、高経年化対策の観点よりそのメカニズムの解明が急務となっている。原子力発電プラントにおいては、表面の切削傷や研磨傷などの幾何学的損傷部位に局所酸化が生じ、それが初期き裂発生につながる事が報告されている。加えて、き裂進展モデルにおいても局所酸化モデルが大きく支持されている。従って、SCC 初期き裂発生・進展メカニズムを解明する上で、実機供用中の局所酸化挙動についての知見を拡充することが非常に重要である。

このような中、研究代表者らは、低炭素オーステナイト系ステンレス鋼 SUSF316L の軽水炉模擬環境中での局所酸化特性に及ぼす水素の影響を調査してきた。その結果、予め鋼中にチャージした水素によって酸化が加速されることを明らかにした(図1)。研究代表者らはこの現象を“水素誘起加速酸化(HAO: Hydrogen Accelerated Oxidation)”と命名した。しかし、残念ながら、現時点では水素をチャージした試料をオートクレーブ内に装着しその後昇温昇圧しているため、昇温中に多くの水素が鋼外に逃散してしまい、酸化に及ぼす水素の影響を定量的に議論することが困難な状況にある。そこで、本研究課題では、高温高压水中に暴露したミニチュアチューブ試験片に対して水素を連続的に陰極チャージする新しい試験技術を開発するとともに、HAO のメカニズムを理解し SCC 初期き裂発生・進展メカニズム解明に資することを目的とした。

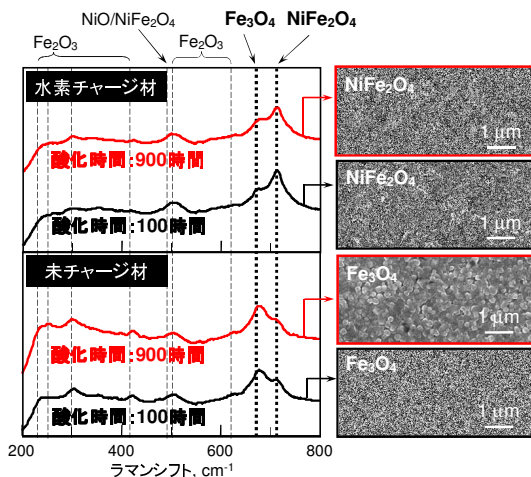


図1 軽水炉模擬環境中(288°C, 9MPa)の酸化試験結果:水素添加により酸化が加速された。

2. 研究の目的

- (1) 高温高压水中サンプルへの水素連続チャージ技術の開発: 高温高压水中のミニチュアチューブ試験片に対して連続的に水素チャージできる技術を開発する。
- (2) 軽水炉模擬環境中酸化試験データの蓄積: SUSF316L の酸化速度に及ぼす水素フラ

ックス, 環境因子, 試験片表面状態などの影響を系統的に調査し, 酸化試験データを蓄積する。

(3) 金属/酸化物反応拡散界面のナノ構造解析: HAO のメカニズム解明のため, TEM 観察, グロー放電発光分光分析 (GD-OES), インピーダンス測定などを駆使して, 金属/酸化物反応拡散界面近傍の構造をナノレベルで明らかにする。

3. 研究の方法

(1) 高温高压水中サンプルへの水素連続チャージ技術の開発:

① 高温高压水中酸化試験装置の設計・試作

複数のミニチュアチューブ試験片がセット可能で容量が 200ml 程度の小さな円筒ルツボ型オートクレーブを設計・試作する(図2)。オートクレーブには, 試験片表面を観察できるようにジルコニア製その場観察用窓を装着する。試験片のシール方法等検討すべき課題はいくつかあるが, 必要条件を具備したオートクレーブの詳細設計については, オートクレーブ製作に長年従事してきた研究協力者(企業技術者・東伸工業株式会社)と協議しながら解決する。なお, 開発したオートクレーブは現有の高温高压水循環装置(水ループ)につなぎ, ループについては既設オートクレーブと併用することにする。本試験技術の開発でもっとも鍵となるのがミニチュアチューブ試験片の形状である。一端をオートクレーブ内に挿入しても大きく変形しないよう“外径”, “管厚”, “挿入深さ”を算出することになるが, 安全性等の観点よりいずれの値も可能な限り小さくしたい。現時点では, 外径 10mm, 管厚 1.0mm, 挿入深さ 5mm 程度の形状を想定している。また, 溶接で蓋をする予定なので, 溶接部より水がリークしないよう注意する必要がある。

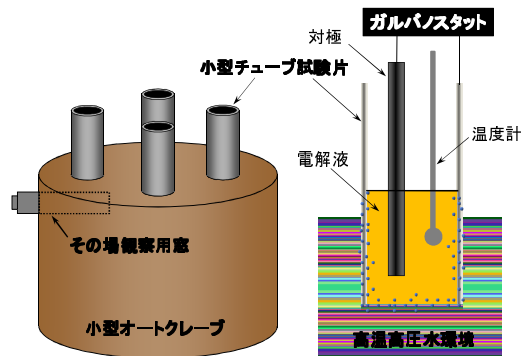


図2 試作予定のオートクレーブの模式図

② 陰極チャージ方法の最適化

ミニチュアチューブ試験片に長時間効率的に水素をチャージできる条件を検討する。現時点では, 電解液として硫酸水素カリウムや硫酸水素ナトリウムなどの熔融塩を想定しており, ホットプレートを用いた予備実験によって長時間安定して水素を供給できる

ことを確認している．最適な電解液の選定に加え，対極や温度計の挿入・固定方法についても検討する．

(2) SUSF316L の軽水炉模擬環境中酸化試験データの蓄積：

低炭素オーステナイト系ステンレス鋼 SUSF316L の軽水炉模擬環境中での酸化試験のデータを蓄積する．試験にあたっては，“水素フラックス”すなわち“陰極チャージ時の電流密度”や“暴露時間”のみならず，“圧力”，“温度”，“溶存酸素濃度”，“溶存水素濃度”，“pH”などの環境因子の影響についても系統的に調査する．また，SCC 初き裂は切削等に起因した加工変質層で発生しやすいことから，冷間圧延に供したサンプル，あるいは表面仕上げを種々変えたサンプル（#600 仕上げ～コロイダルシリカによる鏡面仕上げ）を用いた酸化試験も併せて実施する．なお，酸化試験にあたっては，修士課程 2 年生（2 名）にも協力して頂く．

(3) 金属/酸化物反応拡散界面のナノ構造解析：

酸化試験データを拡充するとともに，下記のとおり反応拡散界面の構造解析に着手する．外層および内層の酸化皮膜厚さは，FIB 加工した試料の FE-TEM 観察やエリプソメトリーより求める．もっとも重要な金属/酸化物反応拡散界面近傍の構造については，レーザーラマン分光や X 線回折，TEM-EDS，マイクロ組織 3D 定量解析，オージェ電子分光，グロー放電発光分光分析（GD-OES）などの最新の分析技術を駆使して詳細に解析する．特に，結晶粒界近傍については注意して観察する．前述したように，現時点では，内層皮膜中での“Cr 濃度の低下”や“空孔濃度の増加”が HAO メカニズムと密接に関係していると考えているため，酸化皮膜の“インピーダンス”や“接触抵抗”も測定する．しかし，これらの物性値を測定するための試験装置は学内にないため，他機関（例えば，インピーダンス：北海道大学，接触抵抗：東北大学）の協力が不可欠となる．最後には，得られたすべてのデータを勘案し，HAO メカニズムを提案する．なお，FE-TEM 観察やマイクロ組織 3D 定量解析は，同技術に関して造詣が深く優れた研究業績を残している鹿児島大学大学院理工学研究科・足立（研究分担者）が中心となって行う．

4. 研究成果

(1) 高温高圧水中サンプルへの水素連続チャージ技術の開発：

複数のミニチュアチューブ試験片がセット可能な円筒ツボ型オートクレーブの設計・試作を進めていたが，装置開発に必要な最終的なコストが想定を大幅に超えてしまったため，本課題における装置開発は残念ながら断念することとした．しかし，陰極チャージ方法に関する検討は引き続き実施し，硫酸水素カリウムや硫酸水素ナトリウムなど

の熔融塩を用いることによって高温環境中にて長時間安定に水素をチャージできることを改めて確認した．なお，水素連続チャージ技術の開発について，現在も引き続き検討を行っている．

(2) SUSF316L の軽水炉模擬環境中酸化試験データの蓄積：

室温で種々の条件にて水素チャージを行ったサンプルを用いて軽水炉模擬環境中での酸化試験を実施し，水素誘起加速酸化データを蓄積した．その結果，多少ばらつきはあるものの，水素添加により外層の酸化物粒子サイズが増加し，水素添加量の増加に伴い酸化速度定数も単調に増えることを実験的に明らかにした（図 3）．また，外層酸化皮膜については，水素未添加材では Fe_3O_4 が主であるのに対し，水素添加材では NiFe_2O_4 が主であり生成される酸化物種が水素添加によって変化することがわかった．さらには，XPS 分析および薄膜の TEM 観察を実施して，鋼中への水素添加に伴い内層酸化皮膜中の Cr 濃度が減少することを改めて確認することができた（図 4，図 5）．

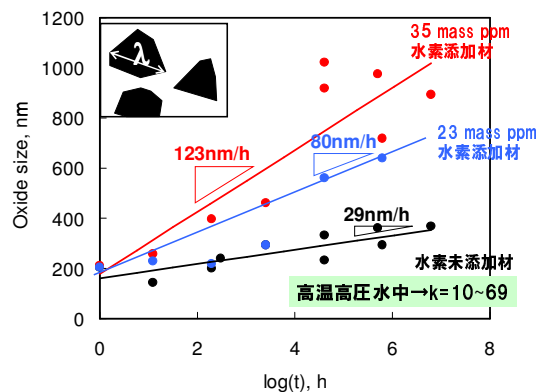


図 3 軽水炉模擬環境中での酸化速度定数に及ぼす水素添加量の影響：水素添加量の増加に伴い酸化速度定数（直線の傾き）が増加している．

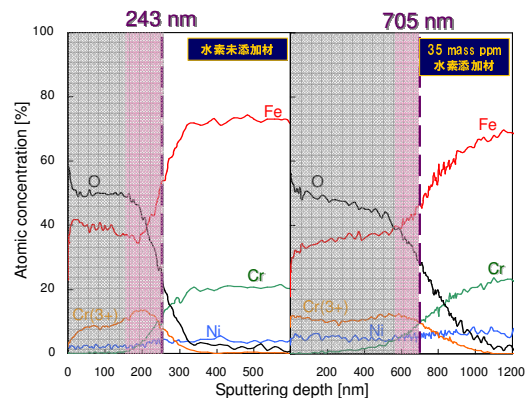


図 4 試料表面からの深さ方向への元素濃度プロファイル（XPS 測定結果）：水素添加材の内層酸化皮膜中の Cr 濃度が無添加材に比べ減少している．

(3) 金属/酸化物反応拡散界面のナノ構造解析：

HAO のメカニズムについて検討するために、電気化学インピーダンス測定を実施し、水素添加に伴う空孔濃度の変化について調査した。その結果、水素添加によって内層酸化皮膜中の空孔濃度が増加することを実験的に明らかにした(図6)。さらには、内層酸化皮膜中の空孔濃度と Cr 濃度に基づき酸化速度定数を算出する式を新たに提案することができた(図7)。得られた結果は、空孔濃度増加と Cr 濃度低下によって内層皮膜中の金属イオン透過量が増し、結果的に溶出イオン量が増加(酸化が加速)することを意味していた。なお、水素添加によって空孔濃度が増加し Cr 濃度が低下するメカニズムの詳細については今後の課題である。

水素添加材および水素未添加材を用いて軽水炉模擬環境中にてスモールパンチ応力腐食割れ (SP-SCC) 試験を行ったところ、水素添加材のみで応力腐食割れ (SCC) が発生した(図8)。また、割れの起点を詳細に観察したところ、き裂先端で酸化が加速されているのが観察された。この結果は、SCC 初期き裂発生には水素による加速酸化が大きく影響していることを示唆していた。

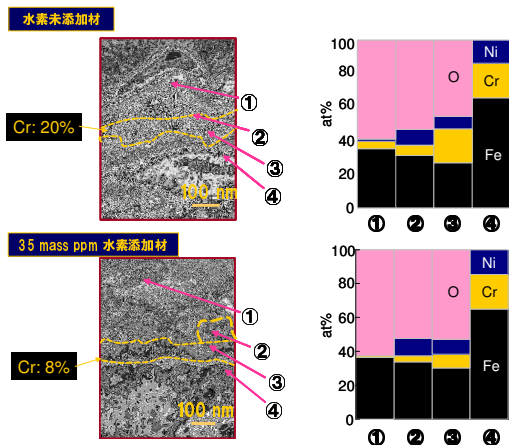


図5 酸化皮膜のTEM観察結果:水素添加材の内層酸化皮膜中の Cr 濃度が無添加材に比べ減少している。

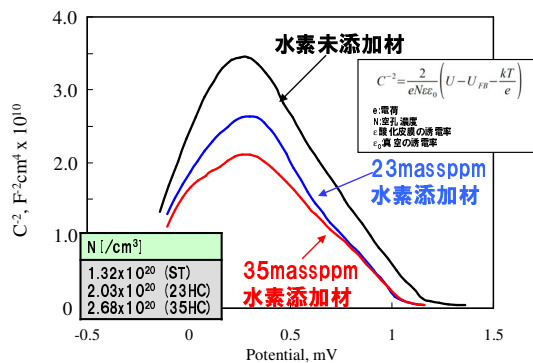


図6 水素添加に伴う Mott-Schottkey プロットの変化: 図の結果は水素添加に伴う空孔濃度の増加を意味している。

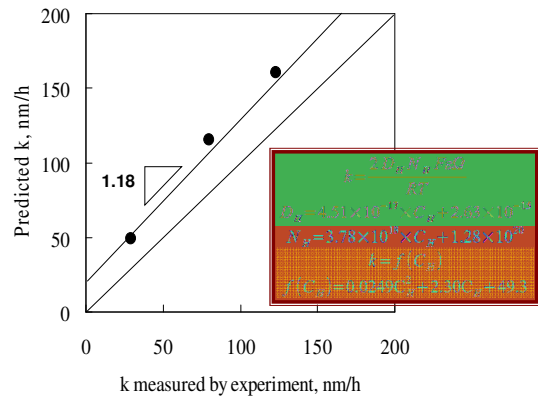


図7 実験で得られた酸化速度定数と予測した酸化速度定数の関係:得られた結果は、鋼中水素濃度により酸化速度を予測できることを示唆している。

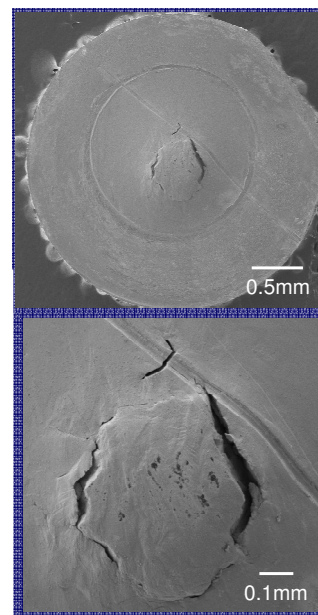


図8 水素を添加した冷間圧延材において観察された応力腐食割れ:水素未添加材では割れは観察されなかった。

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1件)

- ① M. Nakajima, S. Komazaki and T. Shoji, "Influence of Hydrogen in Steel on Oxidation Behavior of Low Carbon Austenitic Stainless Steel in High Temperature Water", E-Journal of Advanced Maintenance, 査読有, Vol. 5, No. 3, 2013, pp. 175-184.

[学会発表] (計0件)

[図書] (計0件)

[産業財産権]

- 出願状況（計0件）
- 取得状況（計0件）

〔その他〕
ホームページ等
なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

駒崎慎一 (KOMAZAKI, Shin-ichi)
鹿児島大学・大学院理工学研究科・教授
研究者番号：70315646

(2) 研究分担者

足立吉隆 (ADACHI, Yoshitaka)
鹿児島大学・大学院理工学研究科・教授
研究者番号：90370311

(3) 連携研究者

なし