

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2008～2009

課題番号：20760060

研究課題名（和文） 高温水中多層皮膜の選択的その場計測に基づく

固液流動界面反応場の同定

研究課題名（英文） Identification of reactions at solid / solution interface based on selective in-situ measurement of multilayer film in high temperature water

研究代表者

竹田 陽一（TAKEDA YOICHI）

東北大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：40374970

研究成果の概要（和文）：

発電用軽水炉プラント模擬環境中において形成される多層皮膜について、各界面における内物質移動挙動に着目した特性づけを行うことにより、軽水炉発電プラントにて経年劣化現象の代表である応力腐食割れ機構の解明を推進する。酸化局在化が割れに影響を及ぼすことが示唆されたため、別途応力下酸化試験を実施し、界面の平坦度や局所的な酸化の侵入傾向の経時的変化を評価した。割れ感受性との比較より、それらの経時的傾向に加え、内層皮膜厚さとの関係を考慮する必要性が指摘された。このことは、皮膜厚さにも支配される皮膜内物質移動と界面反応の相互関係が割れに本質的であることを指摘しており、本研究にて提案しているその場計測による皮膜内ならびに界面での物質移動挙動の重要性が確認できた。

研究成果の概要（英文）：

In order to understand stress corrosion mechanism, multi layer oxide film which forming in simulated nuclear power plant operational environment was characterized based on its interfacial mass transport. Since localization of oxidation has been suggested to influence cracking behavior, oxidation tests under high stress condition was performed. Through the measurement of morphology of oxide / steel interface, flatness, localized oxidation penetration and these time dependence were evaluated. Comparison was made with cracking sensitivities of the steels and suggested that inner layer oxide film thickness was one of the important parameter in addition to the time dependence. These results propose that transport and interfacial reaction behavior in/at the oxide film which is also controlled by oxide film thickness is essential for the cracking behavior.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,600,000	480,000	2,080,000
2009年度	1,700,000	510,000	2,210,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：機械工学

科研費の分科・細目：機械材料・材料力学

キーワード：応力腐食割れ、電気化学、酸化、軽水炉

1. 研究開始当初の背景

応力腐食割れ事象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説明が期待されている。沸騰水型原子力発電設備における応力腐食割れのモデルとして、すべり酸化モデルがあげられる。このモデルでは、き裂先端部の酸化皮膜がひずみにより破壊あるいは劣化し、その後の酸化によりき裂が進展する。最近の理論モデルによれば、き裂先端における酸化反応がき裂進展に本質的であることが指摘されており、それら多層皮膜について各界面における内物質移動挙動に着目した酸化皮膜の電気化学的特性づけを行うことにより、応力腐食割れ機構が解明されることが期待できる。

2. 研究の目的

同プラント環境下での割れ現象を表面酸化皮膜の劣化を起点とする界面現象としてとらえ、その素過程を界面反応過程の選択的評価手法の開発と評価により、本質的な材料表面劣化メカニズムを解明する。軽水炉の高経年化が進むなか、表面に着目した健全性劣化手法の開発を目指し、劣化モードおよび余寿命予測の基礎とする。

3. 研究の方法

高温水中で形成される多層皮膜内での拡散挙動の評価のため、応力負荷が可能な平板試験片を対象に、その表面での電気化学インピーダンス計測を高温高圧水中にて実施する。従来の方法では超純水由来の高溶液抵抗率のため、正確な皮膜の評価が困難であるが、接触電気抵抗法に付属の位置決め機構により、対極-試験片間の距離を計測中、数 μm 程度に保持することで可能とする。

これまでの研究により、酸素富化環境では、ひずみ付加により酸化状態にあるクロム量の分布状態が変化することが分かっており、クロム量の电位依存性に着目した評価を進める。

また、皮膜直下の合金側で加速酸化が生じている可能性が示唆されているが、界面近傍の酸化形態を調査することにより、合金側影響因子のみでなく、皮膜側での物質移動に基づく加速酸化メカニズムを調査する。

4. 研究成果

(1) 酸化皮膜の電気化学的特性の評価

高温水中での接触電気抵抗ならびに電気

化学インピーダンスの連続計測のため、新たに選択電極の構造を検討した。選択電極は電極内に同軸の二つの導電体(高温水中で酸化しない貴金属)が絶縁体を介して配置されており、試験片-内導電体-外導電体に対し周波数応答アナライザおよびポテンシヨスタットの接続法を変更することにより、多層構造皮膜の選択的計測を狙っている。

供試材を 316L ステンレス鋼とし、特に電位依存性に着目するため、純水環境下にて溶存酸素ならびに溶存水素を調整した環境での評価を実施した。試験片表面との距離、電極印可電圧、積分時間等の計測条件を最適化し、インピーダンス軌跡が再現性を得られる条件を決定した。また、試験片の幅の異なる二つの位置を交互に計測することにより、応力の影響を評価する。

図 1 に電気化学インピーダンス計測時の試験片と電極間距離依存性を示す。30 μm から 100 μm の範囲では、インピーダンス軌跡は比較的単純に増加する傾向を示し、距離の増加に伴う溶液抵抗の増加をよく反映していた。しかし 150 μm では、低周波数側(<0.1Hz)での位相が大きいものが得られた。

図 2 に無負荷状態における試験片別位置での計測結果を示す。ゲージ部は応力が負荷される領域であり、グリップ部は試験片幅をゲージ部より十分広くとることにより、負荷は弾性変形内に収まる。計測においては、近接した直径 2mm の電極と試験片表面間での電気化学インピーダンスを得ているが、試験片幅が異なっても、最適な近接距離を設定した条件では、無負荷時に得られるスペクトルが同一であることを示している。このことから、本計測において応力の影響のみを抽出したスペクトルを得ることが可能と考えられた。

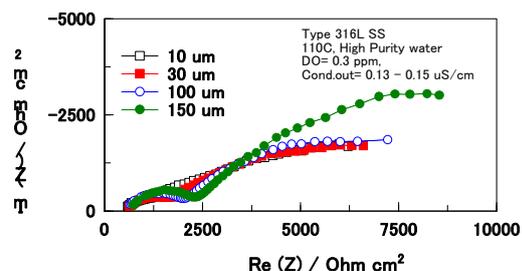


図1 試験片-電極間の距離依存性

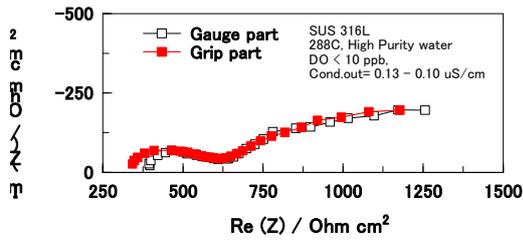


図2 試験片別位置から得られたインピーダンス軌跡の比較

(2) 皮膜接触電気抵抗に及ぼす合金Cr濃度依存性

合金内における耐酸化元素としてのCrの役割を検討するため、NiにCrを14,22,30%それぞれ含む二元系合金を供試材とし、高温水中で形成される皮膜の接触電気抵抗の電位依存性を評価した。電位は環境となる純水中の溶存水素濃度を調整することで設定した。

図3から5に各Cr濃度の合金について接触電気抵抗ならびに溶存水素濃度の時間変化を示す。図3では、試験開始後の高溶存水素濃度領域(=2600ppb \approx 30cc/kgSTP H₂)においては、皮膜抵抗が経時的に緩やかに増加している。図中破線にて示された溶存水素濃度の低下から一時間ほど遅れて皮膜抵抗が増加を始めることが分かる。また、水素濃度が300ppb以降は比較的緩やかに減少するのに対して、むしろ皮膜抵抗はそれ以降に急速に増加している。

皮膜抵抗に関与する因子として、皮膜厚さと酸化物種が考えられている。今回の試験は、酸化時間が短いため皮膜成長によるものでなく、主として形成される酸化物種の変化によるものと考えられる。

Ni-22CrならびにNi-30Cr合金においては、図4ならびに図59に示される通り水素脱気開始後からの皮膜抵抗増加はNi-14Cr合金のそれよりも急である。また、Ni-30Cr合金においては、高溶存水素濃度領域での12時間浸漬後の皮膜抵抗は14Crや22Crと比較して大きく、高溶存水素濃度領域においてもすでに何らかの皮膜が形成されているものと考えられる。

Ni基合金の応力腐食割れについては、その発現領域が環境の電位に強く依存することが報告されており、NiがNiOへ酸化される平衡電位近傍で最も割れ感受性が高いと報告されている。定ひずみにより応力を負荷し、Ni/NiO平衡電位環境へ浸漬した後、試験片表面皮膜をX線光電子分光分析法により深さ方向に分析した結果を図6に示す。

Ni-14Cr合金では酸化皮膜内部でのCr濃

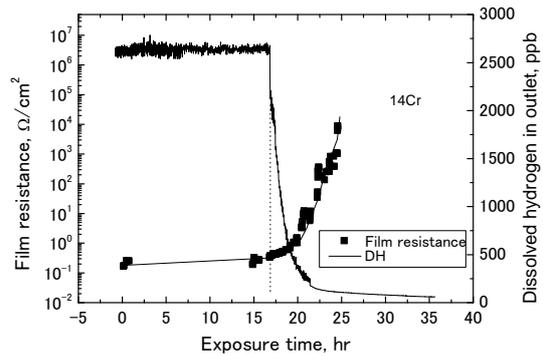


図3 Ni-14Cr合金の288°C純水中における皮膜抵抗の変化

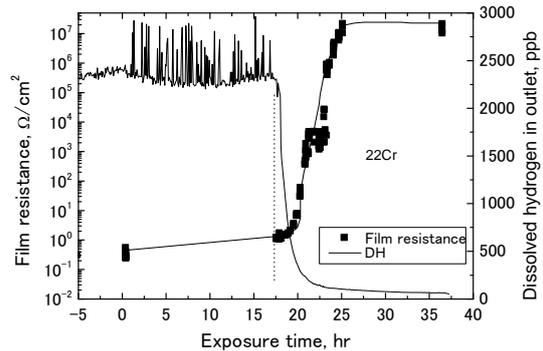


図4 Ni-22Cr合金の288°C純水中における皮膜抵抗の変化

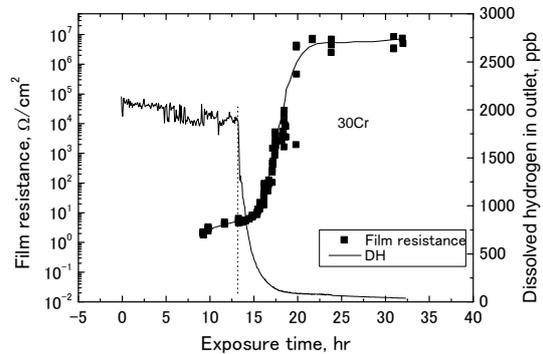


図5 Ni-30Cr合金の288°C純水中における皮膜抵抗の変化

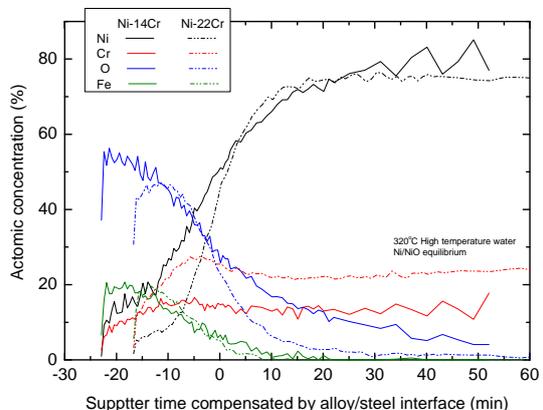


図6 X線光電子分光分析法による皮膜中の元素分布の評価(Ni/NiO平衡電位近傍)

度は母材の濃度と変化が見られないのに対し、Ni-22Cr 合金では、皮膜内部に Cr が富化した層が確認できた。

上記接触電気抵抗計測における環境では、溶存水素濃度が約 340ppb において Ni/NiO の平衡電位となる。この濃度は、接触電気抵抗の増加開始点とおおむね一致しており、皮膜抵抗増加には、この Ni の酸化挙動が関与しているものと考えられる。また、Ni-14Cr では、それ以外の合金と比較して接触電気抵抗の増加が緩慢である。この結果は、皮膜内の Cr 濃化が少ないため、Ni の拡散を容易にし、粗な外層皮膜を形成することに起因すると考えられた。このことは母地 Cr 濃度が内層を通過する元素移動を支配していることになり、内層直下の Cr 濃度や拡散について、今後より考察していく必要がある。

(3) 酸化皮膜／合金界面形態に基づく酸化局在化傾向の評価

先に述べた高い応力腐食割れ感受性を示す Ni/NiO 平衡電位近傍において、Ni-Cr 二元系合金を対象に応力下酸化試験を実施した。応力富化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。

酸化試験後の試験片断面の観察により、酸化皮膜の平均厚さに加え、収束イオンビーム加工による微細断面加工を併用した観察により、形成された酸化皮膜／母材界面近傍を観察し、酸化皮膜／合金界面の位置を一粒径以上の長さで計測した。

酸化皮膜／母材界面位置を得られた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分布を基に局在化酸化部位の総量やそれら部位の鋭さを定義することで、酸化局在化傾向を評価する方法を提案した。結果の一例として図 7 に酸化部内方突出深さを Cr 濃度に対して整理した図を示す。また、特に高応力負荷下では内層酸化皮膜が不均質に形成される酸化局在化傾向が示され、母材での欠陥などとの関連も含めて詳細な観察が必要であることが分かった。

また、316L ステンレス鋼においても同様の評価を実施し、界面形態の経時的な変化を評価した。界面における平坦度や酸化侵入傾向は経時的には、界面が粗くなり、局所的な酸化が進行する。また、加工層を有する条件ではいずれの酸化時間ならびに応力条件においても常に研磨表面よりも粗い傾向を示していた。

一方で、内層皮膜厚さが厚く観察された条件では、物質移動が速く、その結果として厚い皮膜形成に至ったと考えられるが、必ずし

も界面の粗さも増加するものではなかった。

このことは、皮膜厚さにも支配される皮膜内物質移動と界面反応の大小により酸化局在化が決定されることを指摘しており、酸化局在化特性付けによる割れ発生予測のためには本研究にて提案しているその場計測による皮膜内移動挙動の重要性が確認できた。

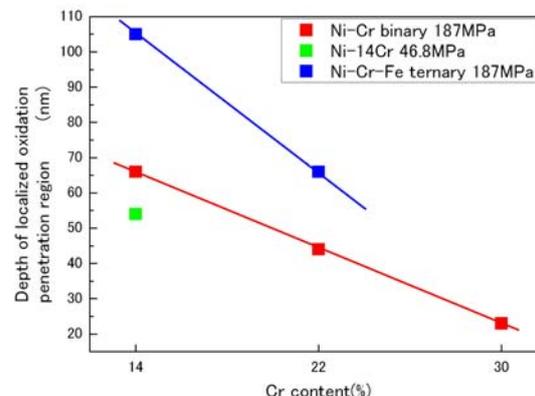


図 7 Cr 含有量と酸化部内方突出深さ

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)

[学会発表] (計 5 件)

1. 佐藤崇之、竹田陽一、渡辺豊、阿部博志、宮崎孝道、庄子哲雄; “高Ni 合金の高温水中 SCC 機構解明と耐SCC 成分設計に関する基礎的研究(2)高温水中SCC 感受性評価”, 日本原子力学会「2009 年秋の大会」, 2009 年 9 月 16-18 日、仙台市
2. Q.J. Peng, Y. Takeda, J. Kuniya, T. Shoji; “Effects of Dissolved Hydrogen on the Electronic Properties of the Oxide Film on Alloy 600 in High Temperature Water”, 14th Intern. Conf. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems, 2009 年 8 月 23-27 日, Virginia, USA
3. 竹田陽一, 佐藤崇之, 庄子哲雄, 大地昭生; “高温水中におけるオーステナイト系合金の高応力下酸化-2 表面硬化層の影響評価”, 日本保全学会第 6 回学術講演会, 2009 年 8 月 3 日-5 日, 札幌市

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・助教
 研究者番号：40374970

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者
()

研究者番号：