

PWR 一次系模擬水中で形成した照射ステンレス鋼の酸化皮膜分析

Analyses of Surface Oxides Formed on Irradiated Stainless Steels in Simulated PWR Primary Water

西岡 弘雅 (Hiromasa Nishioka)*¹ 福谷 耕司 (Koji Fukuya)*¹
 藤井 克彦 (Katsuhiko Fujii)*¹ 橋内 裕寿 (Yuji Kitsunai)*²

要約 IASCC のメカニズム解明の一環として腐食挙動に対する照射の影響を把握する目的で、実機照射ステンレス鋼を PWR 一次系模擬水中で浸漬試験して酸化皮膜形成の照射量依存性を調べた。未照射材と照射材ともに、母材の上に 200nm 以下の薄い酸化膜が形成していた。酸化膜は Cr リッチなスピネル型の内層酸化膜と Fe, Ni リッチな外層酸化膜の 2 層構造で、外層は 2 μ m 程度の NiFe₂O₄ を主体とする粒状酸化物もあった。酸化膜の厚さは未照射材より照射材が若干厚い傾向があり、粒状酸化物についても照射材は未照射材と比較してやや大きく成長する傾向が見られた。照射材の一部に粒界酸化が観察され、照射誘起粒界偏析による材料表面の粒界酸化が粒界割れの起点となり IASCC 発生に関与する可能性が示唆された。

キーワード ステンレス鋼, 中性子照射, 照射誘起応力腐食割れ, 表面酸化皮膜, 粒界酸化

Abstract Effects of neutron dose on oxide film formation of stainless steels irradiated in a commercial nuclear plant were investigated using corrosion tests in simulated PWR primary water for IASCC mechanism clarification. The oxide film of less than 200nm thickness formed on both un-irradiated and irradiated stainless steels. The oxide films consisted of an inner layer of Cr enriched spinel and outer layer of Fe, Ni enriched spinel. There were rough particles of about 2 μ m size on the oxide film. The particles were mainly NiFe₂O₄. The films formed on the irradiated materials were thicker than those of un-irradiated material. The particles in the irradiated materials also seemed to be larger than those in the un-irradiated material. Grain boundary oxidation was found in one of the irradiated materials, suggesting that IASCC cracking may occur at this grain boundary oxidized by irradiated segregation.

Keywords stainless steel, neutron irradiation, IASCC (irradiation assisted stress corrosion cracking), surface oxide film, grain boundary oxidation

1. はじめに

照射誘起応力腐食割れ (irradiation assisted stress corrosion cracking : IASCC) は、高温水中で中性子照射されたステンレス鋼に発生する粒界割れである。この現象は軽水型発電用原子炉の炉内構造物の高経年化に対する重要な技術的問題として認識されている。加圧水型原子炉 (pressurized water reactor : PWR) では IASCC 損傷事例としてバップルフォーマボルトの損傷が知られており、IASCC 発生条件、発生機構や発生寿命について研究が行われている⁽¹⁾⁽²⁾。バップルフォーマボルトは運転期間 60 年を想定すれば約

60dpa の高い中性子照射を受けると想定されており、高い信頼性をもって実機の保全対策を確立するためには高照射領域での IASCC 挙動を十分把握することが重要である⁽³⁾。

IASCC は照射材のマイクロ組織やマイクロ組成、水質環境、負荷応力が関与する複雑な現象であり、高温水とステンレス鋼の腐食反応は影響因子のひとつである。これまで未照射のステンレス鋼の腐食挙動 (表面酸化膜や粒界酸化) については多くの研究がなされているが^{(4)~(16)}、照射の影響についての研究は世界的にも少なく、実機照射材を用いた腐食挙動のデータは見当たらない。中性子照射により材料内に多量の欠陥

* 1 (株)原子力安全システム研究所 技術システム研究所

* 2 日本核燃料開発株式会社

(転位ループやキャビティ、析出物)や粒界組成の偏析(Cr 欠乏, Ni 濃化等)が生じ, 腐食挙動(表面酸化膜性状, 粒界酸化状況)への影響が考えられる。照射材の腐食挙動の把握は, 照射に伴い発生する IASCC メカニズムの理解に不可欠と考えられる。本研究では照射材の腐食挙動を把握することを目的として中性子照射材を PWR 一次系模擬水に浸漬し, 酸化膜を SEM や STEM 等で観察し, 酸化膜の性質と照射量との関係を調べた。

2. 実験方法

2.1 試験材と照射条件

試験材は, PWR で炉内計装用シンプルチューブとして使用された冷間加工ステンレス鋼(SUS316)である。化学成分は重量%で 0.04C, 0.62Si, 1.63Mn, 0.022P, 0.006S, 12.61Ni, 16.94Cr, 2.22Mo である。このチューブは 1038-1177°C で溶体化処理され, 最終冷間引き抜きにより肉厚を 15% 薄くする加工が施されたものである。内径と外径はそれぞれ 5.1mm と 7.6mm である。照射中, チューブの外表面は 1 次冷却材, 内表面は二酸化炭素ガスに曝されている。試験材の照射量(照射速度, 照射温度)は, 3 条件でそれぞれ 3dpa (7.5×10^{-9} dpa/s, 323°C), 22dpa (5.4×10^{-8} dpa/s, 323°C) および 73dpa (1.5×10^{-7} dpa/s, 297°C) である。比較のため未照射材でも試験した。

2.2 浸漬試験

a. 試験片形状

シンプルチューブから 2mm 幅のリング状試験片を切り出し, 照射量毎に 1 個, 合計 4 個の試験片を作製した。試験片の片側の端面(管横断面)を腐食試験対象として機械研磨とバフ研磨により鏡面仕上げした。

b. 試験方法

試験片を水素濃度 30cc/kgH₂O の PWR 一次系模擬水環境(320°C, H₃BO₃: 500ppm/B, LiOH: 2ppm/Li, DO:1ppb 以下)に 1200 時間浸漬した。

浸漬試験後, 光学顕微鏡による外観観察, 走査型電子顕微鏡(scanning electron microscope: SEM)による表面観察, ラマン分光分析による酸化膜分析および走査型透過電子顕微鏡(scanning transmission elec-

tron microscope: STEM)と EDS による酸化膜の断面観察および分析を実施した。

3. 実験結果

(a) 表面酸化皮膜

試験片表面の SEM 像の例を図 1 に示す。表面の酸化皮膜上に粒状の酸化物が観察された。粒状の酸化物の大きさは未照射材では約 0.1 μ m で最大 1 μ m 程度のものも観察された。3dpa 照射材では粒状酸化物はやや粗大化しており, 約 0.5 μ m の中に最大 1~2 μ m のものが観察された。22dpa 照射材では 3dpa 照射材で観察された最大の酸化物と同程度の酸化物が多数観察された。73dpa 材では大きく成長した粒状酸化物が観察されているが, それ以下の大きさの粒状酸化物が全体的に大きくなっている。各試験片で場所による違いはあるが, 定性的には照射材では表面の粒状酸化物が未照射材と比較して大きい傾向であった。

(b) 酸化膜断面観察

各試料の STEM による断面 Z コントラスト像を図 2 に示す。Z コントラスト像は高角度散乱暗視野(HAADF)技術により元素の質量の違いを示したものである。母材表面には濃く見える層状酸化膜があり, その厚さは約 100-200nm であった。照射材の TEM 像では層状酸化膜の上に粒状の酸化物が観察され 2 層構造であった。層状酸化膜と母材の界面は粗かった。層状酸化膜の厚さは未照射材は 60-130nm 程度, 3dpa, 22dpa, 73dpa 照射材はそれぞれ 130-250nm, 100-200nm, 100-230nm 程度で照射材がやや厚い傾向があった。

図 3 に 73dpa 照射材の STEM/EDS の面分析結果を示す。層状酸化膜の母材側では Fe と Ni 強度が低下しているが, Fe は表面側で若干増加しており, Cr は酸化膜に相当する部分で比較的均一であった。酸化膜と母材の界面の母材側で Ni が層状に増加している領域が観察された。

73dpa 照射材の STEM/EDS 点分析の結果を図 4 に示すが, 母材に近い酸化膜は (40-45%)Fe-(30-40%)Cr-(15-25%)Ni で Cr が多く, 表面に近い酸化膜は (65-70%)Fe-(5-15%)Cr-(15-25%)Ni で Cr が少ない組成であった。この 2 層状態の酸化膜構造は未照射材と照射材で差異がなかった。図 5 に酸化膜の STEM/EDS の線分析結果を示す。(a) は粒状酸化物がない箇所から母相側, (b) は粒状酸化物がある箇所から母相側までの線分析結果である。(a)(b)ともに

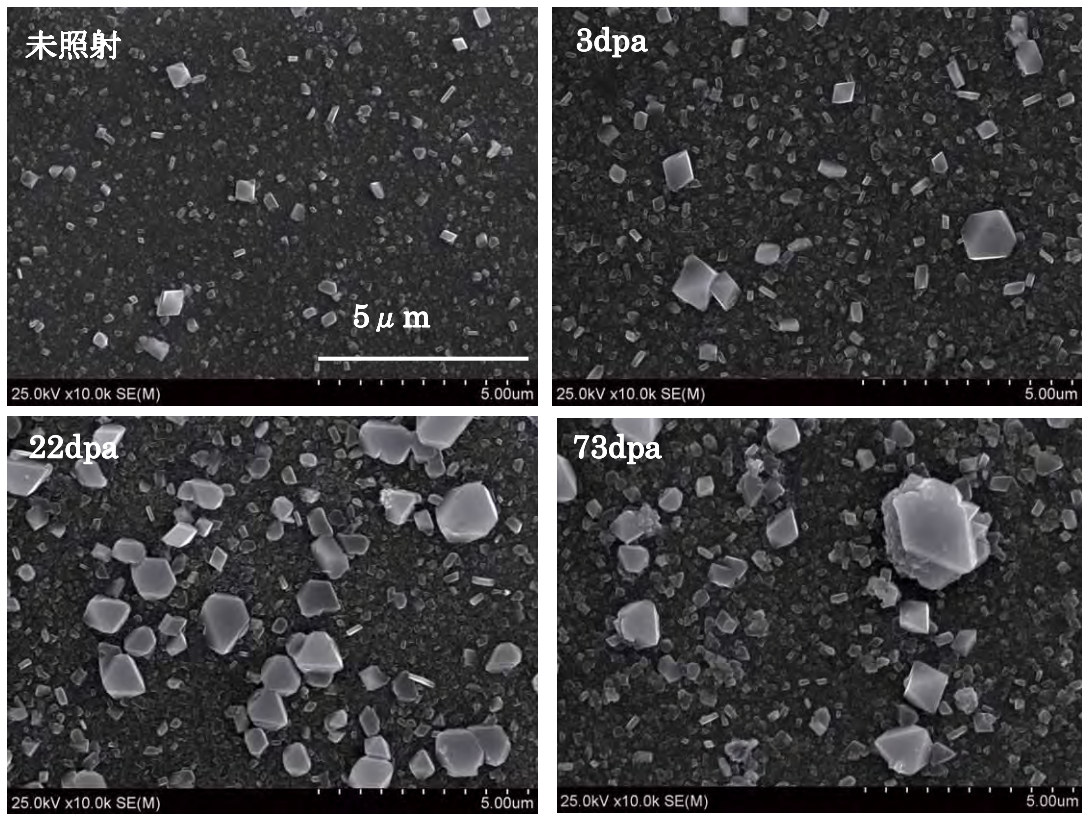


図1 試験片表面 SEM 像

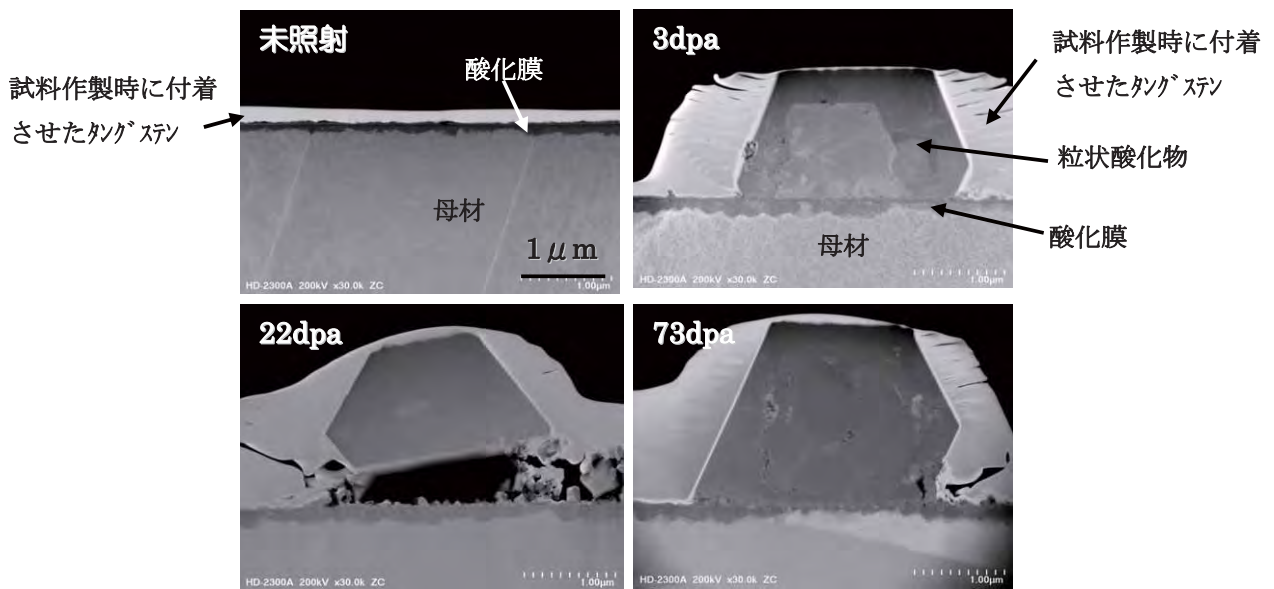


図2 STEM 断面 Z コントラスト像

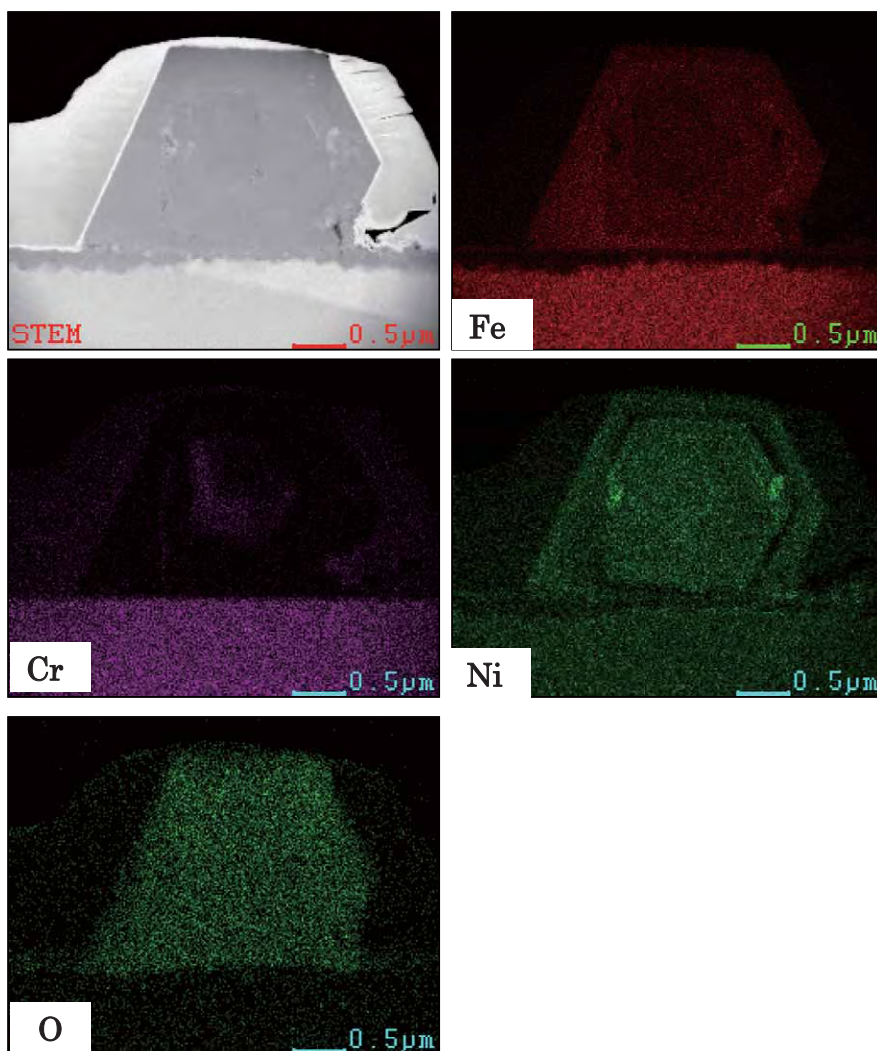


図3 73dpa 照射材の STEM/EDS の面分析

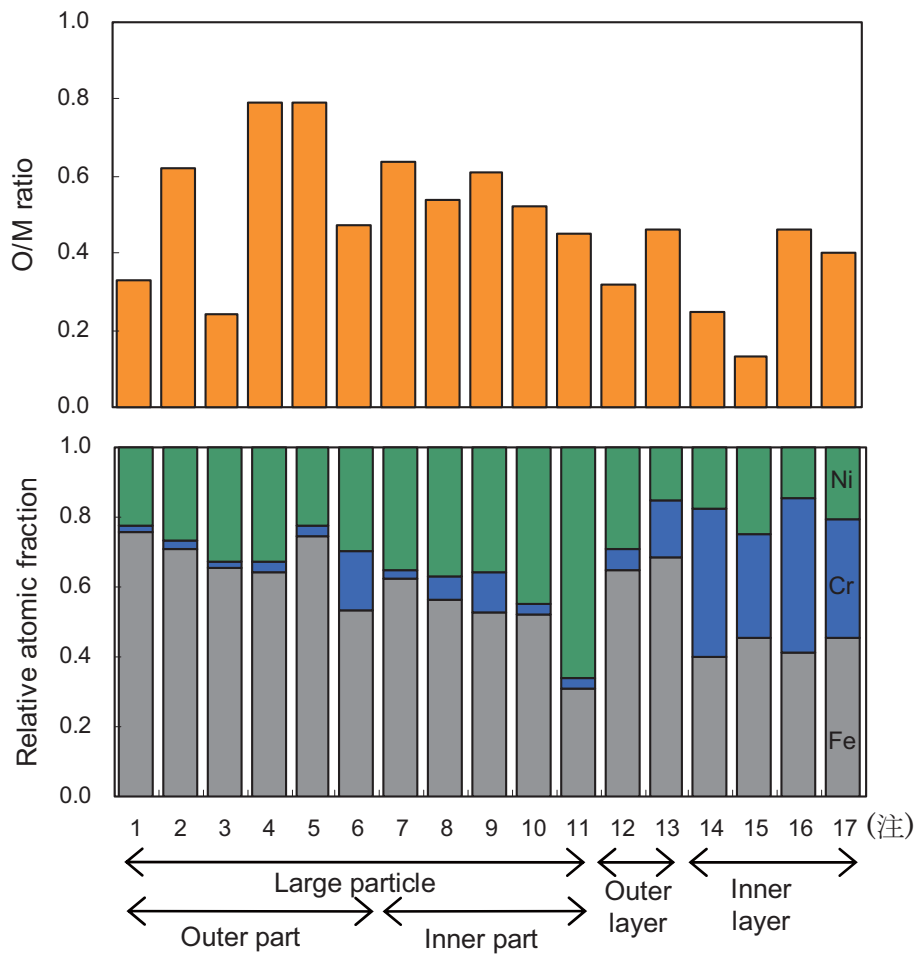
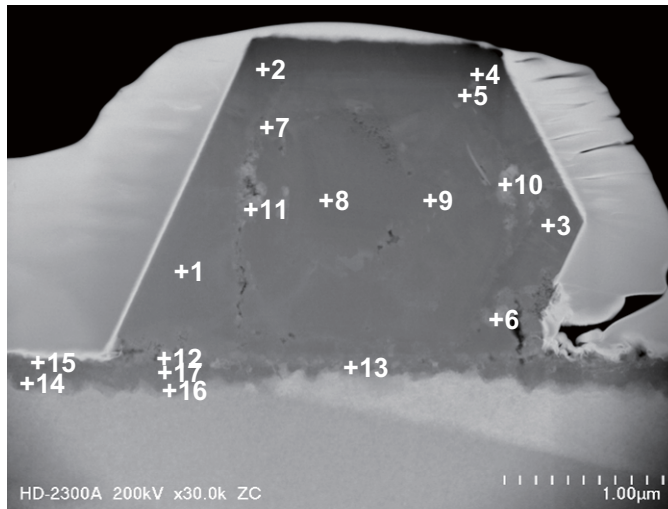
酸化膜の表面に近い A の領域では Cr が少なく Fe が多い。より内側の B の領域は Cr が多く、Fe は A 領域より減少しているが、内側ほど増加傾向にある。C の領域は酸素が減少、Fe が増加しており Ni も母材側ほど高くなり、Fe がほぼ一定となる領域では Ni が母材より高い箇所もある。

照射材で多数観察された表面の粒状酸化物の大きさは約 $2\mu\text{m}$ であった。図 3 に示した 73dpa の粒状酸化物については Ni は外周部で少なく、両端に一部多い部分があった。Fe は Ni と逆の傾向を示した。図 4 の点分析では粒状酸化物は Cr が少なく、Fe、Ni が主体であった。面分析で Ni 強度が強かった箇所に相当する分析点 10、11 では Ni がそれぞれ 43%、64% で高かった。図 6 の STEM 像回折パターン解析では粒状酸化物は NiFe_2O_4 と NiO の混在を示す回折像であっ

た。図 7 に 3dpa と 73dpa 照射材の粒状酸化物のラマン分析結果を示す。3dpa、73dpa 照射材のスペクトルはともに約 690cm^{-1} と約 480cm^{-1} に主ピークを示している。約 690cm^{-1} のピークは NiFe_2O_4 と Fe_3O_4 のピークの間であり、粒状酸化物は NiFe_2O_4 を主成分とし Fe_3O_4 等も混合したスピネル型の酸化物と考えられる。
(c) 粒界酸化

粒界近傍の STEM による断面の Z コントラスト像の例を図 8 に示す。未照射材では内層酸化膜から粒界に沿って酸化がわずかに進行している状況が観察された。22dpa では未照射材より深く粒界に沿った酸化の進行箇所が確認された。

3dpa と 73dpa では粒界に沿った酸化の進行は確認されなかった。図 9 に 22dpa 照射材の STEM/EDS 面分析結果を示すが、粒界に沿った酸化、Ni の増加と Fe の低下が確認された。図 10 に粒界に沿った線



(注) グラフ横軸の数値は分析箇所の番号に対応

図4 73dpa照射材のSTEM/EDS点分析の結果

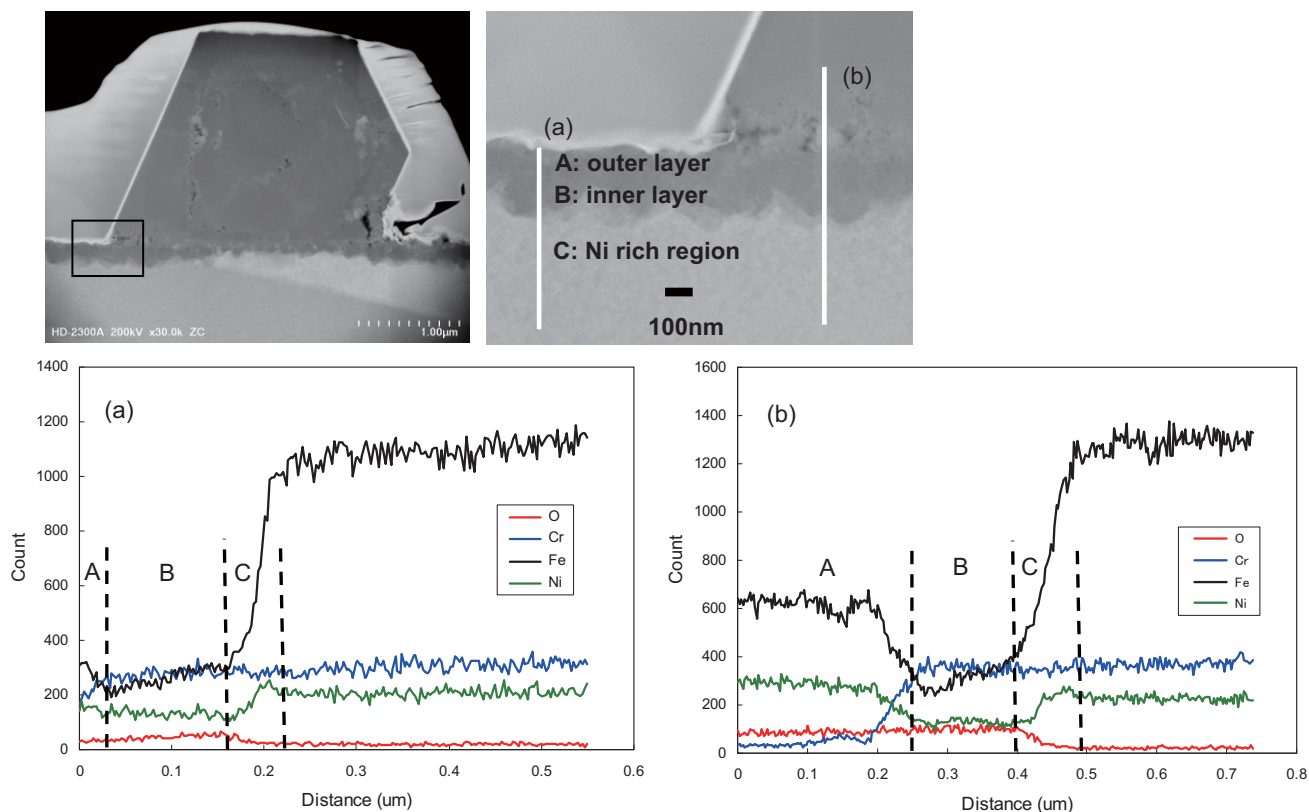


図5 73dpa 照射材の STEM/EDS 線分析の結果

分析結果を示す。図上B点から酸素が低下しており、内層酸化皮膜と母材の境界をB点と仮定すると粒界酸化は酸素のカウントが低下したC点まで約50nm進行している。C点から先約200nmはNiが高い領域があり、酸化の前段階と推定される。

4. 考察

酸化皮膜構造は基本的に未照射材と照射材で同じで、母材の上に約200nm以下の薄い2層構造の酸化膜があり、内層酸化膜はCrが多く、外層酸化膜はCrが少なくFeとNiが多かった。外層には酸化膜の上に最大約2 μ mの粒状酸化物が観察され、 NiFe_2O_4 を主成分とし Fe_3O_4 等が混合したスピネル型の酸化物であった。これはPWR一次系模擬水環境での未照射ステンレス鋼の酸化皮膜が Fe_3O_4 と NiFe_2O_4 の中間的組成の酸化物からなる鉄主体の外層と FeCr_2O_4 を主体とした内層により構成されるとする文献データと整合する⁽¹⁷⁾。酸化過程の模式図を図11に示す。Feイオンが溶解し、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ となるが、それが過剰になると図12(a)に示すようにSchikorr反応によりマグネタイト

Fe_3O_4 として析出する。Fe-Cr-Ni系の合金ではNiも溶解し、図12(b)に示すように Fe_2NiO_4 スピネルとして析出することで外層酸化膜や粒状酸化物が形成されたと考えられる。本研究で観察された粒状酸化物中のNiOは図12(b)に示すように標準的なPWR一次系模擬水環境より高pH、低電位で析出する傾向がある。試験中、温度や水質は一定制御されているが、試験装置開放のため一回停止しておりその影響等によりNiOが生成した可能性も考えられる。内層酸化膜はCrが多く図12(c)より FeCr_2O_4 のスピネル型酸化物を形成していると考えられる。Fe-Cr-Niスピネル型酸化物中でCrの拡散係数はFeやNiと比較して小さいためFeやNiと比べて水中へ拡散する量が少なく酸化膜内に留まっているためCrが相対的に多いと考えられる。オーステナイト相では逆にCrの拡散係数がFeやNiに比べて大きく、母相から酸化膜へのCrの移動が大きいため元素の再配分により母材と酸化膜の界面で母材側にNiリッチ領域が形成されたものと考えられる。

照射による影響としては未照射材と照射材で母材と

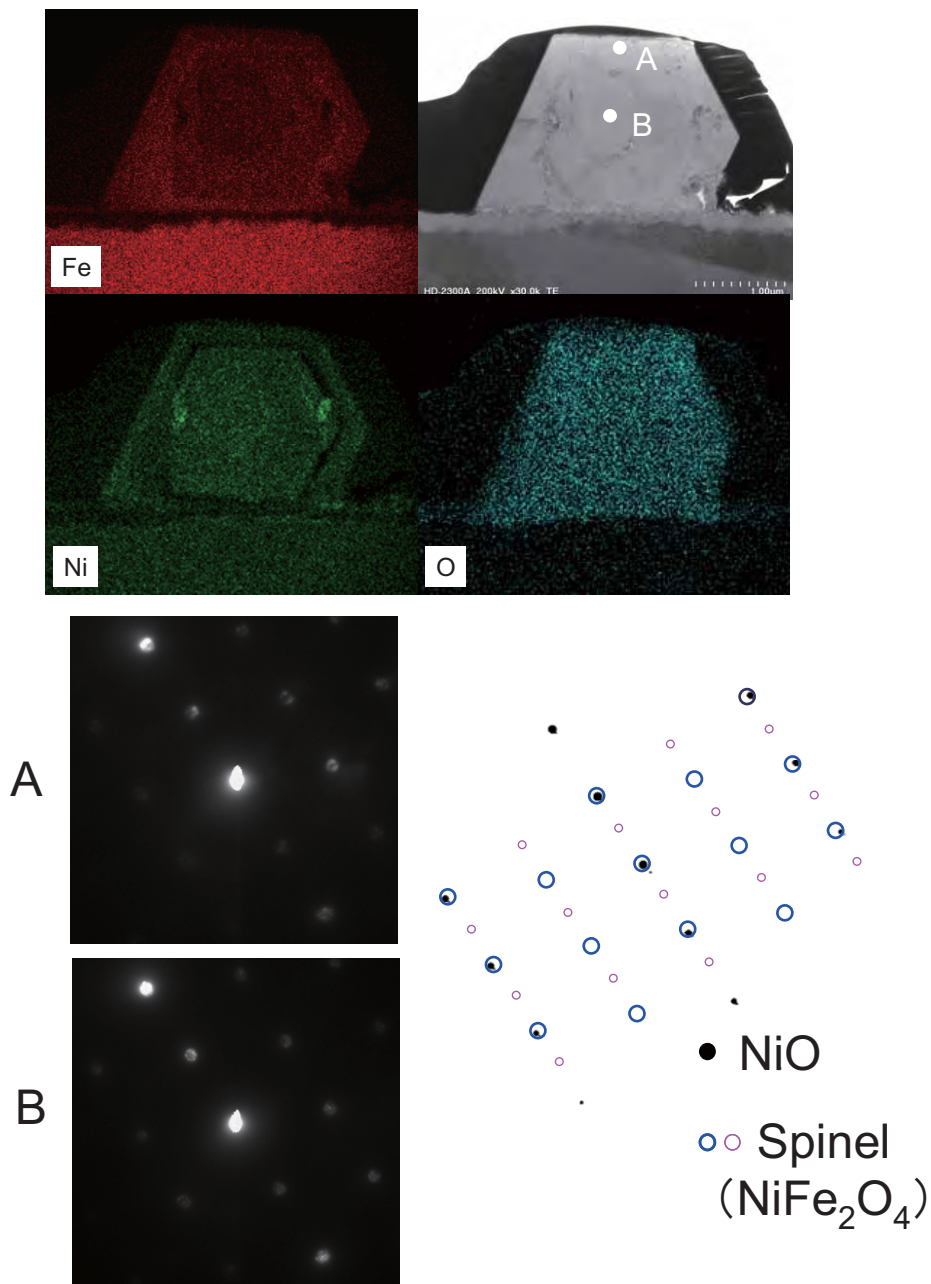
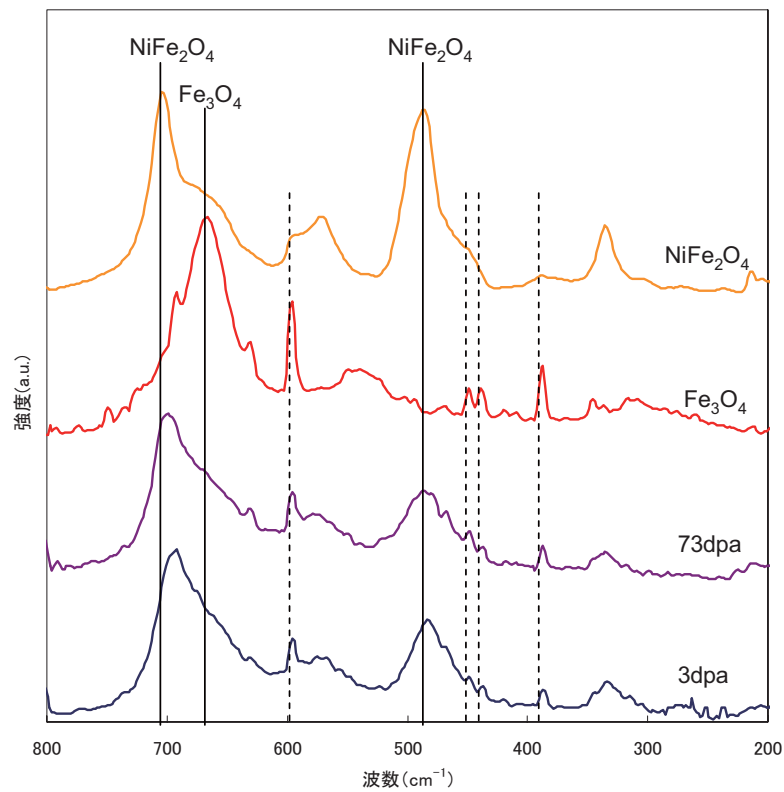


図6 73dpa 照射材の粒状酸化物の回折パターン

接する均一な酸化膜の厚さが未照射材より照射材が若干厚い傾向があり、粒状酸化物についても照射材は未照射材と比較して大きく成長する傾向があった。そのメカニズムとして以下が考えられる。冷間加工された未照射ステンレス鋼内には転位のタングルが観察されるが、照射により転位のタングルは消滅し、それを上回る転位ループが形成される。この照射欠陥が酸化過程における酸素や金属原子の拡散を助長することで酸化を促進している可能性が考えられる。また、研磨した材料表面には転位ループ等の照射欠陥が多数存在

し、高温水中へのFeイオンの溶出を加速させる可能性も考えられる。

他の照射による材料影響として粒界偏析がある。粒界でCr欠乏、Ni濃化が誘起されることにより粒界の耐食性が劣化することがIASCCの一因と考えられている。Ni基合金では粒界割れに先立ち粒界が酸化されるが、未照射のステンレス鋼では粒界酸化はほとんど生じないことが報告されている⁽¹⁸⁾。本腐食試験では未照射材の粒界に沿って内層酸化物が厚くなる箇所



(注) 点線で示した波数約 600cm^{-1} 、約 450cm^{-1} および約 380cm^{-1} に見られるピークは、本来 Fe_3O_4 にはないものであり装置特有の何らかのノイズと判定し、評価からは除外。

図7 3dpa と 73dpa 照射材の粒状酸化物のラマン分光分析結果

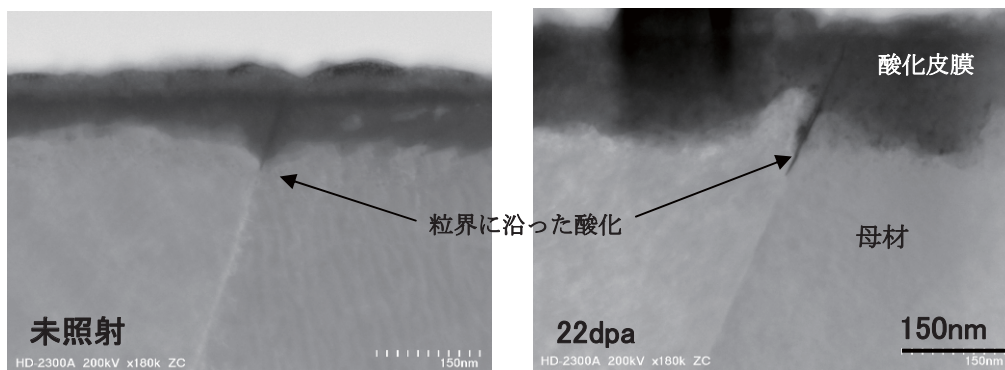


図8 粒界近傍のSTEM 断面 Z コントラスト像

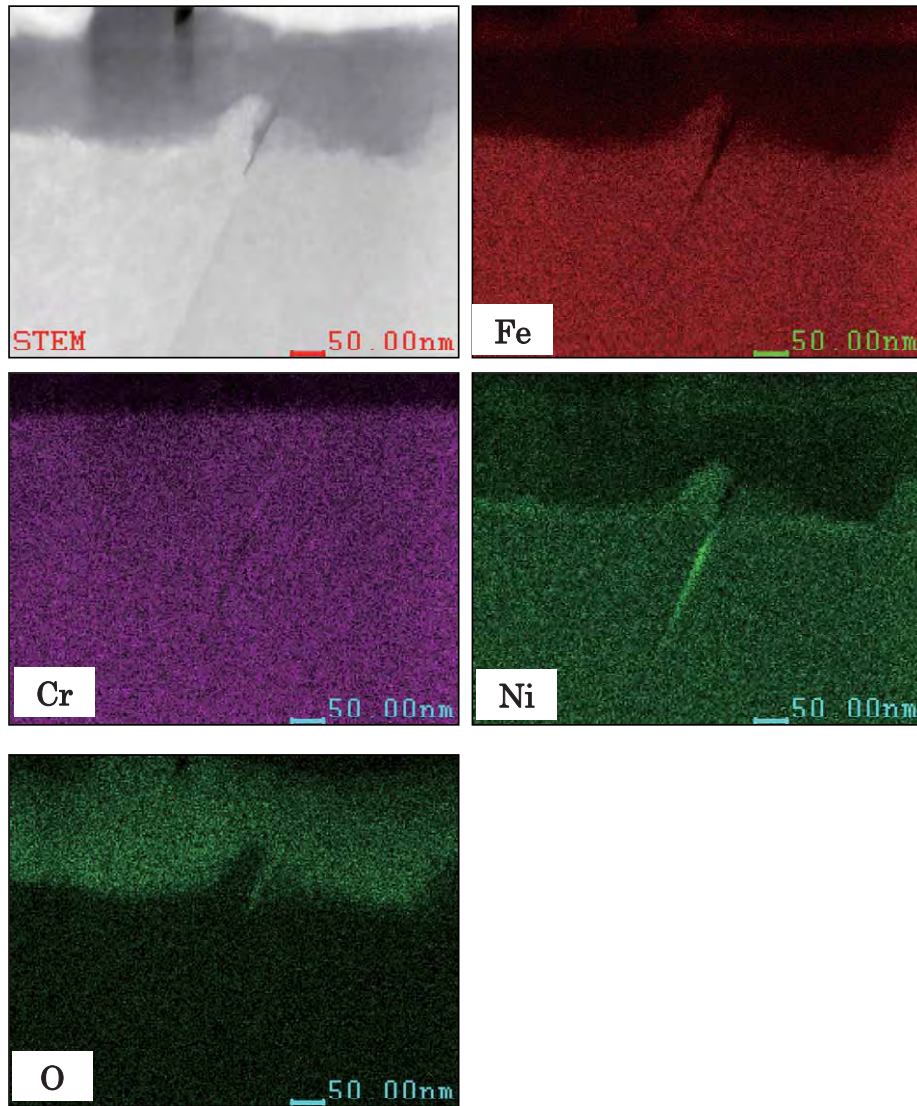


図9 22dpa 照射材粒界近傍断面の STEM/EDS 面分析結果

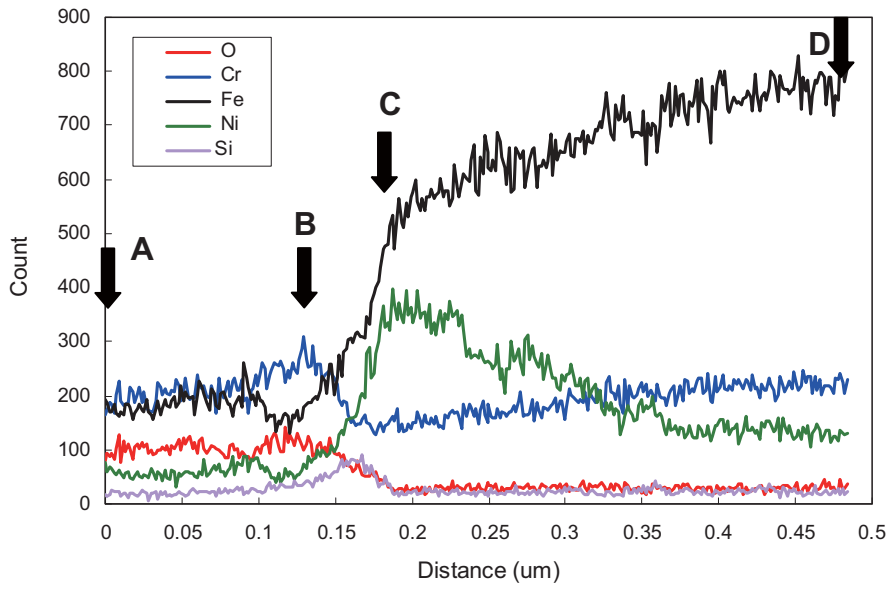
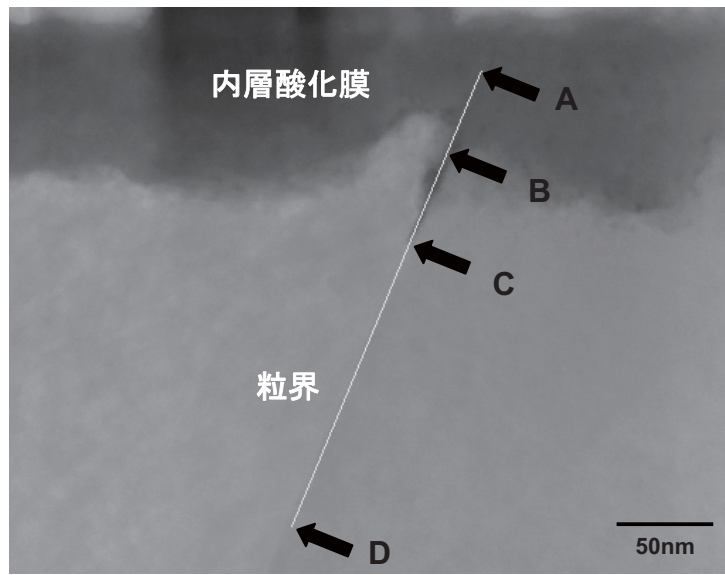


図10 22dpa 照射材の粒界のSTEM/EDS 線分析結果

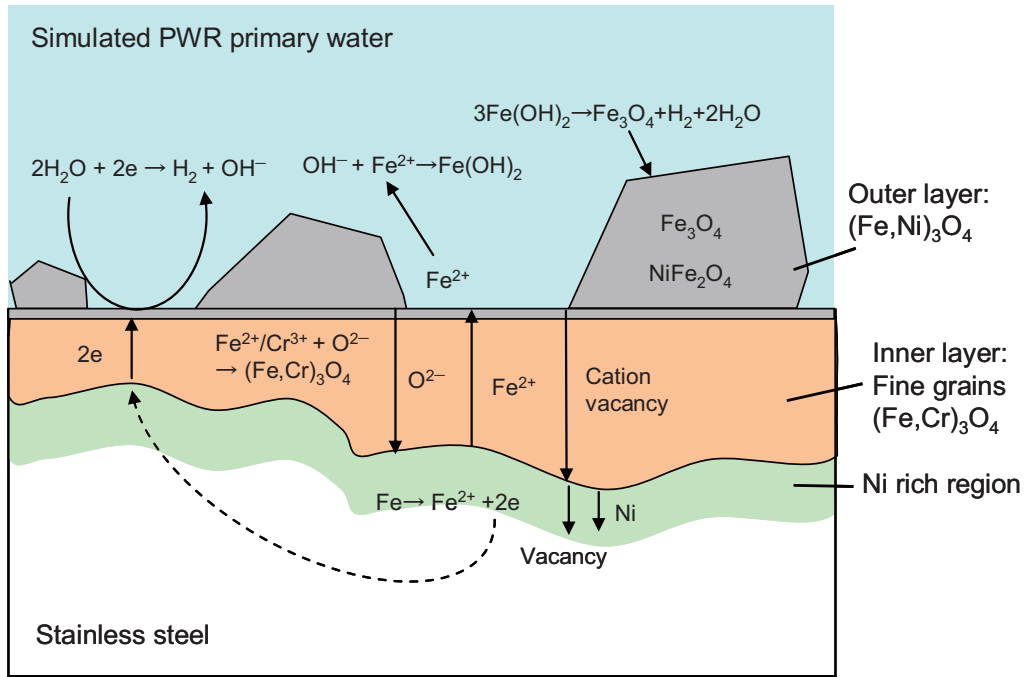


図 11 酸化過程の模式図

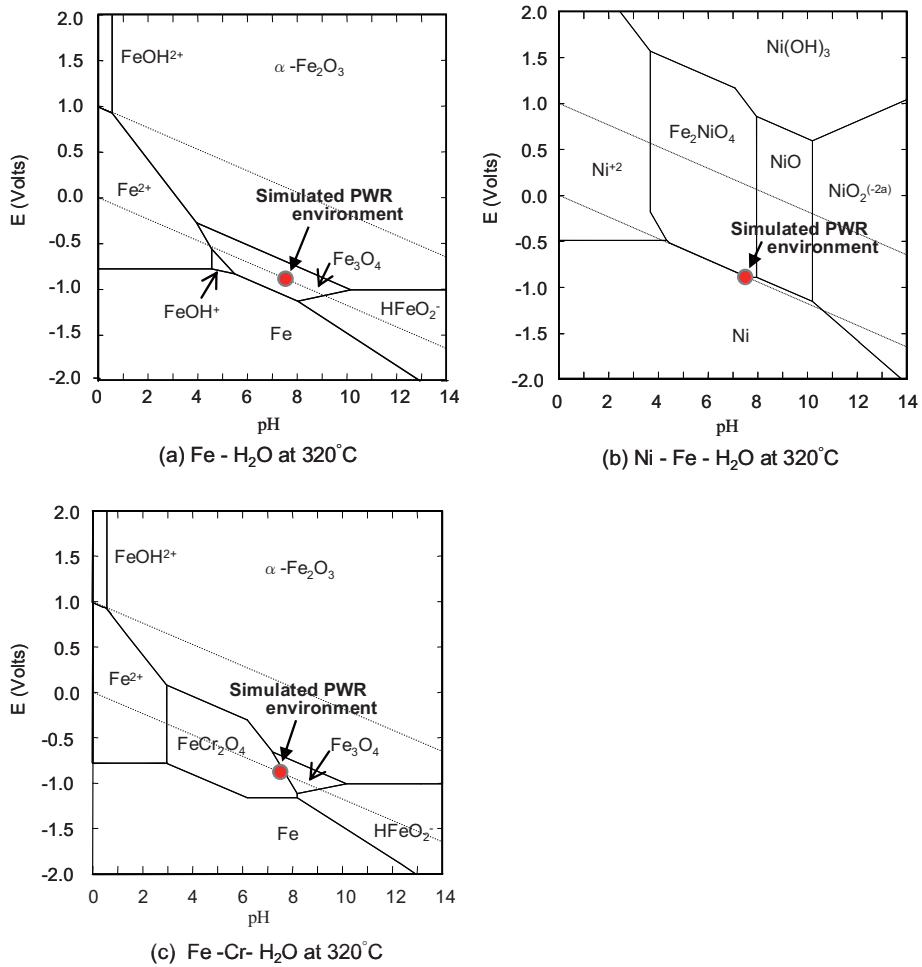


図 12 電位-pH 図 (a)Fe-H₂O, (b)Ni-Fe-H₂O, (c)Fe-Cr-H₂O

が確認され、22dpa 照射材では約 50nm の粒界酸化が確認された。粒界酸化した先の粒界は Ni 濃度が高く腐食試験時間が長ければ更に酸化が進行した可能性も考えられる。3dpa や 73dpa では明確な粒界酸化は確認されなかったが、3dpa では粒界偏析が少ないので未照射とほとんど変わらなかったと考えられる。73dpa では観察したのがランダム粒界ではなく、双晶粒界であったので粒界酸化が観察されなかったと考えられる。観察された照射ステンレス鋼の粒界酸化は Ni 基合金で観察された μm オーダーの粒界酸化と比較すると小さいが、照射により硬度が増加した材料は、変形が局所化する傾向があるので、このような小さな酸化でも応力や歪の集中により割れの起点となる可能性も考えられる。本試験結果は限られたサンプルの分析によるものであるため、ステンレス鋼の照射誘起粒界偏析による粒界酸化の影響については更に知見を蓄積する必要がある。

5. 結論

- ・ステンレス鋼の未照射材と 3dpa, 22dpa, 73dpa の照射材を 1200 時間、PWR 一次系模擬水中に浸漬し、酸化膜を SEM や STEM 等で観察分析し、酸化膜形態と照射量との関係を調べた。
- ・酸化皮膜の形態は基本的に未照射材と照射材で同じで、母材の上に厚さ 200nm 以下の 2 層構造の酸化膜があり、外層酸化膜は Fe, Ni が多く、内層酸化膜側は Cr リッチであった。この酸化膜の上に NiFe_2O_4 主体の $2\mu\text{m}$ 程度の粒状酸化物が観察された。
- ・母材上の酸化膜の厚さは未照射材より照射材の方が若干厚い傾向があり、粒状酸化物も照射材では未照射材と比較して大きく成長する傾向が見られた。
- ・照射材の一部に粒界酸化が観察され、照射誘起粒界偏析による材料表面の粒界酸化が粒界割れの起点となり IASCC 発生に関与する可能性が示唆された。

参考文献

- (1) P. Scott, J. Nucl. Mater., 211, P.101 (1994).
- (2) G.S. Was and P.L. Andresen, Corrosion, 63, P.19 (2007).
- (3) 亀山雅司, 千種直樹, 長谷川宏司他, 溶接学会論文集, 23, P.82 (2005).
- (4) R.L. Tipping, R.D. Davidson, E. McAlpine and D. H. Lister, "The composition and morphology of oxide films formed on type 304 stainless steel in lithiated high-temperature water," Corrosion Science, 26, 563 (1986).
- (5) D.H. Lister, R.D. Davidson and McAlpine, "The mechanism and kinetics of corrosion product release from stainless steel in lithiated high-temperature water," Corrosion Science, 27, 113 (1987).
- (6) J. Robertson, "The mechanism of high temperature aqueous corrosion of steel," Corrosion Science, 29, 1275 (1989).
- (7) J. Robertson, "The mechanism of high-temperature aqueous corrosion of stainless steels," Corrosion Science, 32, 443 (1991).
- (8) Z.S. Smialowska, Kuo-chin Chou and Zaizhi Xia, "The composition and properties of oxide films on type 304 stainless steel on exposure to lithiated water at 100-350C," Corrosion Science, 32, 609 (1991).
- (9) B. Stellwag, "The mechanism of oxide film formation on austenitic stainless steels in high-temperature water," Corrosion Science. 40, 337 (1998).
- (10) Y.J. Kim, "Analysis of oxide film formed on type 304 stainless steel in 288C water containing oxygen hydrogen and hydrogen peroxide," Corrosion, 55, 81 (1999).
- (11) S. E. Ziemniak and M. Hanson, "Corrosion behavior of 304 stainless steel in high temperature hydrogenated water," Corrosion Science, 44, 2209 (2002).
- (12) T. Couvant, P. Moulart, L. Legras, P. Bordes, J. Capelle, Y. Rouillon and T. Balon, "PWSCC of austenitic stainless steels of heaters of pressurizers," Proceedings of International Symposium on Contribution of Materials Investigations to Improve the Safety and Performance of LWRs: Fontevraud 6, SFEN (2006).
- (13) T. Couvant, L. Legras, A. Herbelin, A. Musienko, G. Ilevbare, D. Delafosse, G. Cailletaud and J. Hickling, "Development of understanding of the interaction between localized deformation

and SCC of austenitic stainless steels exposed to primary PWR environment,” Proceedings of 14th International Conference on Environmental Degradation of materials in Nuclear Power System, ANS, p.182 (2009).

- (14) T. Shoji, K. Sakaguchi, Z. Lu, S. Hirano, Y. Hasegawa, Y. Kobayashi, K. Fujimoto and Y. Nomura, “Effects of cold work and stress on oxidation and SCC behavior of stainless steels in PWR primary water environments,” Contribution of Materials Investigations to Improve the Safety and Performance of LWRs: Fontevraud 7, SFEN (2010).
- (15) T. Terachi, N. Totsuka, T. Yamada, T. Nakagawa, H. Deguchi, M. Horiuchi and M. Oshitani, “Influence of dissolved hydrogen on structure of oxide film on alloy 600 formed in primary water of pressurized water reactors,” Journal of Nuclear Science and Technology, 40, 509 (2003).
- (16) T. Terachi, T. Yamada, T. Miyamoto, K. Arioka and K. Fukuya, “Corrosion behavior of stainless steel in simulated PWR primary water — Effects of chromium content in alloys and dissolved hydrogen-,” Journal of Nuclear Science and Technology, 45, 975 (2008).
- (17) 寺地巧, “原子炉構造材の応力腐食割れに関する腐食挙動の研究,” 福井大学審査学位論文[博士(工学)], 2009.
- (18) 寺地巧, 山田卓陽, 宮本友樹, 有岡孝司, “PWSCC 発生への粒界酸化の役割検討 —材料組成および応力の影響—”, INSS Journal, Vol. 18, pp. 137-151, (2011).