

BWR 模擬環境中における低炭素オーステナイト系
ステンレス鋼の酸化特性に及ぼす水素の影響

2012 年 3 月

中島 基樹

BWR 模擬環境中における低炭素オーステナイト系ステンレス鋼の酸化特性に及ぼす水素の影響

目 次

第 1 章 緒言

- 1.1 BWR の構造と損傷事例
 - 1.2 応力腐食割れ
 - 1.3 応力腐食割れの試験法
 - 1.4 応力腐食割れ研究へのニーズ
- 参考文献

第 2 章 過去の知見

- 2.1 酸化皮膜と応力腐食割れの関係
 - 2.2 酸化特性に及ぼす水素の影響
 - 2.3 研究目的
- 参考文献

第 3 章 高温大気中における酸化皮膜性状に及ぼす鋼中水素の影響

- 3.1 緒言
 - 3.2 実験方法
 - 3.2.1 供試材および水素添加
 - 3.2.2 大気酸化試験
 - 3.3 結果および考察
 - 3.3.1 低炭素ステンレス鋼の水素放出特性
 - 3.3.2 酸化皮膜性状に及ぼす水素の影響
 - 3.3.2.1 酸化皮膜表面の観察結果
 - 3.3.2.2 水素添加に伴う酸化皮膜の変化
 - 3.3.3 水素誘起加速酸化メカニズム
 - 3.4 結言
- 参考文献

第 4 章 BWR 模擬環境中における酸化皮膜性状に及ぼす鋼中水素の影響

4.1 緒言

4.2 実験方法

4.2.1 供試材および水素添加

4.2.2 高温高圧水中酸化試験

4.3 結果および考察

4.3.1 鋼中水素の酸化皮膜性状への影響

4.4 結言

参考文献

第 5 章 水素誘起加速酸化メカニズム

5.1 緒言

5.2 実験方法

5.2.1 供試材および水素添加

5.2.2 スモールパンチ試験条件

5.2.3 電気化学インピーダンス測定

5.3 結果および考察

5.3.1 負荷応力の酸化皮膜性状への影響

5.3.2 水素添加に伴う空孔濃度変化

5.3.3 水素誘起加速酸化 (HAO) メカニズム

5.4 結言

参考文献

第 6 章 SCC 初期き裂発生に及ぼす HAO の影響

6.1 緒言

6.2 実験方法

6.2.1 供試材および水素添加

6.2.2 スモールパンチ試験条件

6.3 結果および考察

6.3.1 酸化皮膜性状への鋼中水素および負荷応力の影響

6.3.2 SP 試験特性への鋼中水素の影響

6.3.3 SCC き裂発生に及ぼす HAO の影響

6.4 結言

参考文献

第7章 総括

謝辞

第 1 章 緒言

1.1 BWR の構造と損傷事例

現在、我が国の基幹エネルギー源の一つに原子力発電があり、水の中性子減速材、冷却材として使用する軽水炉が主流となっている。これら軽水炉は沸騰水型炉 (BWR) と加圧水型炉 (PWR) の 2 種に大別される。図 1 に BWR を用いた発電所の主要系統の概要を示す。BWR は原子炉圧力容器内において冷却水を沸騰 (288℃、9MPa) させ、その蒸気を直接発電タービンに送り発電している。タービンを回した後は復水器において海水で冷却され、再度原子炉容器に戻される。原子炉容器内部をより詳細に示したものが図 2 である。原子炉容器内では燃料集合体と制御棒からなる炉心を中心に配置している。容器上部では発電タービンを回すのに用いる蒸気を発生させるために必要な、気水分離器や蒸気乾燥機がある。下部では制御棒ガイドや制御棒駆動ハウジングなど原子炉の出力を制御するための設備が配置され、炉心周辺では炉心を収納し冷却材流路を構成している炉心シュラウド、ジェットポンプなどがある。

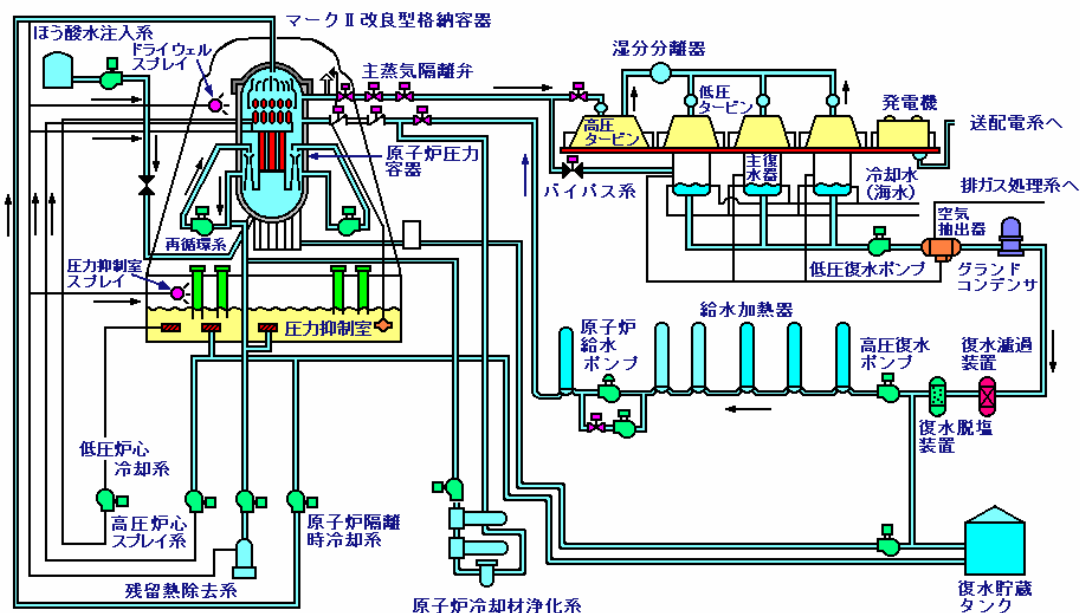


図 1 沸騰水型 (BWR) 原子力発電所主要系統概要
[出典]資源エネルギー庁原子力発電課(編):原子力発電便覧1997年版、電力新報社(1997)、p.299

図 1 沸騰水型原子力発電所主要系統概要

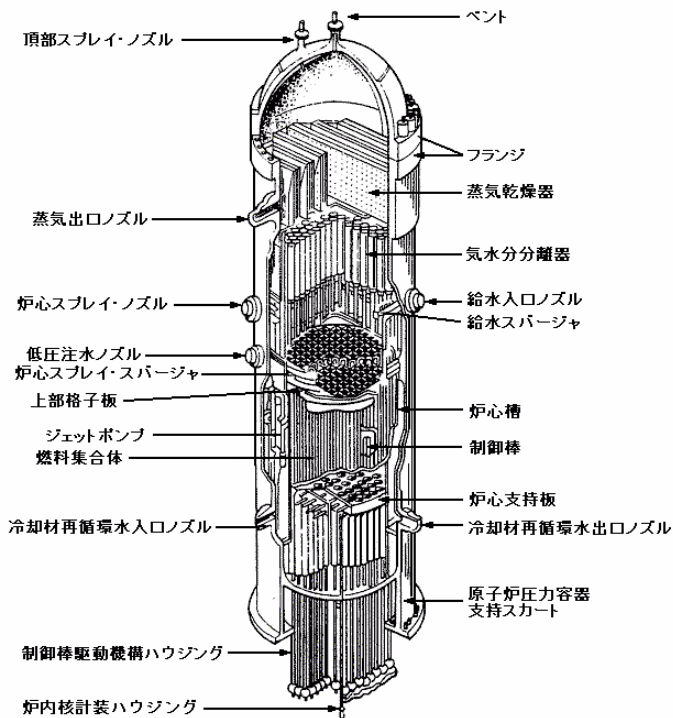
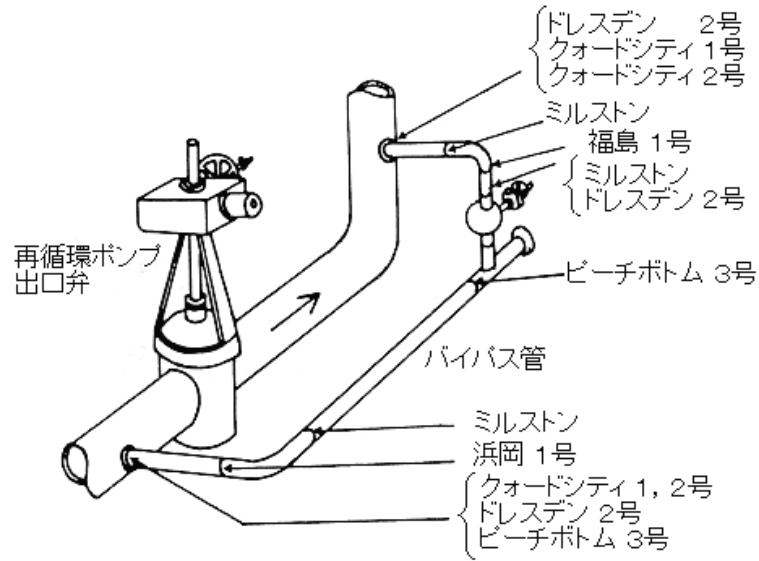


図2 BWR原子炉容器内構造図

【出典】原子力安全研究協会(編):軽水炉発電所のあらまし(改訂版)(平成4年10月)

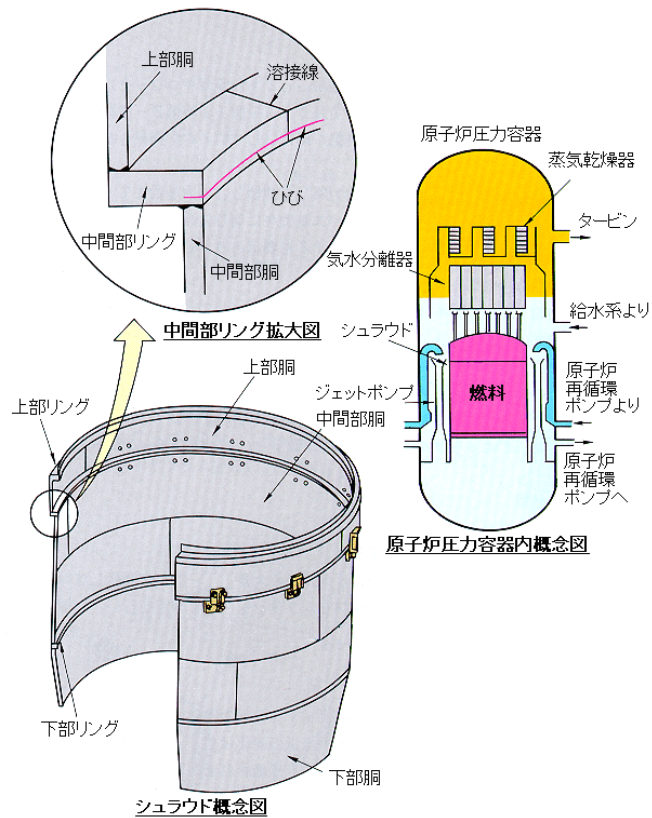
図2 BWR 原子炉容器内構造図

1974年9月に米国のドレスデン原子力発電所2号炉(BWR、電気出力850MW)で、ステンレス鋼配管の一部(再循環系バイパス配管の溶接部)に応力腐食に基づく割れが発見されたが、これが実用の軽水炉で確認された応力腐食割れの最初の例である。このとき、材料は炭素を0.05%程度含有するステンレス鋼であり、SCCの原因は溶接時の昇温により溶接金属周辺の母材熱影響部(HAZ)において、粒界にCr炭化物が析出し熱鋭敏化するためであるとされた。このため、ステンレス鋼中の炭素量を低減し、炭化物の析出を抑制した低炭素ステンレス鋼が開発され、SCC対策技術の切り札として、配管およびシュラウドの交換材として適用されてきた。しかし、2001年7月に福島第二3号機のSUS316L材のシュラウドにおいて応力腐食割れが発見され、調査の結果、ステンレス鋼表面のごく表層部にHv=300を超える硬化層が確認され、この硬化層が粒内型応力腐食割れの原因となることが分かった。この時点では、事業者及びメーカーともに、この



[出典](株)総合技術センター(編):プラント損傷事例と経年劣化・寿命
予測法(1984年1月)、p.189

図 3 再循環系配管における SCC 発生箇所



[出典]原子力発電技術機構安全情報研究センター:平成6年度 わが国の原子力
発電所におけるトラブルについて(1995年10月)、p.20

図 4 シュラウドにおける SCC 発生箇所

硬化層は、シュラウド製造時に発生する現象と考え、再循環系配管溶接部近傍の損傷リスクはあると考えていたものの、同部にこれほど高い表面硬化層が存在するとの認識は希薄であった。また、再循環系配管でも女川原子力発電所 1 号機及び柏崎刈羽原子力発電所 1 号機の再循環系配管の金属調査結果から、ひび割れは応力腐食割れであることが明らかとなった。また、柏崎刈羽 1 及び 3 号機、福島第一原子力発電所 4 号機及び女川 1 号機のシュラウド金属調査結果から、同様に応力腐食割れであることが明らかとなっている。それらの割れの断面図および発生箇所の例を図 3、図 4 に示す。それらのことより、低炭素ステンレス鋼も SCC を免れ得ないことが明確となり、またそれらの損傷事例は、SCC 評価手法やひび割れの発生・進展のメカニズムの基本的な考え方に立ち返って、再検討する必要があることを示している。

1.2 応力腐食割れ

応力腐食割れは一般的に、材料、応力、腐食環境の 3 条件がそろって初めて起きると言われている。材料因子としてはステンレス鋼の炭素濃度、不純物や溶質元素の偏析や析出、加工硬化層の形成などが考えられている。応力因子は主として溶接時に発生する残留応力が問題となる。軽水炉環境に限定し、詳細について見てみると材料因子では、熱処理または溶接入熱により粒界に Cr 炭化物の形成とそれに伴う Cr 欠乏層の形成、あるいは粒界に特定の元素の偏析による粒界割れ感受性の増加、さらには表面加工により形成される加工硬化層が問題となる。環境因子については、電位の上昇に寄与するもの総てが影響を及ぼす。すなわち溶存酸素、過酸化水素やき裂内部における塩素や硫酸イオンなどが考えられる。応力因子としては前述した残留応力や応力拡大係数、ひずみ速度の影響などが考えられている。近年では BWR における SCC の事例は高電位下のき裂進展事象であり、き裂進展が金属の溶解あるいは直接的な酸化で生じている可能性が高い。その場合、き裂進展予測モデルとしてすべり酸化モデルが適用できると考えられている[1]。すべり酸化モデルはすべり溶解モデルとすべり酸化モデルを含み、き裂先端における皮膜の保護性がひずみによって喪失あるいは低下し、加速的な溶解あるいは酸化が生じてき裂が進展する。いずれの場合においても皮膜の保護性劣化はひずみによってもたらされる。

1.3 応力腐食割れの試験法

代表的な応力腐食割れ試験法の一覧を表 1 に示す。定ひずみ法では一定のひずみを与え、試験環境に浸漬し割れ感受性を評価する方法で、ひずみを与える方法により、ベント・ビーム法、C・リング法、音叉型、U字曲げ法、CBB法、ウィック試験法などがある。定荷重法では単軸の引張試験片に対し、軸方向に一定の応力を負荷する方法で破断までの時間や電位変化から応力腐食割れ感受性が評価される。低ひずみ速度試験法では、引張型試験片に一定のひずみ速度で応力を負荷し、割れを発生させる。本手法では他の試験法と比較し短時間で測定できるものの、強制的に割れを発生させている点や応力的に苛酷な条件に晒されていることを考慮しておく必要がある。破壊力学法では試験片サイズに制限がつくものの、力学的条件が明らかであり、応力拡大係数など設計に使用可能なデータが得られる。表 1 に示したようにいずれの試験法にも利点や欠点を有し、必要な情報に適した試験法を各々選定する必要がある。

表 1 SCC 試験法の一覧

表 2.3 応力腐食割れ試験法の特徴^{*)}

試験法	評価法	利点	欠点
定歪法	1. 割れ時間(T_i) 2. 割れ深さ	1. スクリーニングテストに便利である 2. 多数の試験片を同時に試験可能である 3. 実環境での試験が容易である	1. 力学条件が不明確である 2. 定量化が困難である 3. 設計データとして使用困難である
定荷重法	1. 破断時間(T_r) 2. 限界応力値(σ_m) 3. σ_m/σ_s	1. 破断時間で定量的に評価できる 2. 力学的条件が明らかである	1. き裂が入ると歪速度が著しく大きくなり材料の割れ感受性を検出しえない場合がある 2. 装置が高価である
定歪速度法	1. 破断時間 2. 最大応力歪量 $\epsilon\sigma_{max}$ 3. 最大応力値 σ_{max} 4. 破面率 5. 断面収縮率	1. 短時間で評価できる 2. 伝播に関する知識が得られる	1. き裂発生過程を無視している 2. 多数の試験片を同時に試験できない 3. 装置が高価である
破壊力学法	1. K_{Isc} 2. da/dt 3. 破面率	1. 伝播に関する知識が得られる 2. 力学的条件が明らかである(K_{Isc} などの値は強度設計に使える)	1. き裂発生過程について、何ら情報が得られない 2. 試験片の製作費がかさむ

1.4 応力腐食割れ研究へのニーズ

プラントの供用中に発生・進展する SCC において、いわゆる何も発

生していない潜伏期間も含めた初期き裂の発生・進展過程が材料の寿命をもっとも多く消費していると考えられる。したがって、この初期き裂発生・進展過程における挙動、メカニズムを明らかにすることは、SCC 監視方法の精緻化を図っていく上で重要である[2]。

応力腐食割れにおいてはさまざまな機構が提唱されている。例えば、すべり溶解モデル、すべり酸化モデル、内部酸化モデルであるが、これらは全て酸化などの表面の反応と力学的作用によって割れに寄与している。つまりは、応力腐食割れは界面反応が局在化した結果と捉え表面近傍における反応過程に基づいた検討を実施することで、初期き裂発生・進展モデルを構築していくことが出来ると考えられる。そこで SCC 発生に対する「表面状態の評価」に基づく割れ発生・進展モデル構築の基礎データを取得し、それに基づいて現在の検査手法の保守性・妥当性を評価し、さらに SCC モニタリング手法の高度化へつなげることが求められている。

酸化速度に影響を与える材料側因子(粒界、加工層、合金元素等)や力学的負荷について系統的な試験に展開し、酸化局在化促進又は抑制の材料側因子について検討を行い、さらに合金元素や粒界に着目し、表面の保護性酸化皮膜と粒界酸化物との比較分析、粒界上酸化皮膜の性状や表面加工層の影響度を把握し、メカニズム解明に資することが求められている。

参考文献

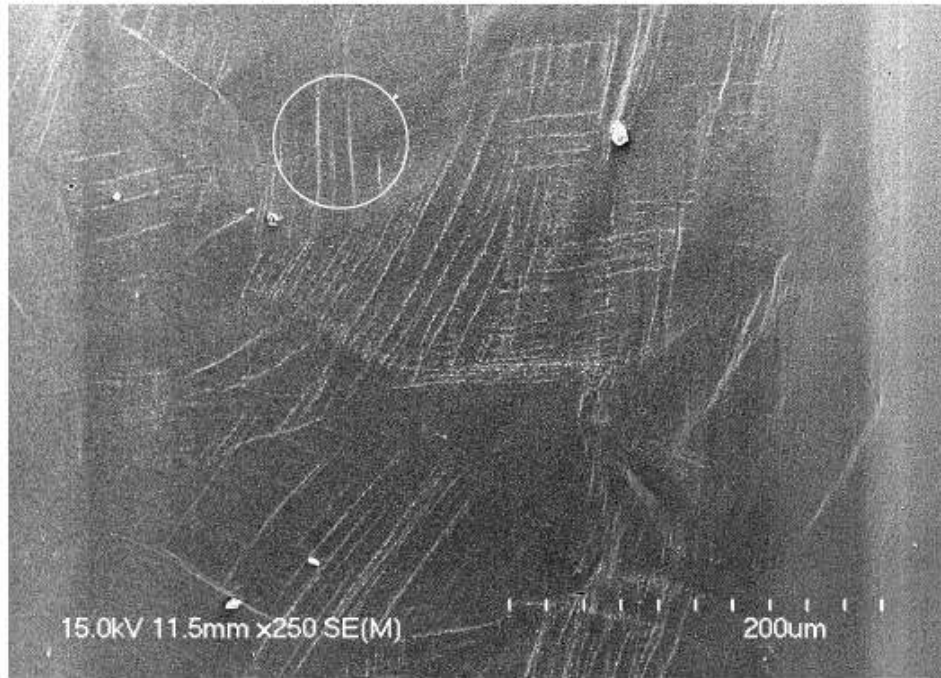
[1] 原子力百科事典「ATOMICA」, “軽水炉における応力腐食割れ(02-07-02-15)”

[2] T. Shoji: Research Activities of Stress Corrosion Cracking Session, ISaG2008 (The University of Tokyo, Tokyo, 2008)

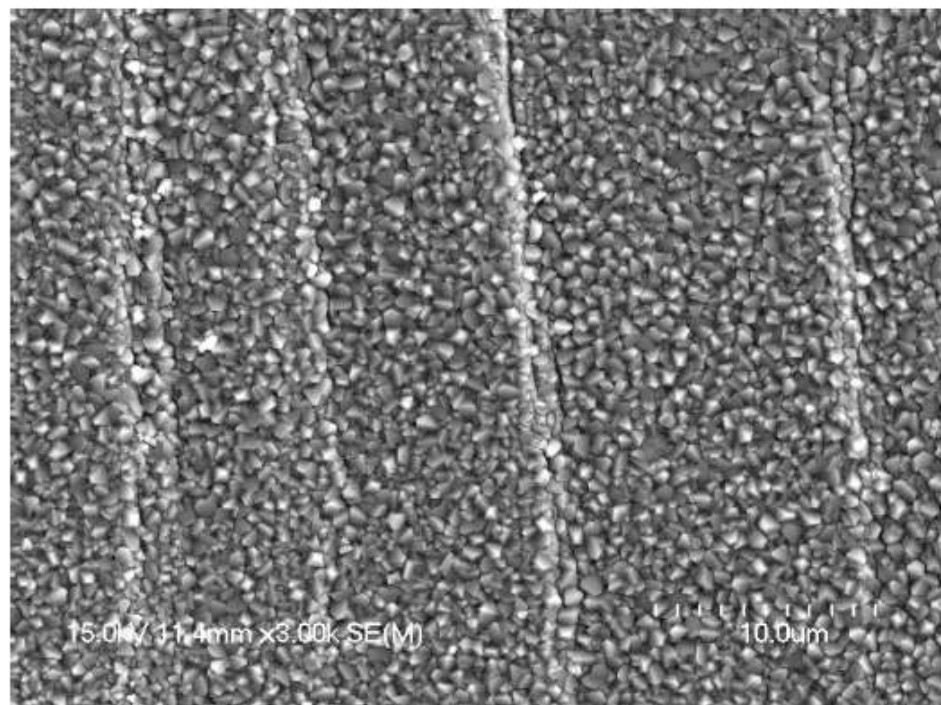
第 2 章 過去の知見

2.1 酸化皮膜と応力腐食割れの関係

近年では応力腐食割れ発生機構において、酸化の局在化が重要であるとの知見が得られている。例えば Wang ら[1~3]は試験片表面を鏡面仕上げした試料と切削加工を施した SUS304 鋼を対象に、BWR 模擬環境中にて定応力酸化試験を実施し、環境助長割れ発生への酸化皮膜の影響について報告している。それらの結果を抜粋したものが図 1~5 である。図 1 を見ると鏡面仕上げした試料では試験片の変形により試料表面にすべりが生じていた。図 2 および 3 のように FIB 加工した試料ですべりの断面を見てみると、すべりに沿って酸化皮膜が破壊されており新生面が表れておりき裂の核となりうる箇所が形成されていた。この結果は従来報告されている迂り溶解説あるいはすべり酸化説などと理にかなった結果であるといえる。一方で切削加工材の結果について見てみると、切削加工した試料では切削加工など幾何学的損傷部位においてき裂が発生している（図 4）。き裂発生部位を拡大したものが図 5 である。同図をみるとき裂発生部位では切削痕などで応力集中が発生し、酸化が加速されることによって割れが発生していた。以上の結果から、割れ発生には金属の酸化が極めて重要であるとの知見が得られている。また、き裂発生メカニズムに限らず、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[4,5]。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は非常に重要であるといえる。

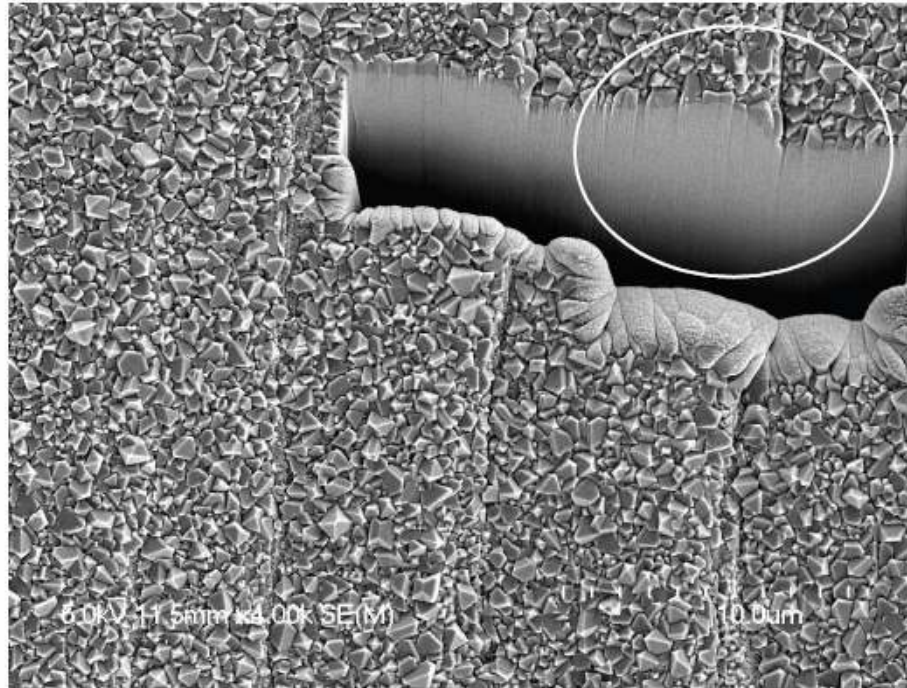


(a)

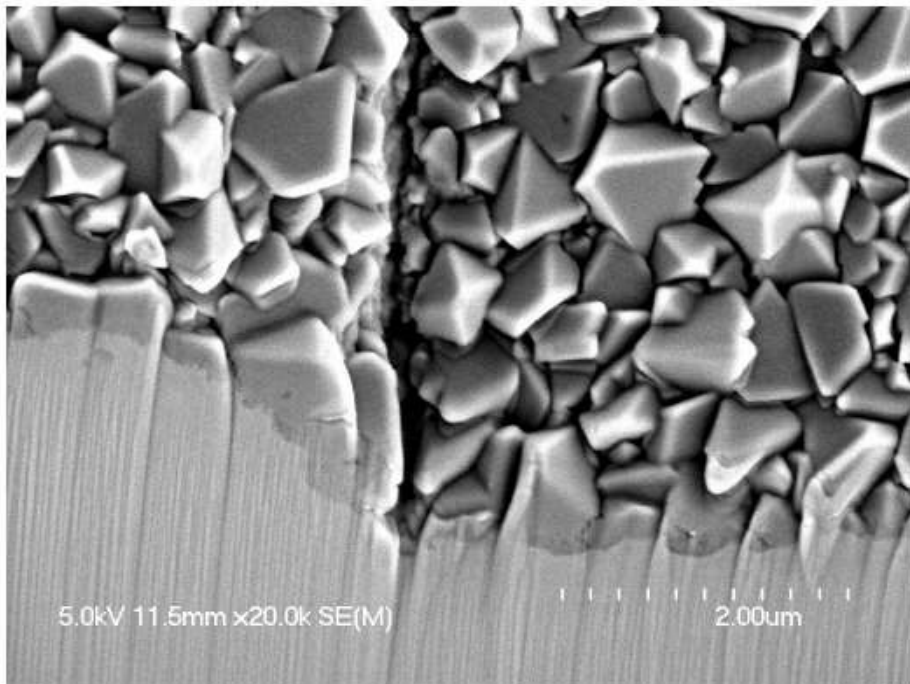


(b)

図 1 鏡面仕上げ材の試験片表面観察結果



(a)



(b)

図 2 鏡面仕上げ材の試験片断面観察結果

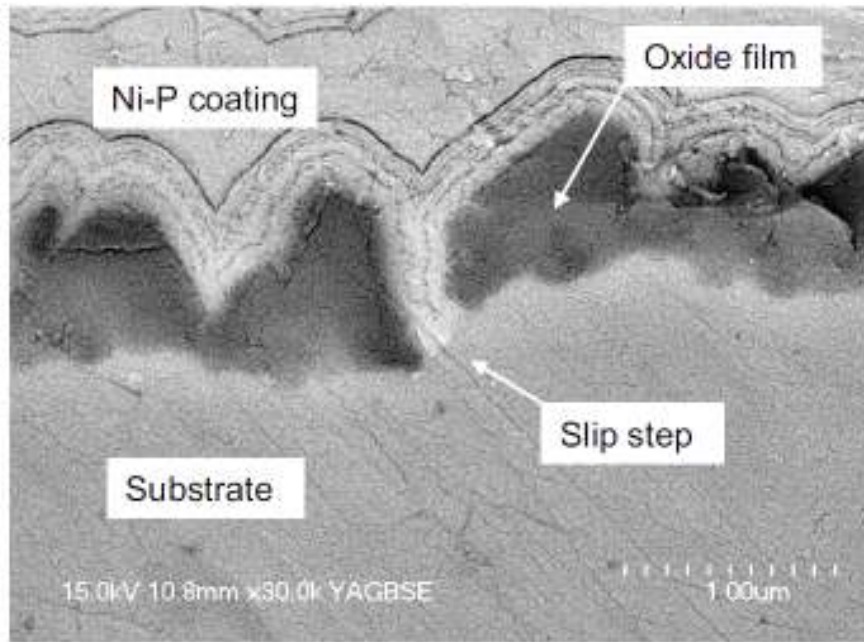
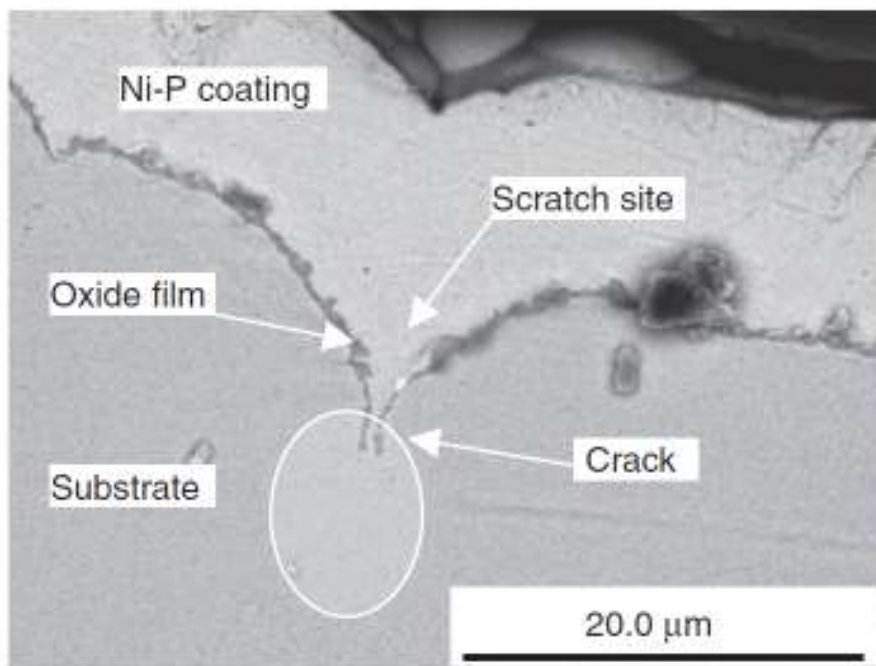
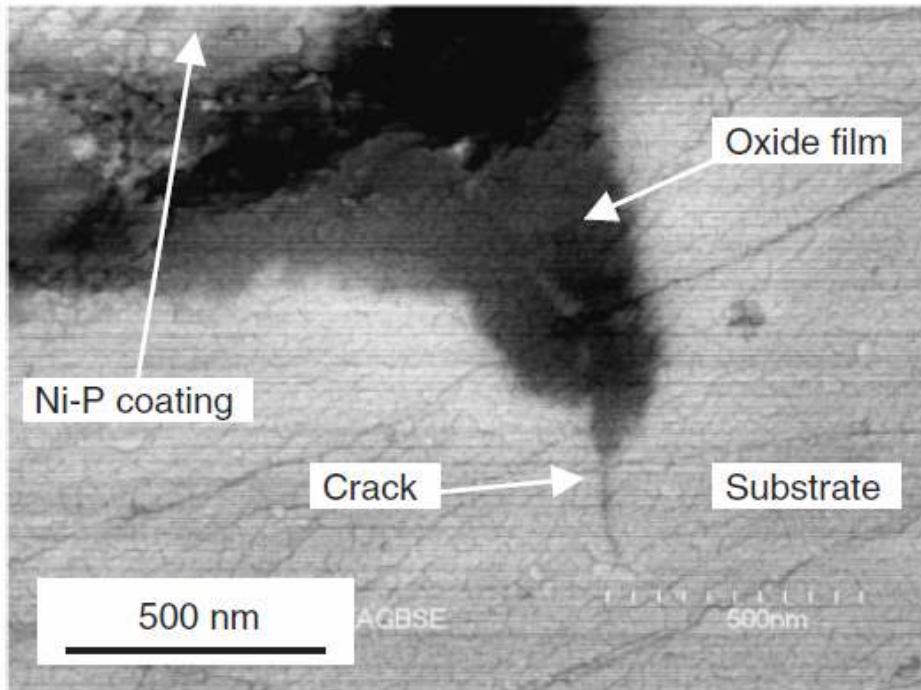


図 3 鏡面仕上げ材の断面観察結果

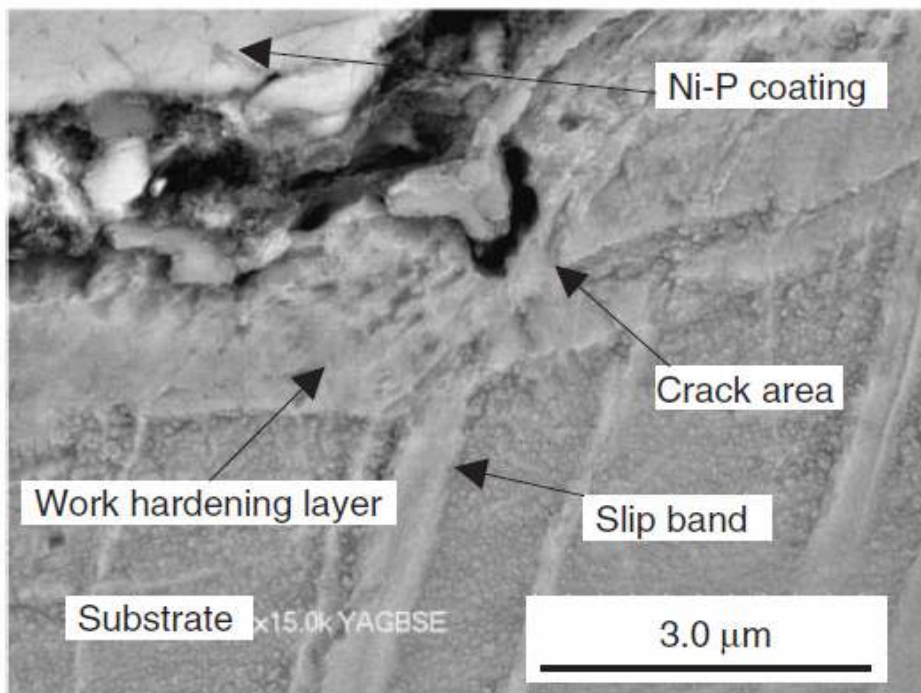


(a) At low magnification

図 4 切削まま材の試験片断面観察結果



(a) After polishing



(b) After etching the former

図 5 切削まま材の試験片断面観察結果

2.2 酸化特性に及ぼす水素の影響

水素が酸化の加速因子となりうることは様々な環境で報告されている。例えば Nakagawa ら[6,7]は図 6 のように鋼管内部に水蒸気が通っているような火力発電プラント模擬環境中でのボイラー用フェライト系耐熱鋼の酸化挙動への水素の影響について調査している。図 7~9 は 2.25Cr 鋼、9Cr 鋼、12Cr 鋼の大気酸化、水蒸気酸化、鋼管内部に水蒸気が通過する管外側の大気酸化で形成された酸化皮膜厚さ測定結果である。これらの結果を見るといずれの鋼種においても単純な大気酸化と比較して、鋼管内部を水蒸気が通過する管外側の大気酸化の方で酸化が加速されていることが分かる。これは鋼管内壁と水蒸気の間での腐食反応により発生する水素が鋼管を透過し、大気側での酸化を加速するためであると報告している。村田ら[8]は、純鉄や高 Cr フェライト系耐熱鋼において水蒸気酸化させ、その後水素昇温脱離分析を実施することにより鋼中に吸蔵された水素の酸化挙動への影響について報告している。その結果、酸化試験中に多量の水素が酸化物中に侵入し、加速酸化を引き起こすことを示唆している。また Hou ら[9]は、鋼中に水素を添加した Ni 基超合金に対し、PWR 1 次系模擬環境にて酸化試験を実施し、金属中水素の酸化挙動への影響について検討している。図 11 は水素チャージ材及び水素未添加材の X 線光電子分光分析結果である。同図において酸化皮膜の厚さは酸素濃度が試料表面の半分の濃度となったスパッタ深さと定義される。同図について見てみると、水素チャージ材において酸化皮膜が 2 倍程度厚く形成されていることが分かる。更に試料表面の様子を示したもの(図 12)について見てみると、水素未添加材では粒子状の酸化物は認められないのに対して、水素チャージ材では酸化物粒子が存在していることが分かる。Wallinder ら[10]は水素を含有する純鉄および 2 種のステンレス鋼に対し、500℃、700℃の酸素雰囲気中にて酸化試験を実施し、酸化挙動への水素の影響について調査している。図 13 は試験時間に対し、酸素消費量をプロットした図となっている。環境中の酸素は酸化するにつれ消費されることから、水素をチャージした試料では添加していない試料と比較して酸化が加速されていることが分かる。更に大気酸化のみならず水蒸気酸化などへの水素の影響について検討するためイオン交換水中への金属イオン溶解量への水素の影響について調べている。図 14 は水素チャージ材および未添加材の純鉄をイオン交換水中へ曝露した時間と重量

減少量の関係について示している。同図より、水素を鋼中に添加した試料では特に短時間側において環境中への鉄の溶解が大きいことが分かる。

上述した以外にも表 1 にまとめたように純 Cr やステンレス鋼においても様々な環境、温度範囲にて酸化皮膜性状への水素の影響について検討が進められている。それらの知見ではいずれも水素の存在により酸化が加速されることを示している。

現在考えられている水素による加速酸化メカニズムとしては、①Fujii ら [11] が酸化物の解離にプロトンが寄与し、その解離した金属イオンにより酸化が内方にも外方にも加速されることを示している。(解離機構)。また、②Gavriljuk ら [12] は水素脆化と同様、格子間に水素が固溶し原子間結合力の低下を引き起こし、金属イオンの放出を促す。③Das ら [13,14] は QCMD (Quantum Chemical Molecular Dynamics) 用いて負に帯電した水素原子が原子間結合力の低下と酸素原子の内方拡散を加速させるなどといった報告があるが統一の見解は得られていないのが現状である。

2.3 研究目的

本研究では、BWR 模擬環境中における低炭素オーステナイト系ステンレス鋼の酸化挙動に及ぼす水素の影響について検討するため、水素チャージした SUSF316L に対し、大気中および高温高压水中にて酸化試験を実施した。第 3 章では予備検討として大気酸化挙動への鋼中水素の影響について検討した。第 4 章では高温高压水中における酸化挙動への水素の影響について、その現象論について記した。第 5 章では水素による加速酸化のメカニズムについて検討した。第 6 章では水素による加速酸化の SCC への影響について検討するため水素添加した試料を BWR 模擬環境中でスモールパンチ試験を実施した。

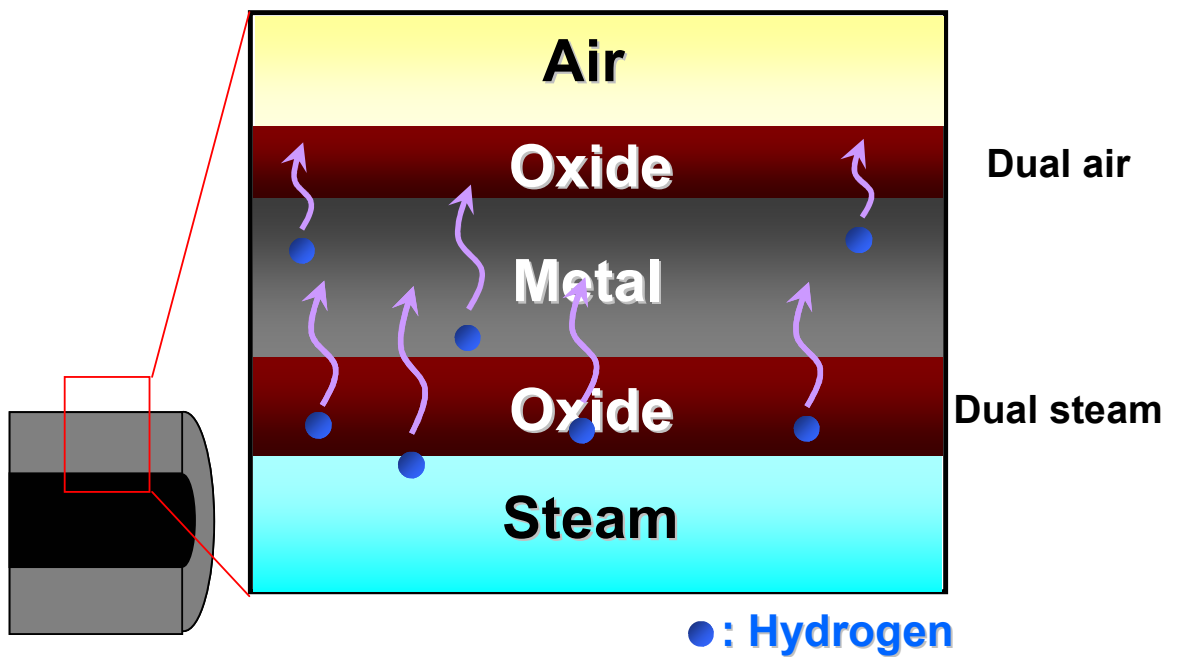


図 6 火力発電プラント模擬環境酸化試験模式図

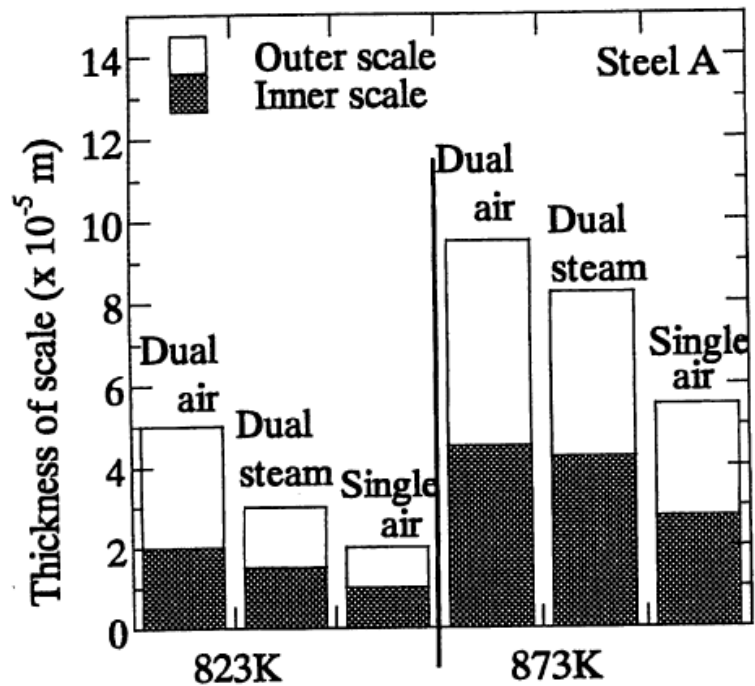


Figure 3 Thicknesses of scales for steel A after corrosion test at 823K and 873K

図 7 2.25Cr 鋼酸化試験結果

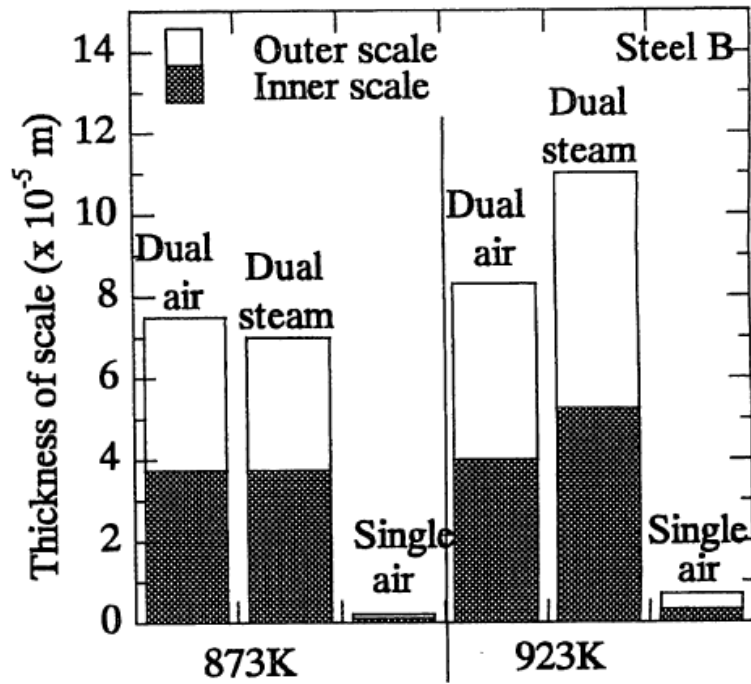


Figure 4 Thicknesses of scales for steel B after corrosion test at 873K

図 8 9Cr 鋼酸化試験結果

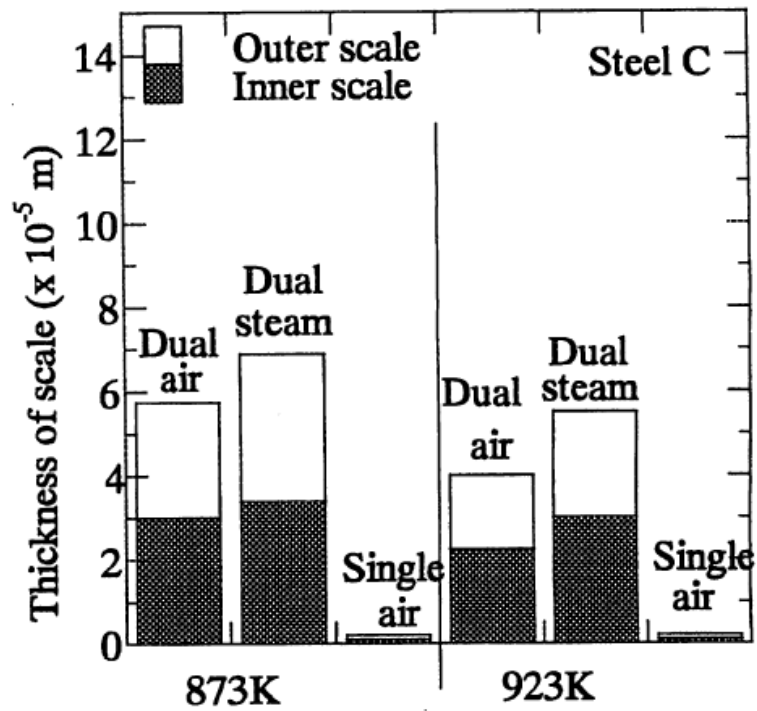


Figure 5 Thicknesses of scales for steel C after corrosion test at 873K and 923K

図 9 12Cr 鋼酸化試験結果

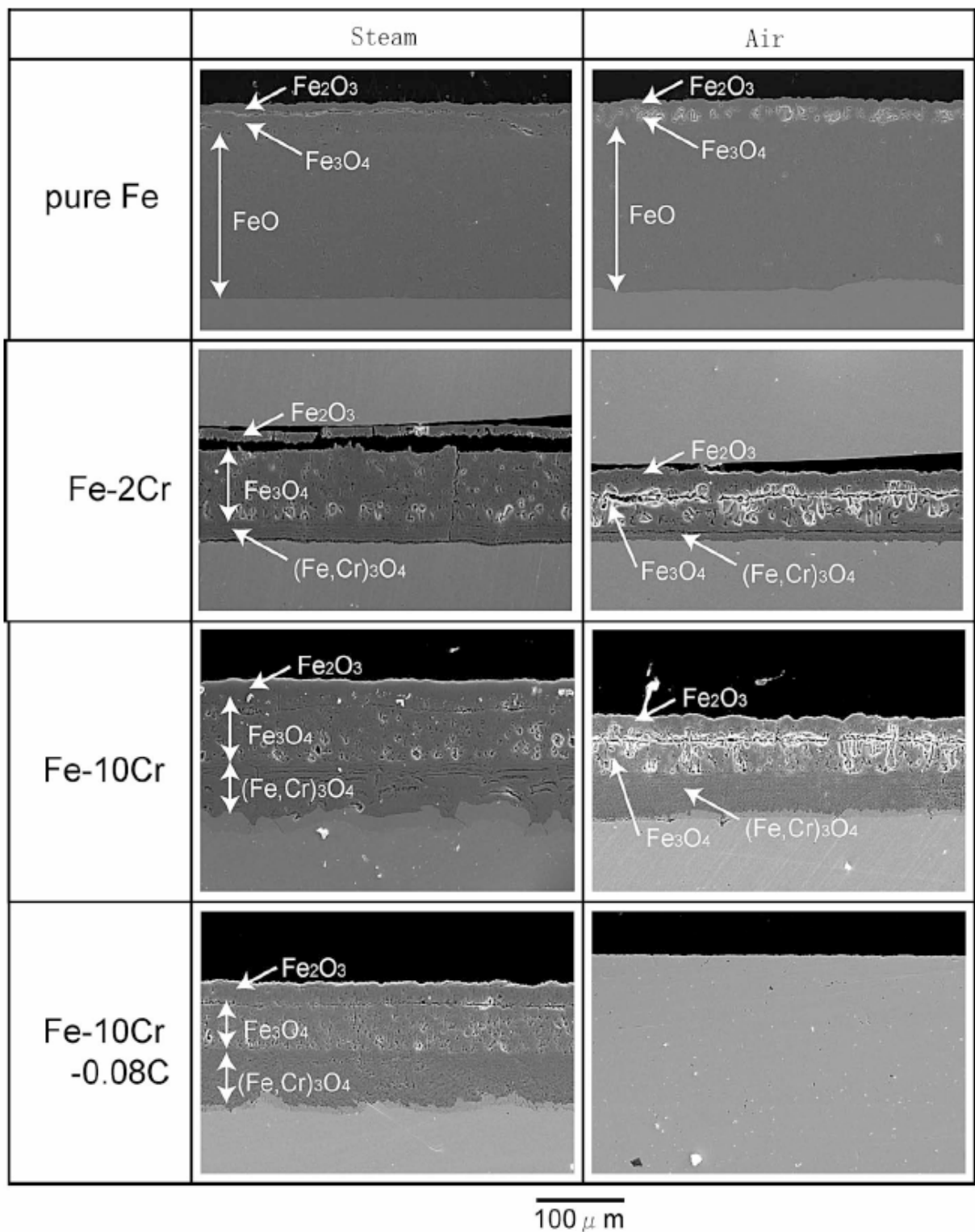


図 10 純鉄および Cr 鋼の酸化試験結果

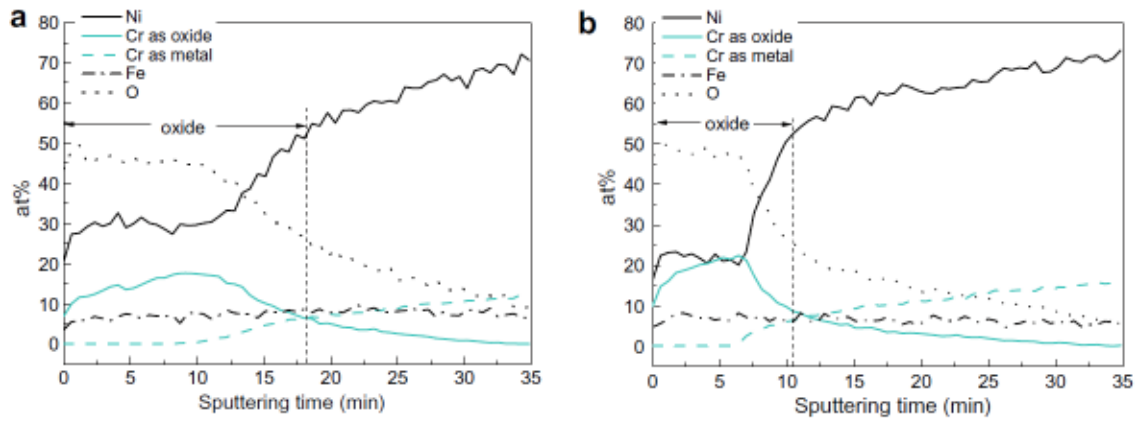


Fig. 2. Depth profile of the oxide film on hydrogen charged coupon (a) and uncharged coupon (b) of Alloy 600 analyzed by XPS.

図 11 酸化皮膜の XPS 結果 (a) 水素添加材 (b) 水素未添加材

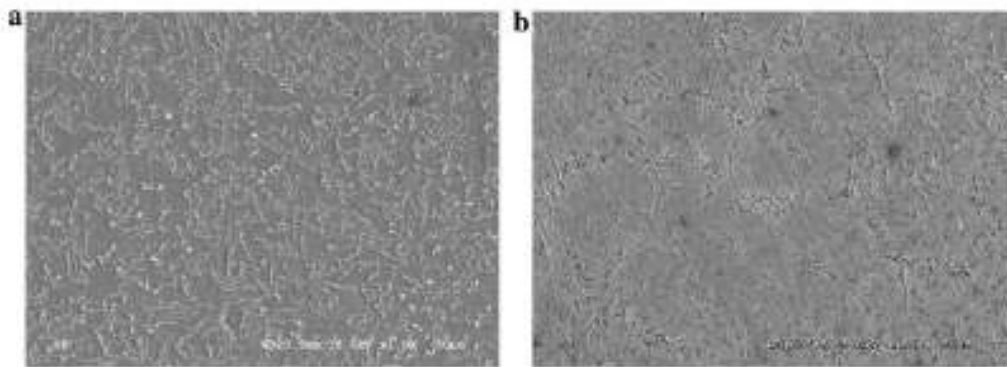


Fig. 3. SEM observation of the surface morphology of the oxide on hydrogen charged coupon (a) and uncharged coupons (b) of Alloy 600.

図 12 試験片表面観察結果 (a) 水素添加材 (b) 水素未添加材

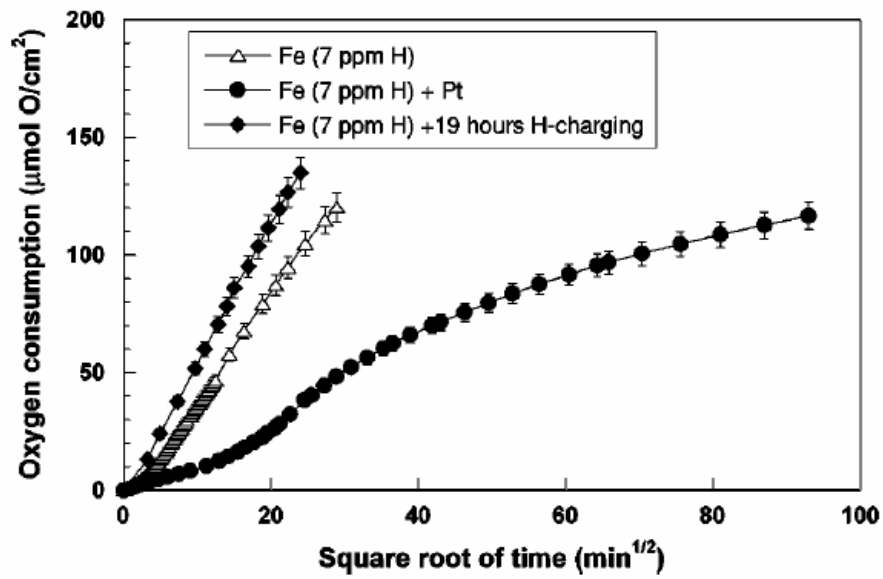


Figure 1. Oxygen consumption in approximately 20 mbar O₂ for Fe samples at 500°C as a function of square root of time.

図 13 水素添加材および未添加材の酸化試験結果

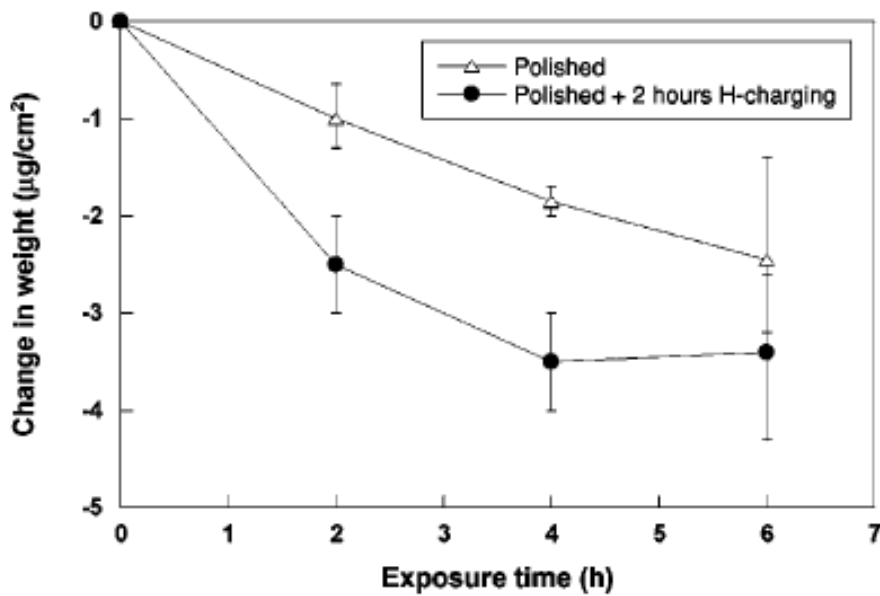


Figure 5. Change in weight of Fe during exposure in deionized water.

図 14 水素添加材および未添加材のイオン交換水中への溶解量の変化

表1.2 水素による加速酸化

著者	供試材	温度範囲	知見
Murata (2007)	純鉄 2-10%Cr鋼	650℃	水蒸気酸化中に水素が酸化層に侵入し、酸化を加速させる。
Nakagawa (2001)	2.25 -12%Cr鋼	600℃	管内部より拡散した水素により外表面の酸化が加速される。
Hultquist (2000)	純Cr	900℃	水素量の増加に伴い、ドライガス中では酸化が加速されるものの、ウェットガス中では酸化が抑制される。
Wallinder (2002)	純鉄 SUS301 Avesta353MA	500- 700℃	水素を添加することにより、酸化速度が上昇する。水素量の増加に伴い、腐食電位の低下と不働態保持電流密度の上昇が認められた。
Essuman (2007)	10-20%Cr鋼	900- 1050℃	水蒸気と水素を含む環境の方が水蒸気みの環境と比較し酸化が抑制されていた。
Li (2007)	X70鋼	R.T.	水素添加により腐食電位が低下し、アノード電流密度が上昇した。
Ningshen (2006)	SUS316LN	R.T.	鋼中にチャージした水素量の増加に伴い腐食電位が低下し、不働態保持電流密度の上昇する。
Terachi (2003)	Alloy 600	320℃	環境中の溶存水素量の増加に伴い、スピネル酸化物の形成が促進される。
Hou (2003)	Alloy 600	320℃	水素添加により、酸化が促進される。

参考文献

- [1] S. Wang, T. Shoji and N. Kawaguchi: Corrosion **61**(2005), 137-144.
- [2] S. Wang, Y. Takeda, K. Sakaguchi and T. Shoji: J. Nuclear Sci. Tech. **42**(2005), 670-672.
- [3] S. Wang, Y. Takeda, K. Sakaguchi and T. Shoji: Proceedings of the 12th international conference on environmental degradation of materials in nuclear power system-water reactors- (2005)
- [4] T. Shoji: Research Activities of Stress Corrosion Cracking Session, ISaG2008 (The University of Tokyo, Tokyo, 2008)

- [5] T. Shoji: *Met. Technol. (Jpn.)* **73**(2003), 724-726.
- [6] K. Nakagawa, Y. Matsunaga and T. Yanagisawa: *Materials at High Temperatures*, **18**(2001), 51-56.
- [7] K. Nakagawa, Y. Matsunaga and T. Yanagisawa: *Materials at High Temperatures*, **20**(2003), 67-73.
- [8] Y. Murata, K. Nagai, M. Nakai, T. Kunieda and M. Morinaga: *J. Jpn. Inst. Met.*, **71**(2007), 68-75.
- [9] J. Hou, Q. J. Peng, K. Sakaguchi, Y. Takeda, J. Kuniya and T. Shoji: *Corrosion Science*, Accepted manuscript(2009)
- [10] D. Wallinder, E. Hornlund and G. Hultquist: *J. the electrochemical society*, **149**(2002), B393-B397.
- [11] C. T. Fujii and R. A. Meussner: *Corrosion of Iron and Steel*, **111**(1964), 1215-1221.
- [12] V. G. Gavriljuk, V. N. Shivanyuk and J. Foct: *Acta Materialia*, **51**(2003), 1293-1305.
- [13] N. K. Das, K. Suzuki, Y. Takeda, K. Ogawa and T. Shoji: *Corrosion Science*, **50**(2008), 1701-1706.
- [14] N. K. Das, K. Suzuki, K. Ogawa and T. Shoji: *Corrosion Science*, **51**(2009), 908-913.

第 3 章 高温大気中における酸化皮膜性状に及ぼす鋼中水素の影響

3.1 緒言

原子炉の使用中に生じる応力腐食割れ (SCC) において寿命消費の大半を占めるのが初期き裂の発生であると考えられており、それらのメカニズムの解明が急務となっている[1]。Wang ら[2]は、環境助長割れにおいて、表面の切削傷や研磨傷などといった幾何学的損傷部位に局所酸化が生じ、その結果として初期き裂が発生することを報告している。また、き裂発生メカニズムに限らず、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[1,3]。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は非常に重要であるといえる。

一方、水蒸気酸化において、水素の存在により酸化が加速されることが報告されている。例えば、Nakagawa ら[4,5]は、ボイラー用フェライト系耐熱鋼の鋼管内部に水蒸気が存在することにより、管内部から水素が透過し、管外部の高温酸化が加速されると報告している。また、村田ら[6]は、高 Cr フェライト系耐熱鋼の水蒸気酸化中に多量の水素が酸化物中に侵入し、加速酸化を引き起こすとしている。高温高压水環境においても、酸化皮膜性状への鋼中水素の影響についていくつか報告されている。Hou ら[7]は、水素を添加した Alloy 600 に対し高温高压水環境にて酸化試験を実施し、水素添加により酸化が加速されることを観察している。しかしながら、その加速酸化のメカニズムについては未だ明確にはされていない。

このようなことから、SCC 初期き裂発生メカニズム解明のためにも酸化特性に及ぼす鋼中水素の影響を明らかにすることは非常に重要である。本研究では、原子力用材料の高温高压水中での酸化局在化に及ぼす水素の影響を解明するための予備検討として、低炭素オーステナイト系ステンレス鋼の大気中にて形成される酸化皮膜性状に及ぼす鋼中水素の影響について検討した。陰極電解法により鋼中に水素を添加し、高温高压水中のような様々な環境因子が重畳する複雑な雰囲気避け、単純な環境である大気雰囲気にて酸化試験に供した。その後、ラマン分光分析やグロー放電発光分光分析などによって酸化皮膜性状を調査した。

3. 2 実験方法

3.2.1 供試材および水素添加

供試材として、沸騰水型原子炉のシュラウドや再循環系配管として用いられている低炭素オーステナイト系ステンレス鋼 SUSF316L を用いた。本鋼の化学組成と溶体化处理条件を Table 1 に示す。

鋼中への水素チャージは陰極電解法によって行った。試験片形状は $10 \times 10 \times 1.0^t$ mm とし、試験片表面はコロイダルシリカにて鏡面仕上げとした。電解液として、pH を 2.5 に調整した硫酸水溶液 (80°C) にチオシアン酸アンモニウムを 0.06 mass% 添加したものをを用いた。電流密度を 50 A/m^2 として、48 h および 120 h チャージした。なお、チャージ中に形成した腐食生成物等を除去するため、チャージ後再度コロイダルシリカによる鏡面仕上げを実施した。腐食生成物除去のために要する時間はすべての試験片において 1 h に統一した。

水素チャージ後、鋼中の水素量を調査するため、昇温加熱機構付きガスクロマトグラフを用いて水素放出スペクトル測定[8,9]を実施した。昇温速度を 100°C/h とし、室温から 500°C までのスペクトルを計測した。

3.2.2 大気酸化試験

酸化試験は特に雰囲気調整することなく、大気中にて 300°C 、10 h にて実施した。試験時の昇温速度は約 600°C/h であり、試験片は 0.5 h 程度で所定の温度に達した。酸化試験後、形成された酸化皮膜性状について調査するため、光学顕微鏡観察、走査型電子顕微鏡観察、ラマン分光分析およびグロー放電発光分光分析を実施した。

Table 1 SUS F 316L の化学組成および熱処理条件

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Fe
0.015	0.29	1.21	0.023	0.001	13.36	17.50	2.03	Bal.

1040-1052°C×157 min, water cooling

3.3. 結果および考察

3.3.1 低炭素ステンレス鋼の水素放出特性

48 h および 120 h 水素をチャージした試料（以降、23mass ppm 水素添加材と 35mass ppm 水素添加材と呼ぶ）と未チャージ材の水素放出スペクトルを図 1 に示す。未チャージ材では水素が全く放出されていないのに対し、水素チャージ材では 220°C および 380°C 近傍に明瞭なピークを有するスペクトルとなっている。また、それぞれのピーク高さは水素チャージ時間の増加に伴い増加している。以降、これらの 2 つのピークをそれぞれ第一ピークおよび第二ピークとした。得られた水素放出スペクトル下の面積すなわち水素添加量を比較すると、23mass ppm 水素添加材では 24 mass ppm であったのに対し、35mass ppm 水素添加材は 35 mass ppm であった。水素量に差はあるもののピーク温度に変化がないことから、鋼中での水素の存在状態については両試料とも大きな相違はないものと考えられる。羽木ら[10]は、オーステナイト系ステンレス鋼中の水素の固溶状態を調査し、第一ピークは γ 相中の格子固溶水素に起因し、第二ピークは ϵ 相中の格子固溶水素、転位にトラップされた水素、合金元素である Ni にトラップされた水素であると報告している。詳細は現在調査中ではあるが、本ステンレス鋼に対して冷間圧延を施すと第二ピーク近傍の水素放出が活性化するという現象も観察されており、羽木らが報告しているように、第二ピークは転位など格子欠陥と相互作用している水素の放出を反映している可能性がある。ステンレス鋼中での水素の存在状態さらにはそれと後述する酸化特性との関係については今後の研究課題であるが、いずれにせよ、今回用いた陰極電解法によって水素を鋼中に十分添加できていることを確認した。

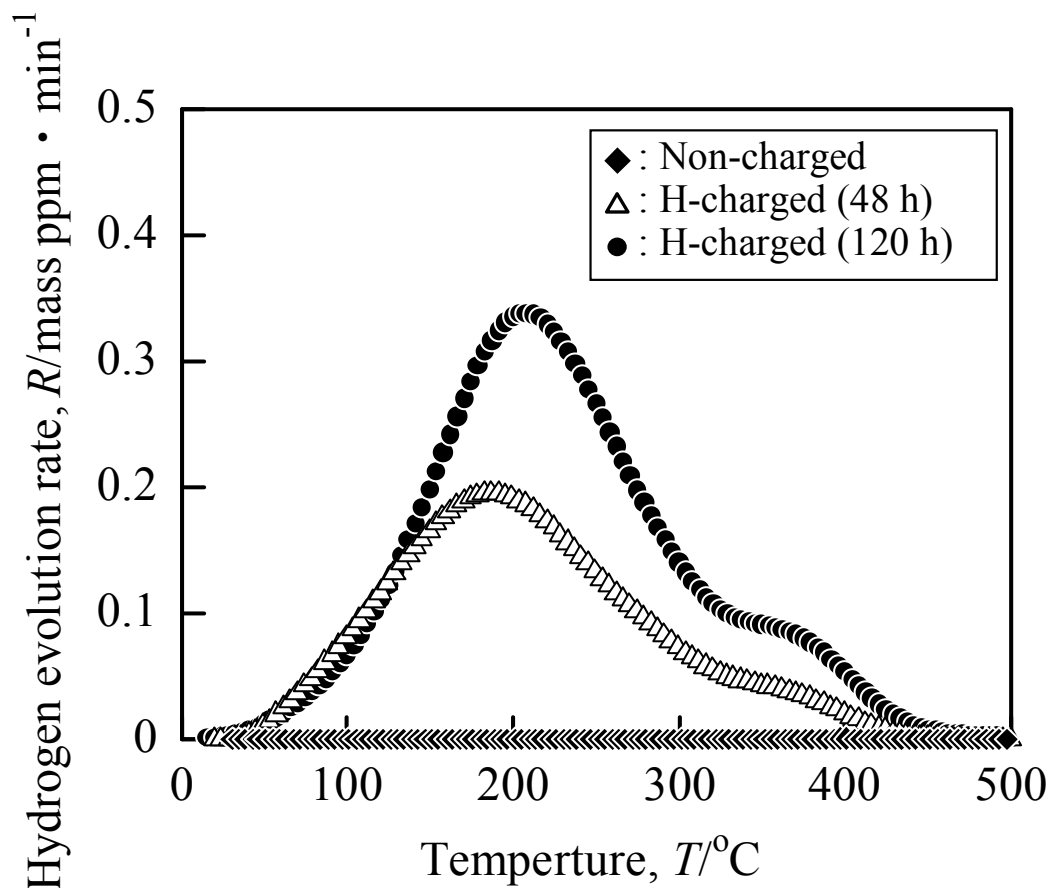


図 1 未チャージ材および水素チャージ材の水素放出スペクトル

3.3.2 酸化皮膜性状に及ぼす水素の影響

3.3.2.1 酸化皮膜表面の観察結果

未チャージ材と 23mass ppm および 35mass ppm 水素添加材を大気中にて 300°C、10 h 酸化させた試験片表面の光学顕微鏡観察結果を図 2 に示す。未チャージ材や 23mass ppm 水素添加材の表面については、酸化試験前の表面と比較してわずかに変色した程度であり、大きな差異が見られなかった。一方、35mass ppm 水素チャージを行った試料では、他の 2 試料と比較して変色の度合いが大きく、局所的に酸化が生じて結果的に結晶粒界が識別できるようになった箇所 (図 2(c)) も見受けられた。より詳細に観察するため、走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて表面観察を実施した。各試料の SEM 観察結果を示したものが図 3 である。未チャージ材では白い微粒子が均一に分布していることが見て取れる。SEM-EDS 分析により、この白い微粒子が酸化物であることを確認した。

また、SEM-EDS 分析やラマン分光分析の結果、酸素の存在や酸化物を示す明瞭なピークがほとんど観察されなかったことから、黒く見える部分はほとんど酸化されていない鋼素地あるいは極めて薄い酸化皮膜しかないと思われる。同図より、48 時間水素チャージ材では、未チャージ材と比較し若干ではあるが酸化物粒子が粗大化していることが分かる。他方、35mass ppm の水素チャージを行った試料では他の試料と比較して試料表面の凹凸が激しく、酸化が著しく加速されていた。しかし、その酸化の程度は場所によって異なり不均一で、優先的に酸化が進行している結晶粒がいくつか観察された。

3.3.2.2 水素添加に伴う酸化皮膜の変化

未チャージ材と 23mass ppm および 35mass ppm 水素添加材の代表的なラマン分光分析結果をまとめて示したものが、図 4 である。同図には、過去の文献[11]を参考に、代表的な酸化物のピーク位置を併せて図示してある。いずれの試料においても 500 cm^{-1} 近傍に比較的大きなピークが認められるが、未酸化の試料においても観察されたことから、酸化物に起因するピークではなくバックグラウンドである。同図より、未チャージ材や 23mass ppm 水素添加材には Fe_2O_3 に起因するピークしかないのがわかる。一方、35mass ppm 水素添加材では、それに加え $(\text{Fe},\text{Mn})\text{Fe}_2\text{O}_4$ や $(\text{Fe},\text{Mn})\text{Cr}_2\text{O}_4$ といったスピネル系酸化物のピークが明瞭に認められる。なお、このスピネル系酸化物のピークに関しては、いくつかのピークが重畳しているため、ラマン分光分析結果のみでは具体的に酸化物を特定することはできない。

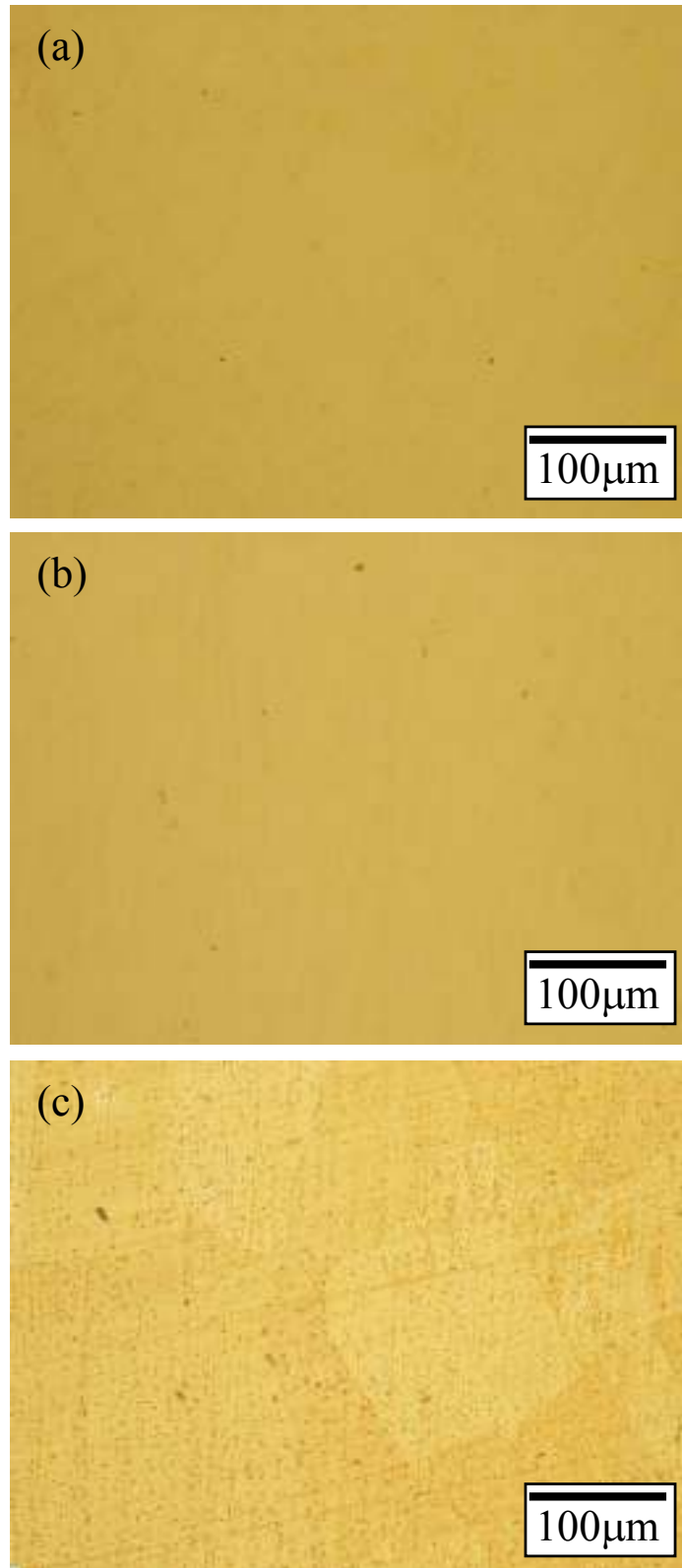


図 2 酸化試験後表面の光学顕微鏡観察結果 (a) 未チャージ材, (b) 23mass ppm 水素チャージ材, (c) 35mass ppm 水素チャージ材.

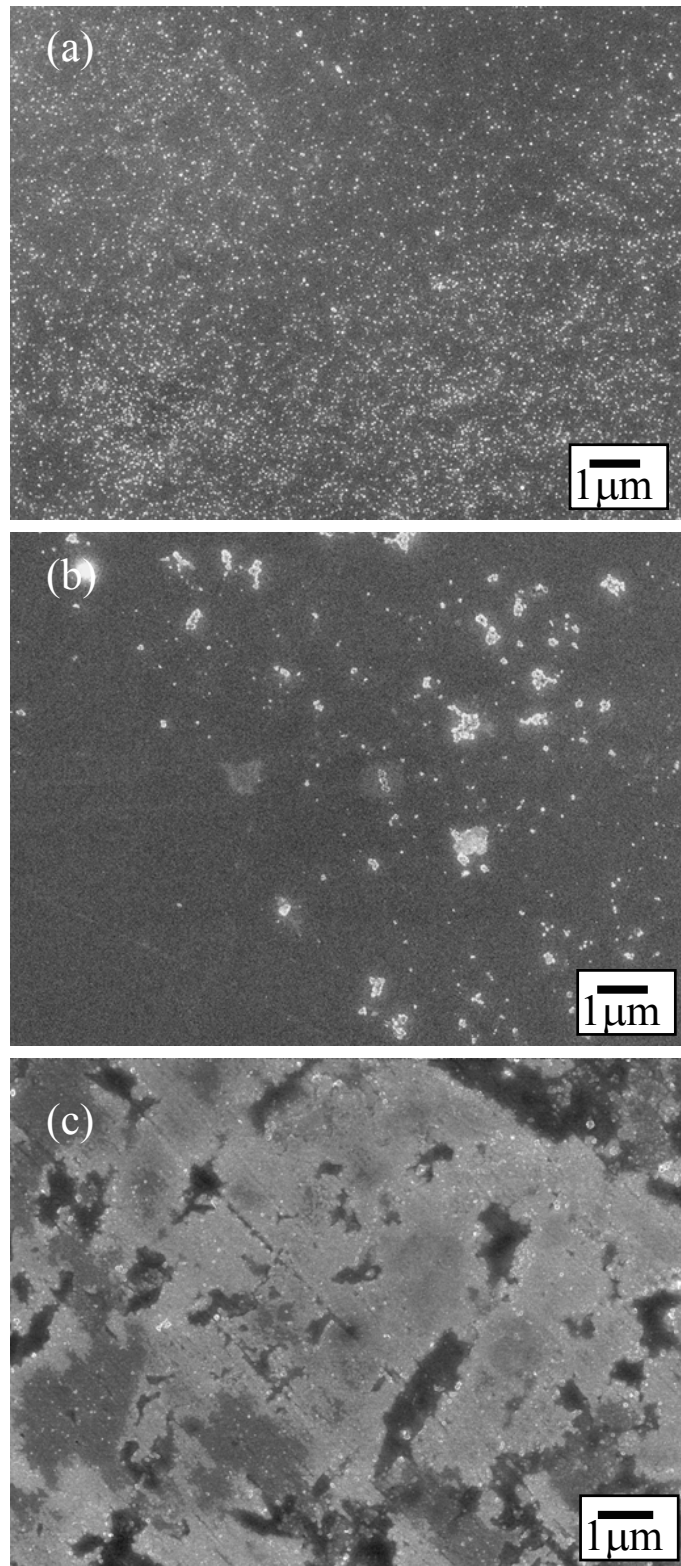


図 3 酸化試験後表面の SEM 観察結果 (a) 未チャージ材, (b) 23mass ppm 水素チャージ材, (c) 35mass ppm 水素チャージ材

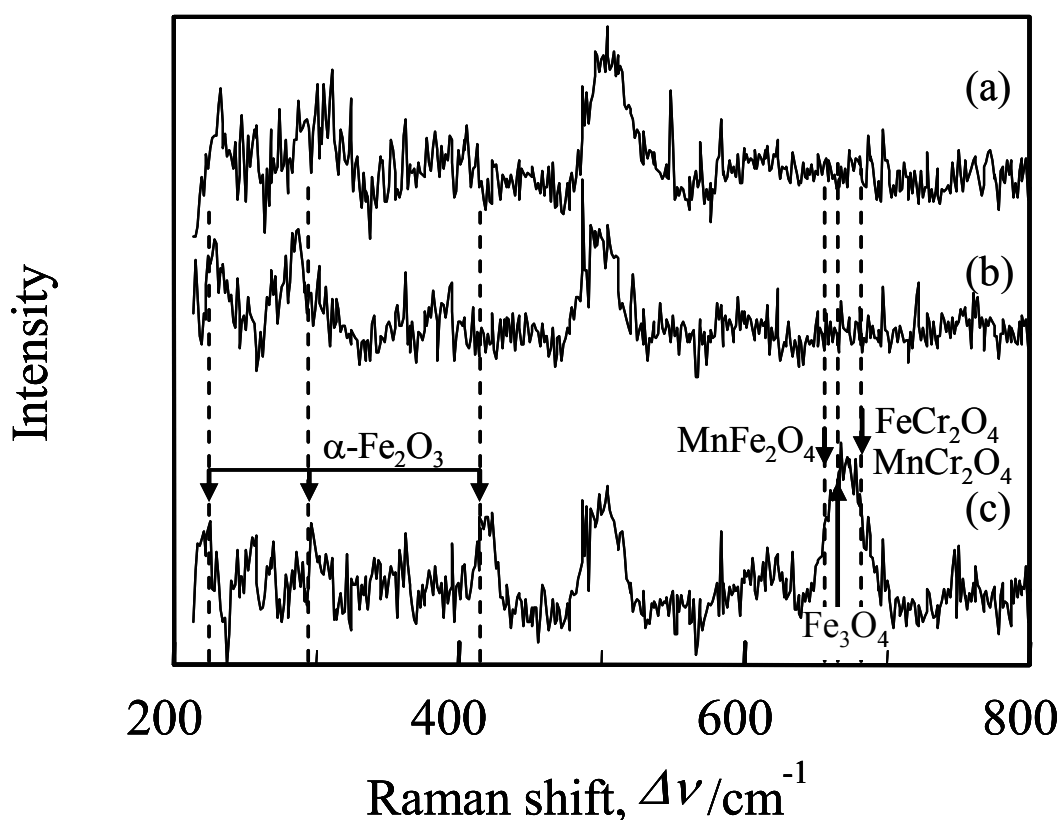


図4 酸化試験片のラマン分光分析結果 (a) 未チャージ材, (b) 23mass ppm 水素チャージ材, (c) 35mass ppm 水素チャージ材

SEM 観察やラマン分光分析では酸化皮膜表面の性状調査は可能であるが、酸化皮膜内部の情報は知り得ない。そこで、酸化皮膜構造について詳細に調査するため、各試料の酸化後試験片をグロー放電発光分光分析 (GDOES) に供した。得られた結果、すなわち原子濃度をスパッタ深さに対しプロットしたものを図5に示す。図5中のO (酸素) 濃度の比較的高い表面近傍において、Fe および Cr が濃化した領域がすべての試料において観察される。本研究では、より表面側に位置し Fe 富化の酸化皮膜を外層酸化皮膜、Cr 富化で基材側の酸化皮膜を内層酸化皮膜と呼ぶこととした。内層酸化皮膜に対応していると思われる Cr ピークの幅を比較すると、未チャージ材と 23mass ppm 水素添加材では 4~5 nm であるのに対し、35mass ppm 水素添加材では 7~8 nm と 2 倍程度酸化皮膜が厚く形成されていることがわかる。

未チャージ材と 23mass ppm 水素添加材の結果をみると、両者ともよく似た傾向を示していることがわかる。つまり、外層酸化皮膜では Fe が濃化しているのに対して、内層酸化皮膜では Ni や Cr などが濃化した領域が形成されている。他方、35mass ppm 水素添加材の結果は他のものとは様相が幾分異なる。すなわち、いずれの元素の濃度プロファイルも比較的なだらかであり、他の試料と比べ外層酸化皮膜での Ni と Cr の濃度が比較的高くなっている。なお、外層皮膜において Mn の濃化した領域が見られないことから、前述したラマン分光分析結果に見られたスピネル系酸化物は Fe_3O_4 や FeCr_2O_4 などであると考えられる。酸化物中の Cr 濃度のみの変化を抽出し、3 試料を比較したものが図 6 である。内層酸化皮膜に対応していると思われるピーク位置（未チャージ材と 23mass ppm 水素添加材：4～5 nm、35mass ppm 水素添加材：7～8 nm）で比較すると、未チャージ材や 23mass ppm 水素添加材の Cr 濃度は 30～35% 程度であるのに対し、35mass ppm 水素添加材では 20% 程度と 2/3 程度まで大きく減少している。

3.3 水素誘起加速酸化メカニズム

このように、低炭素オーステナイト系ステンレス鋼中に水素を 35 mass ppm 添加することによって、不均一ではあるものの、 Fe_3O_4 や FeCr_2O_4 などの比較的厚いスピネル系酸化物が形成され、酸化が加速されることがわかった。しかし、この水素誘起加速酸化（HAO: Hydrogen Accelerated Oxidation）には臨界水素量のようなものがあるようで、水素を 24 mass ppm 添加したステンレス鋼では加速酸化は生じなかった。また、HAO が生じている内層皮膜中の Cr 濃度が 20% 程度と比較的低いことから、HAO メカニズムには内層皮膜での Cr 濃度減少が大きく影響しているものと推測される。

寺地ら[12]は、加圧水型原子炉模擬環境中にてオーステナイト系ステンレス鋼を対象に酸化試験を実施し、内層皮膜中の Cr 濃度の減少に伴い酸化皮膜厚さが増加することを見出している。また、この現象はスピネル酸化物中でのサイト選択エネルギーによって説明できるとも報告している。すなわち、Cr イオンが Fe や Ni イオンと比較して、正 8 面体サイトを占有しやすいため、内層のスピネル酸化物中に Cr が多く存在すると Fe や Ni イオンの拡散経路が減少するため、結果として

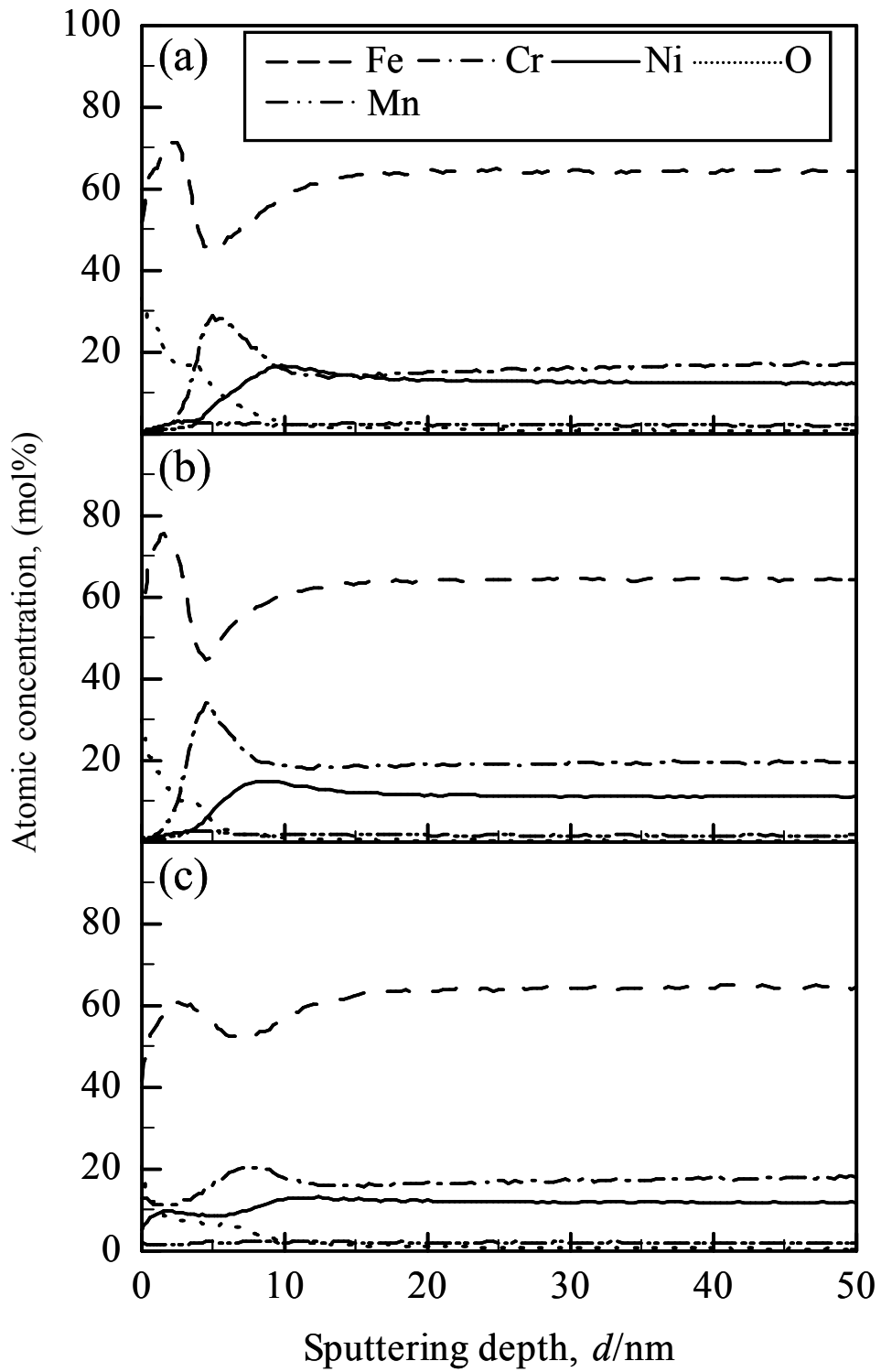


図5 酸化試験片のGDOES分析結果(a)未チャージ材, (b)23mass ppm水素チャージ材, (c)35mass ppm水素チャージ材

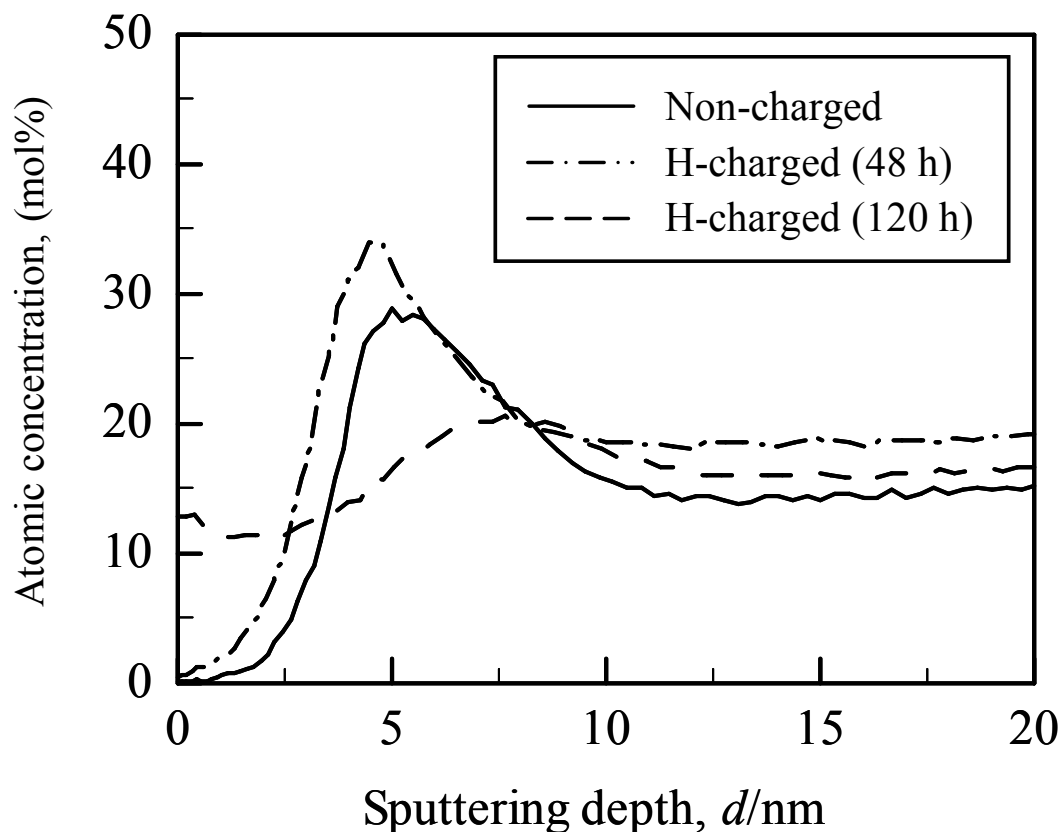


図 6 水素添加に伴う内層中 Cr 濃度の変化

外層の酸化が抑制されることになる。逆に言えば、内層中の Cr 濃度が減少すると、Fe や Ni イオンの拡散経路が増加し、金属イオンの外方拡散が加速されることになる。

このようなことから、本研究で観察された水素添加に伴う加速酸化すなわち HAO は、内層皮膜中での Cr 濃度減少と密接に関係しているものと思われる。しかしながら、水素添加によるこの Cr 濃度減少のメカニズムについては未だよくわかっておらず、HAO メカニズムの全貌を明らかにするには、シミュレーションなどを含めたアトミスティックなより詳細な検討を今後行っていく必要がある。

3.4. 結言

本研究では、SCC 初期き裂発生・進展メカニズム解明の予備検討として、低炭素オーステナイト系ステンレス鋼の大気酸化挙動に及ぼす鋼中水素の影響について検討した。得られた知見をまとめて以下に示

す。

- (1) 陰極電解後の水素昇温脱離分析により、2つの明瞭なピークを有する水素放出スペクトルが計測され、本陰極電解法によって鋼中へ水素を添加できていることを確認した。
- (2) 水素を 35 mass ppm 添加すると、 Fe_2O_3 に加え Fe_3O_4 や FeCr_2O_4 などのスピネル系酸化物が比較的厚く形成され、鋼中水素によって酸化が加速（水素誘起加速酸化、HAO: Hydrogen Accelerated Oxidation）されることが明らかとなった。しかし、水素吸蔵量が 24 mass ppm の水素チャージ材では酸化は加速されず、スピネル系酸化物は形成されなかった。
- (3) HAO が生じていない試料における内層酸化皮膜中の Cr 濃度が 30~35%程度であるのに対して、HAO が観察された試料では 20%程度となっており、水素添加により内層皮膜中の Cr 濃度が減少した。

参考文献

- [1] T. Shoji: Research Activities of Stress Corrosion Cracking Session, ISaG2008 (The University of Tokyo, Tokyo, 2008)
- [2] S. Wang, T. Shoji and N. Kawaguchi: Corrosion **61**(2005), 137-144.
- [3] T. Shoji: Met. Technol. (Jpn.) **73**(2003), 724-726.
- [4] K. Nakagawa, Y. Matsunaga and T. Yanagisawa: Materials at High Temperatures, **18**(2001), 51-56.
- [5] K. Nakagawa, Y. Matsunaga and T. Yanagisawa: Materials at High Temperatures, **20**(2003), 67-73.
- [6] Y. Murata, K. Nagai, M. Nakai, T. Kunieda and M. Morinaga: J. Jpn. Inst. Met., **71**(2007), 68-75.
- [7] J. Hou, Q. J. Peng, K. Sakaguchi, Y. Takeda, J. Kuniya and T. Shoji: Corrosion Science, **52**(2010), 1098-1101.
- [8] S. Komazaki, K. Kobayashi, T. Nakayama and Y. Kohno: Materials Transactions, **47**(2006), 1994-1998.
- [9] K. Takai, K. Murakami, N. Yabe, H. Suzuki and Y. Hagiwara: J. Jpn. Inst. Met., **72**(2008), 448-456.
- [10] H. Hagi and T. Yanagawa: Memoirs of the Fukui University of Technology, **37**(2007), 109-116
- [11] Y. Furunushi and M. Masuda: Tetsu to Hagane, **85**(1999), 143-148.
- [12] T. Terachi and K. Arioka: INSS Journal, **11**(2004), 153-160.

第 4 章 BWR 模擬環境中における酸化皮膜性状に及ぼす鋼中水素の影響

4.1 緒言

本章では、原子力用材料の高温高压水中での酸化局在化に及ぼす水素の影響を解明するため、低炭素オーステナイト系ステンレス鋼の高温高压水中にて形成される酸化皮膜性状に及ぼす鋼中水素の影響について検討した。陰極電解法により鋼中に水素を添加し、BWR を模擬した環境にて酸化試験に供した。その後、SEM 観察やラマン分光分析によって酸化皮膜性状を調査した。本章ではまず高温高压水中にて形成される酸化皮膜性状への水素の影響について、その現象論について記す。

4.2.実験方法

4.2.1 供試材および水素添加

供試材として、沸騰水型原子炉のシュラウドや再循環系配管として用いられている低炭素オーステナイト系ステンレス鋼 SUSF316L を用いた。

鋼中への水素チャージは陰極電解法によって行った。試験片形状は $10 \times 10 \times 0.5^t$ mm とし、試験片表面はコロイダルシリカにて鏡面仕上げとした。電解液として、pH を 2.5 に調整した硫酸水溶液 (80°C) にチオシアン酸アンモニウムを 0.06 mass% 添加したものをを用いた。電流密度を 50 A/m^2 として、48 h および 120 h チャージした。なお、チャージ中に形成した腐食生成物等を除去するため、チャージ後再度コロイダルシリカによる鏡面仕上げを実施した。腐食生成物除去のために要する時間はすべての試験片において 1 h に統一した。

4.2.2 高温高压水中酸化試験

曝露試験は、温度 288°C、圧力 9 MPa、溶存酸素量 2 ppm、電気伝導度 $0.06 \mu\text{S/cm}$ 以下、流量 0.5 l/h 以下に制御した BWR 模擬環境中で実施した (図 1, 2)。酸化試験時間は 1 時間、3 時間、12 時間、100



図 1 スモールパンチ試験装置の外観

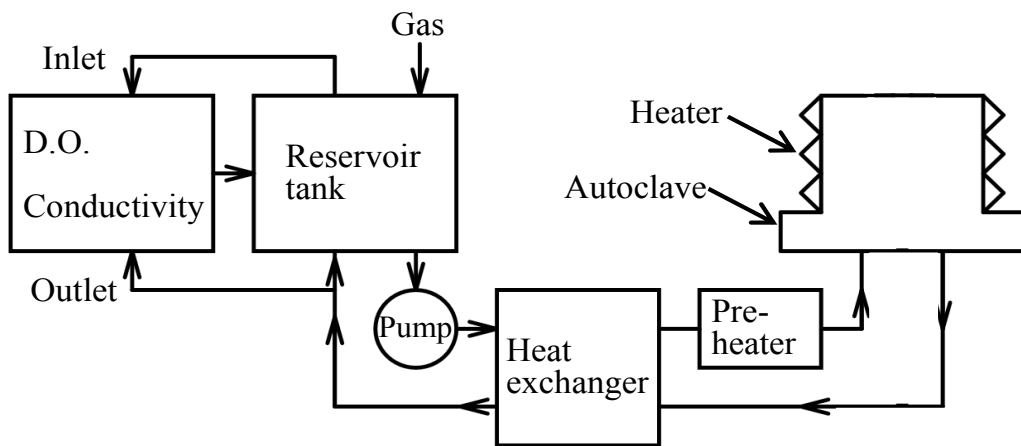


図 2 高温高圧水循環装置模式図

時間、166 時間、332 時間、887 時間とした。酸化試験後、外層酸化皮膜性状を SEM 観察およびラマン分光分析により調査し、内層酸化皮膜を含めた詳細分析を XPS を用いて実施した。

4.3 結果及び考察

4.3.1 鋼中水素の酸化皮膜性状への影響

水素未添加材（溶体化処理材）、23mass ppm 水素添加材および 35mass ppm 水素添加材をそれぞれ 1 時間、3 時間、12 時間、100 時間、332 時間および 887 時間曝露した後の試験片表面の様子とラマン分光分析結果を示したものがそれぞれ図 3～22 である。また、各試料の 100 時間曝露試験片の結果のみを抽出したものが図 23～26 である。各試料の曝露時間の増加に伴う外層酸化皮膜の変化について見てみると、いずれの試料においても曝露時間の増加と共に酸化粒子が大きくなっていることがわかる。また、図 23～26 の結果を見てみると、水素未添加材と水素添加材の結果を比較すると、同じ曝露時間でも水素を添加した試料の方が酸化粒子が粗大化している。酸化粒子の曝露時間依存性について検討するため、SEM 写真より外層酸化粒子のサイズを計測した。得られた結果を曝露時間に対しプロットしたのが図 27 である。いずれの試料においても対数則に従い、曝露時間の増加に伴い酸化粒子が大きくなっていることがわかる。また、各試料について同じ曝露時間にて比較し水素添加の影響について見てみると、水素添加量の増加に伴い酸化粒子サイズは増加していることがわかる。つまり、鋼中に存在する水素は、大気酸化のみならず高温高压水中においても酸化を加速することが明らかとなった。高温高压水中にて形成される酸化皮膜の場合、酸化皮膜は対数則に従い成長することが知られている[1-6]。そこで対数則での整理を試みた。その結果が図 28 である。それぞれの近似曲線の傾きから対数則における酸化速度定数を求めると、水素未添加材では 29 nm/h、23massppm 水素添加材では 80 nm/h、35massppm 水素添加材では 123 nm/h となった。水素未添加材について過去の文献より得られた対数則における酸化速度定数との比較を行うと、本研究により得られた速度定数は 29 nm/h であるのに対し、文献値[1,2]では 10~69 nm/h と近い値が得られた。これは本研究で得られた酸化試験結果が妥当であることを裏付けている。

形成された外層酸化皮膜について調査するため実施したラマン分光分析の結果についてみてみると、水素未添加材では Fe_3O_4 を主として、 NiFe_2O_4 がわずかに形成される傾向があり、その種類は曝露時間に依存せず一定であることがわかる。他方、水素添加した試料の結果について見てみると、未添加材と同様に曝露時間依存性はないものの、いずれのチャージ時間においても Fe_3O_4 ではなく NiFe_2O_4 が主に形成されている。つまり、鋼中の水素により外層酸化物サイズの増加だけでなく酸化物種も変化することが明らかとなった。

ラマン分光分析や SEM 観察では外層酸化皮膜の性状調査は可能ではあるものの、内層酸化皮膜の情報は知り得ない。そこで、内層も含めより詳細に調査するため、35mass ppm 水素添加材と水素未添加材を 166 時間曝露した試料を XPS 分析に供した。原子濃度をスパッタ深さに対しプロットしたものを図 29 に示す。酸素濃度が表層から半分となるスパッタ深さによって定義される皮膜厚さを比較すると、水素添加材は 705 nm、水素未添加材は 247 nm と水素添加により 3 倍程度酸化皮膜が厚く形成されており、前述した外層酸化皮膜の SEM 観察結果と整合がとれていた。酸化物中の Cr のみの変化を抽出したものが図 30 である。内層に対応していると思われるピークの位置で濃度を比較すると、水素添加した試料は水素添加していないものに比べて 2~3% 程度 Cr 量が減少していることがわかる。すなわち、鋼中に水素を添加することにより内層中の Cr 量が減少することが明らかとなった。より詳細に観察するため外層酸化物および内層酸化皮膜の組成について、TEM-EDS 分析を実施した。120 時間水素チャージ材と水素未添加材を 887 時間酸化させた試料の TEM 観察結果と各領域の EDS 結果を併せたものを図 31 に示す。いずれの試料においても、外層酸化皮膜、内層酸化皮膜および母相の三層構造を有している。内層の EDS 分析結果（図 31 中の③に対応）について見てみると、水素未添加材の Cr 量は 20% 程度であるのに対し、水素チャージ材では 7% 程度と 1/3 程度まで大きく減少していた。

本研究で見られた高温高压水中での酸化挙動への鋼中水素の影響についてまとめたものを図 30 に示す。鋼中に水素を添加することにより、酸化物粒子サイズが著しく増大するとともに、外層の酸化物種が Fe_3O_4 から NiFe_2O_4 に変化することが明らかとなった。これまでに大気酸化や水蒸気酸化への水素の影響についてはさまざまな研究者によって議論されてはいるものの[2-8]、低炭素オーステナイト系ステンレ

ス鋼での高温高圧水中における酸化挙動への水素の影響についてはこれまで報告例は存在しない。そこで本研究ではこのような水素による加速酸化を水素誘起加速酸化(Hydrogen Accelerated Oxidation: HAO)と命名した。

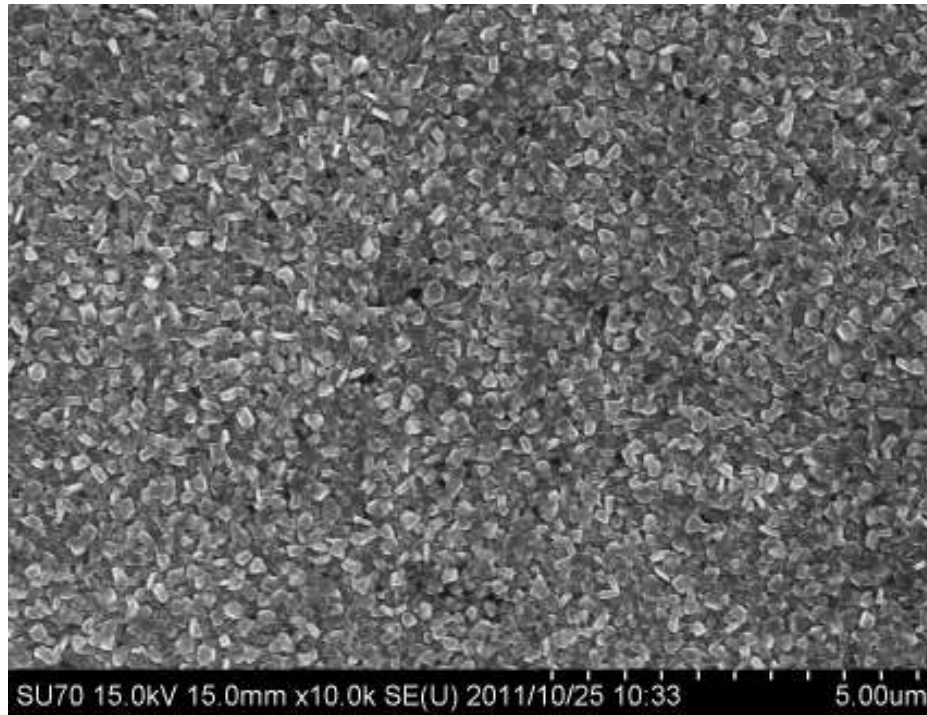


図 3 水素未添加材の 1 時間曝露試験後の SEM 観察結果

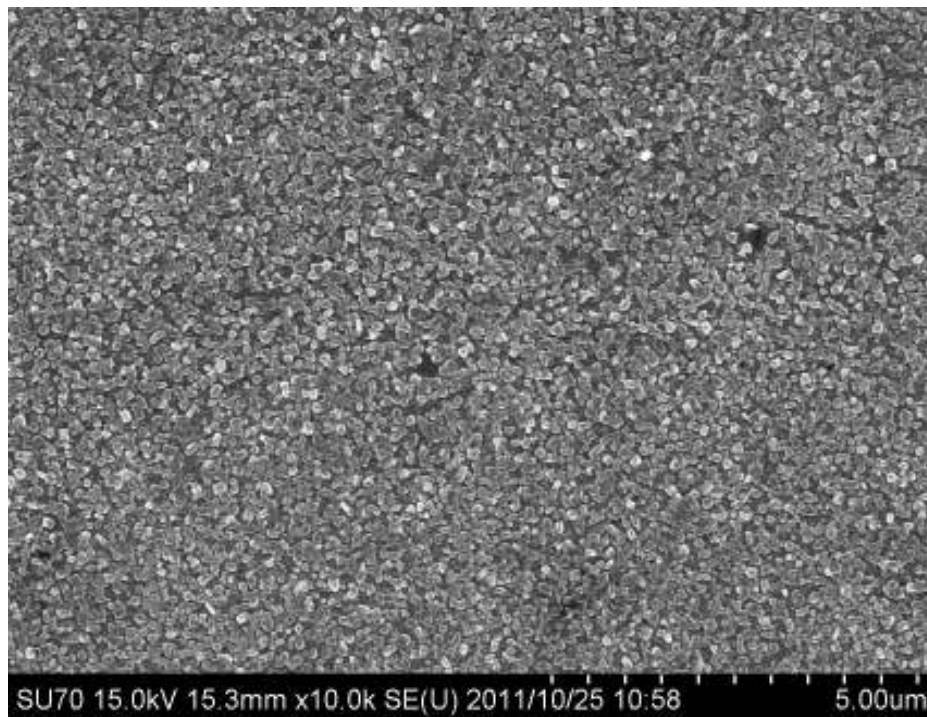


図 4 水素未添加材の 3 時間曝露試験後の SEM 観察結果

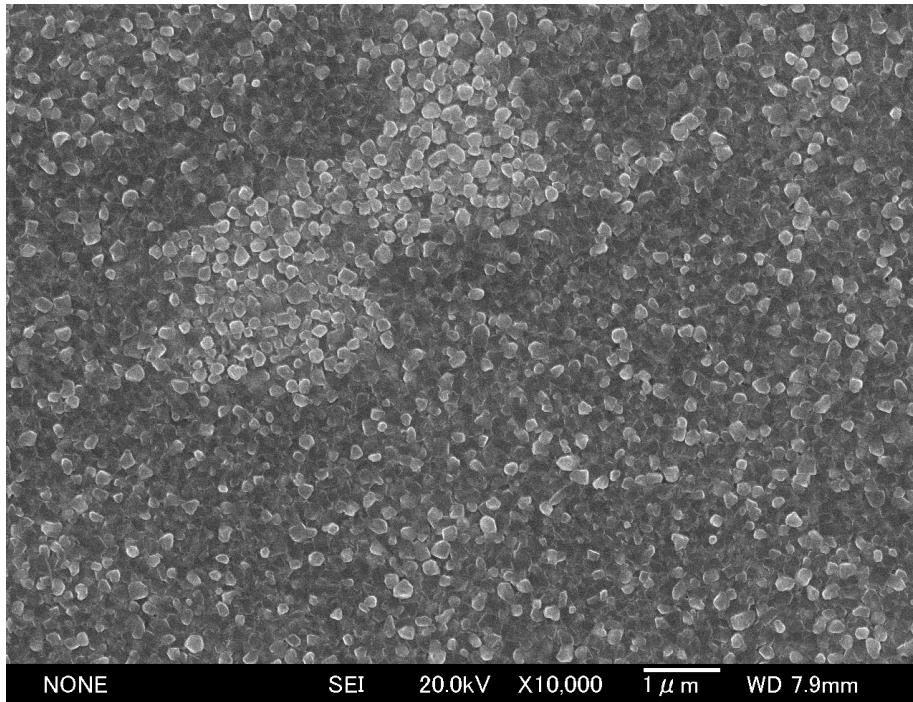


図 5 水素未添加材の 12 時間曝露試験後の SEM 観察結果

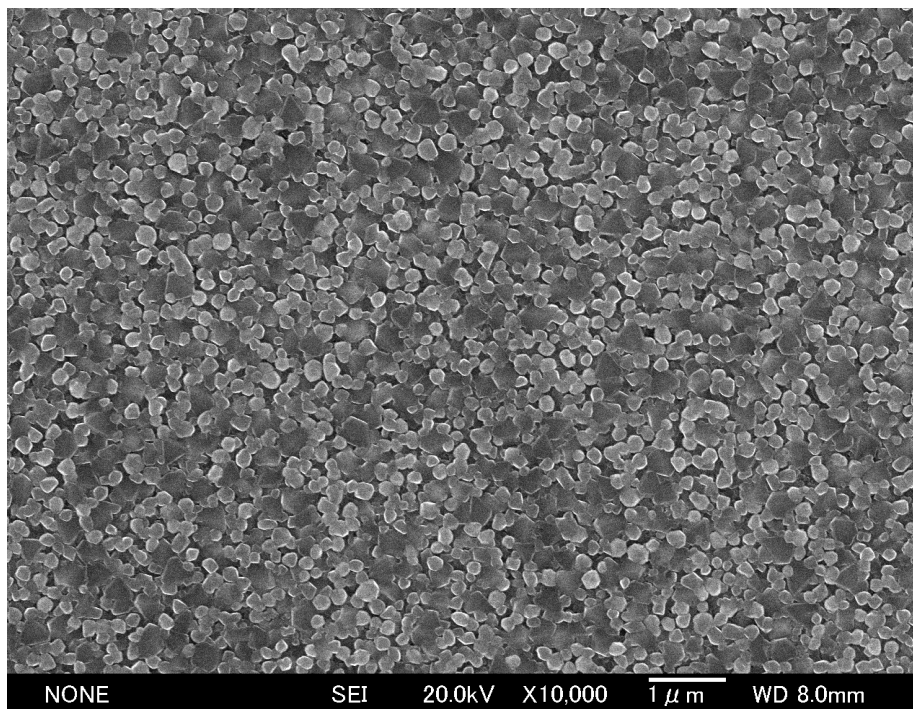


図 6 水素未添加材の 100 時間曝露試験後の SEM 観察結果

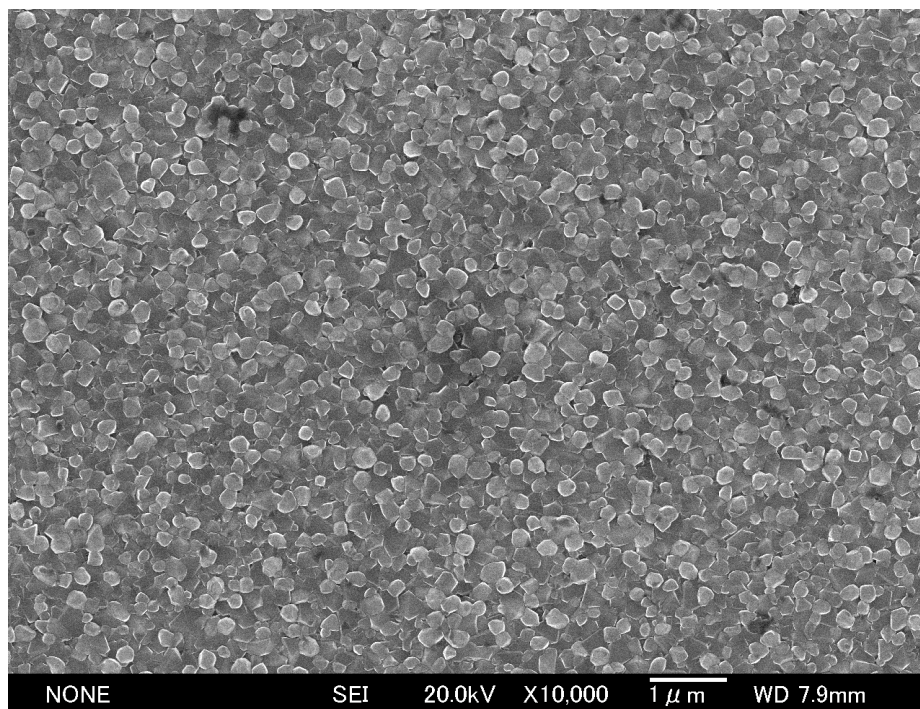


図 7 水素未添加材の 332 時間曝露試験後の SEM 観察結果

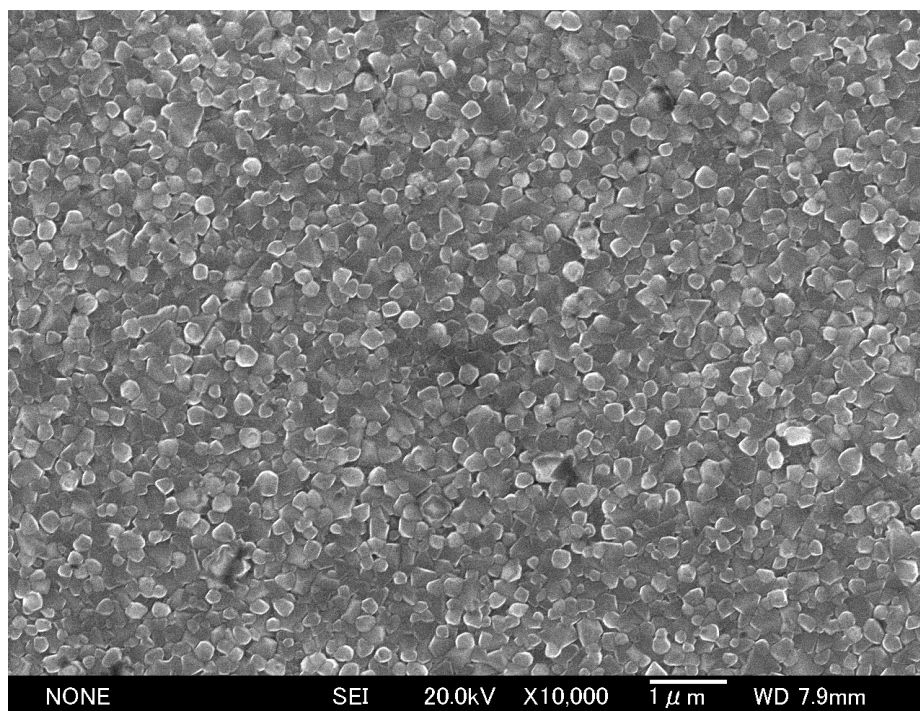


図 8 水素未添加材の 887 時間曝露試験後の SEM 観察結果

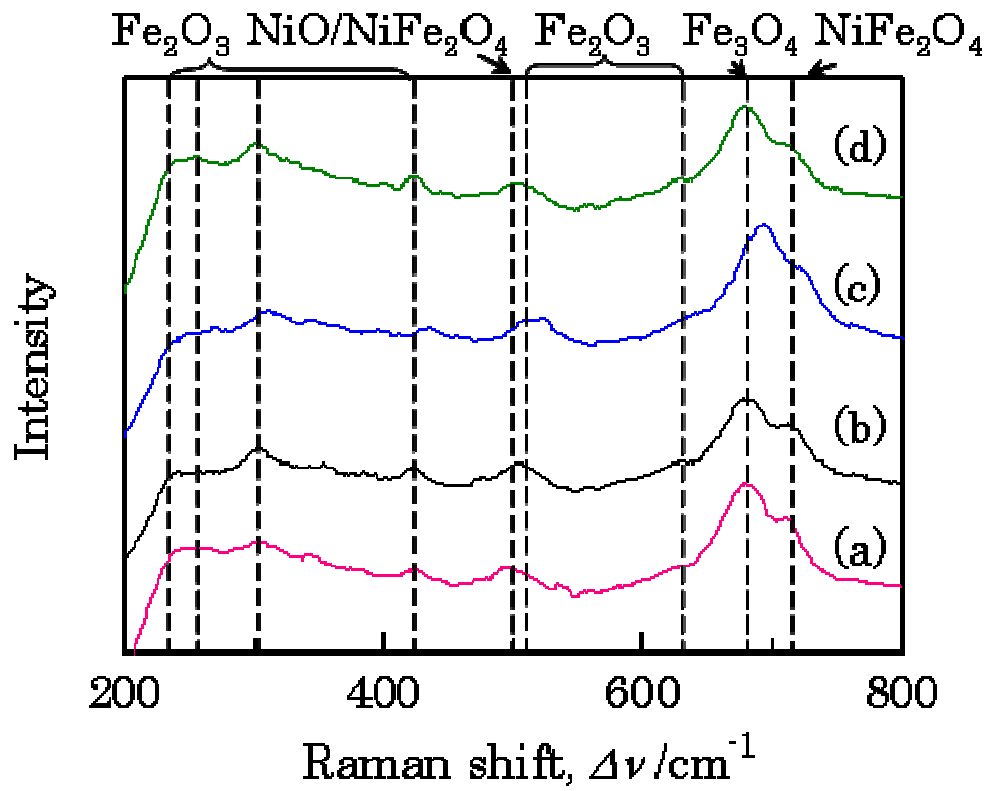


図 9 水素未添加材のラマン分光分析結果，(a)12 時間，(b)100 時間，(c)332 時間，(d)887 時間

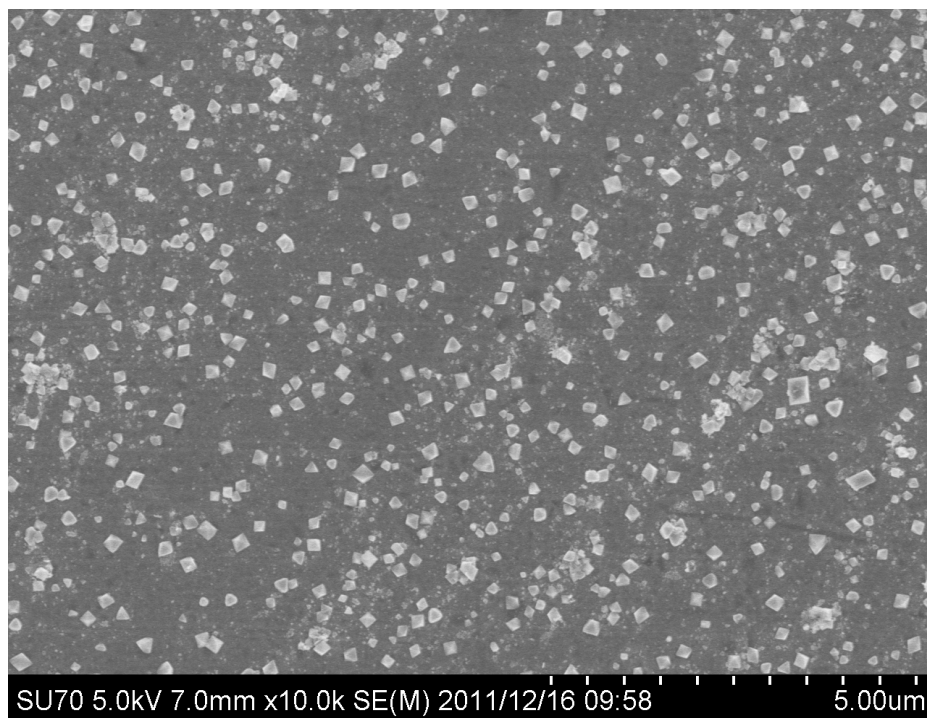


図 10 23mass ppm 水素添加材の 1 時間曝露試験後の SEM 観察結果

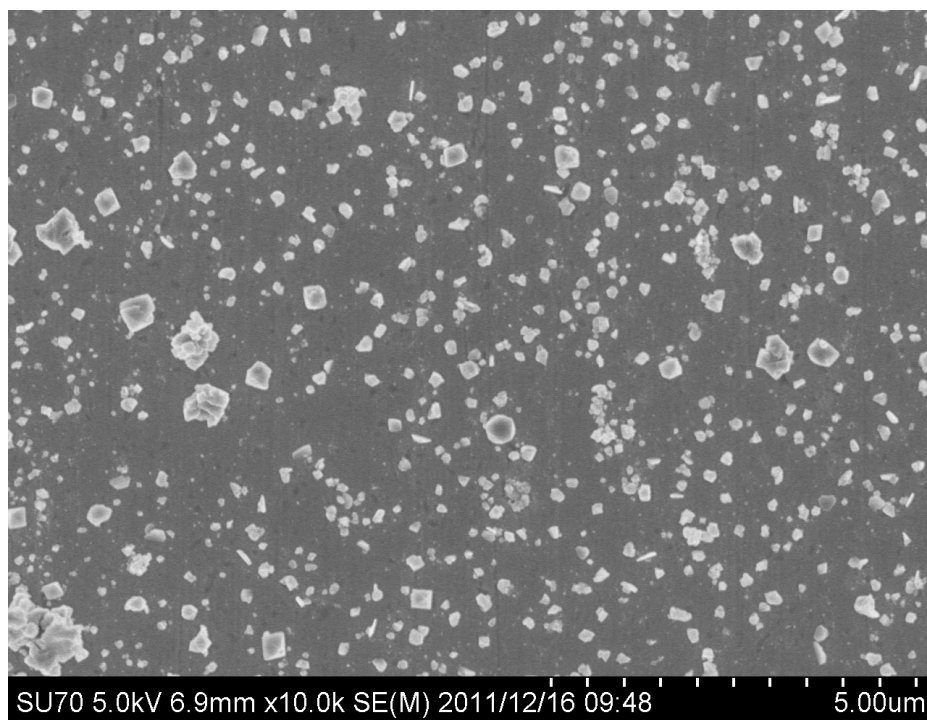


図 11 23mass ppm 水素添加材の 3 時間曝露試験後の SEM 観察結果

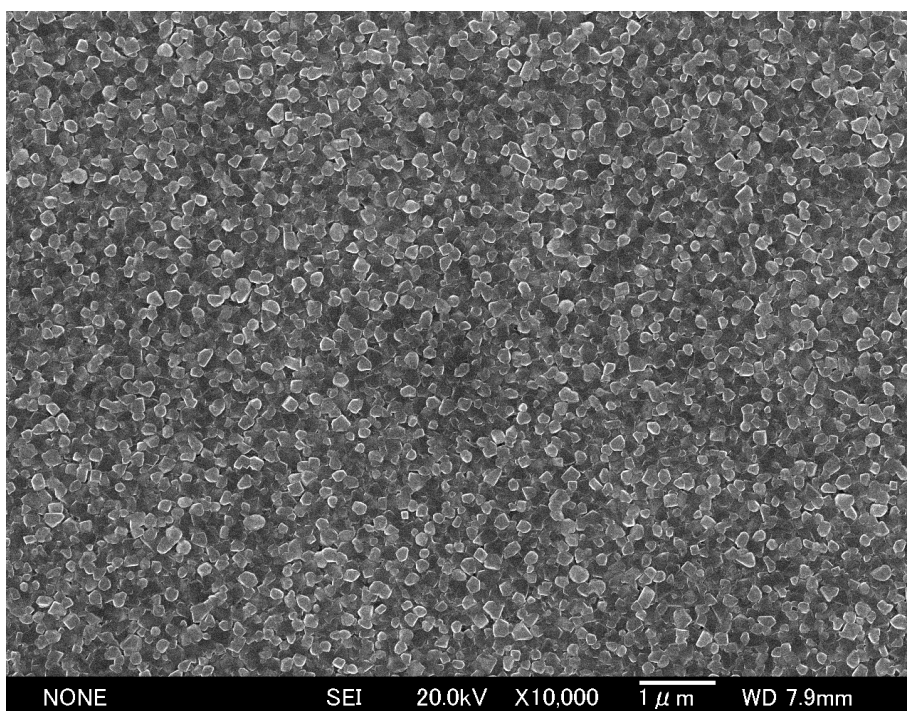


図 12 23mass ppm 水素添加材の 12 時間曝露試験後の SEM 観察結果

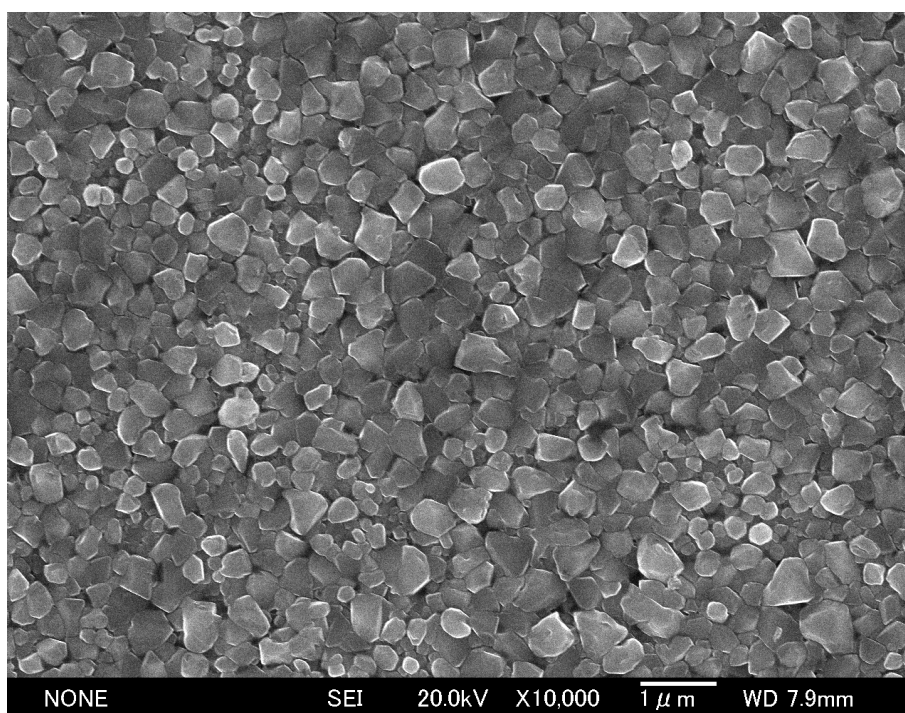


図 13 23mass ppm 水素添加材の 100 時間曝露試験後の SEM 観察結果

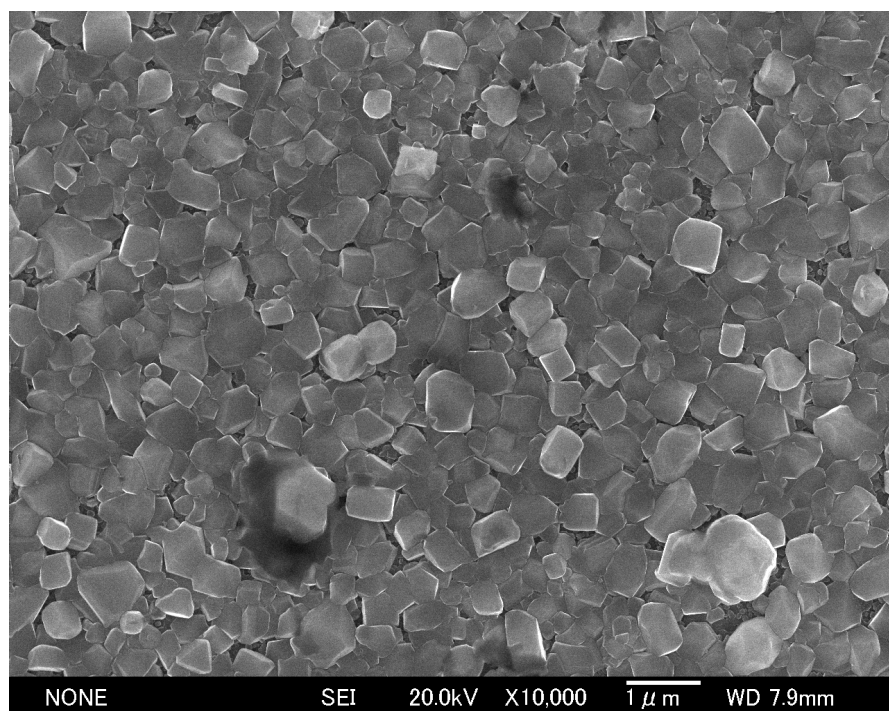


図 14 23mass ppm 水素添加材の 332 時間曝露試験後の SEM 観察結果

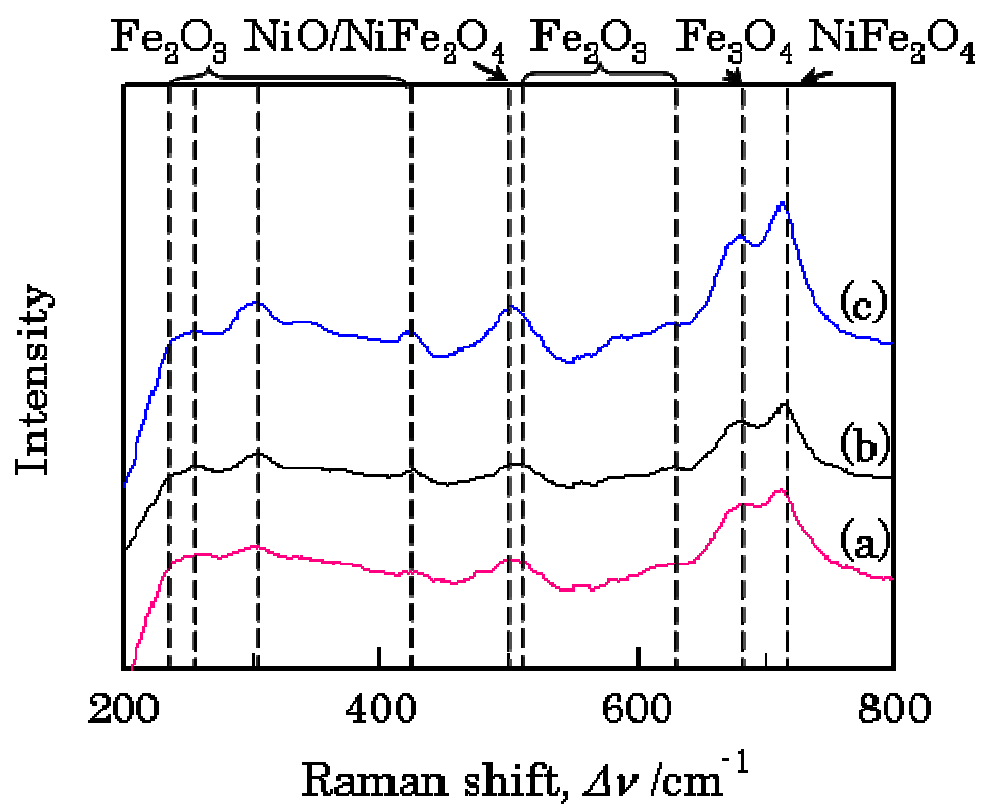


図 15 23mass ppm 水素添加材のラマン分光分析結果, (a)12 時間, (b)100 時間, (c)332 時間

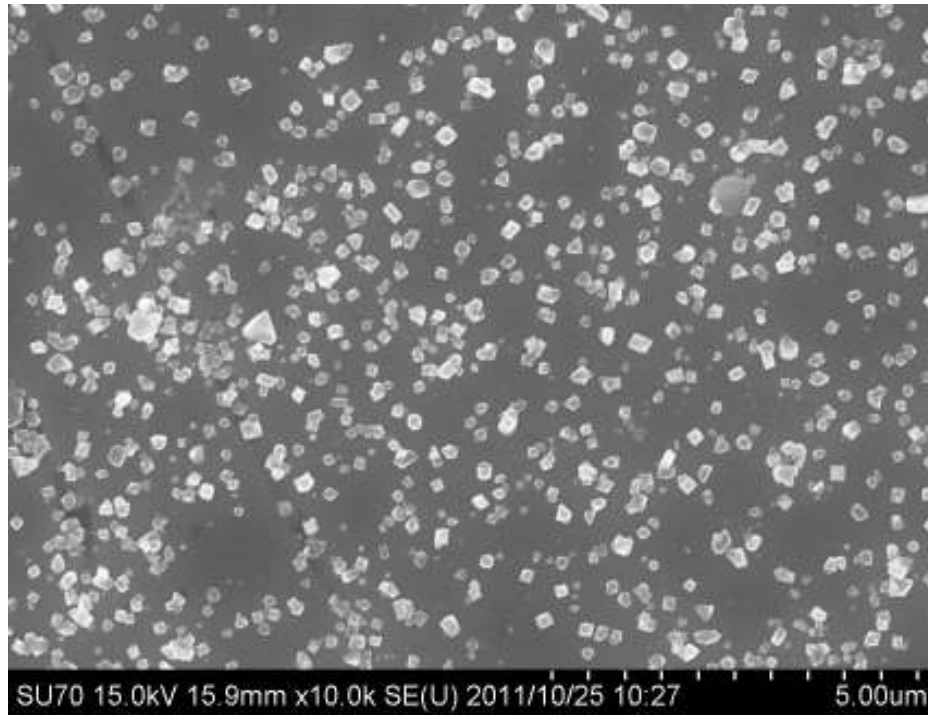


図 16 35mass ppm 水素添加材の 1 時間曝露試験後の SEM 観察結果

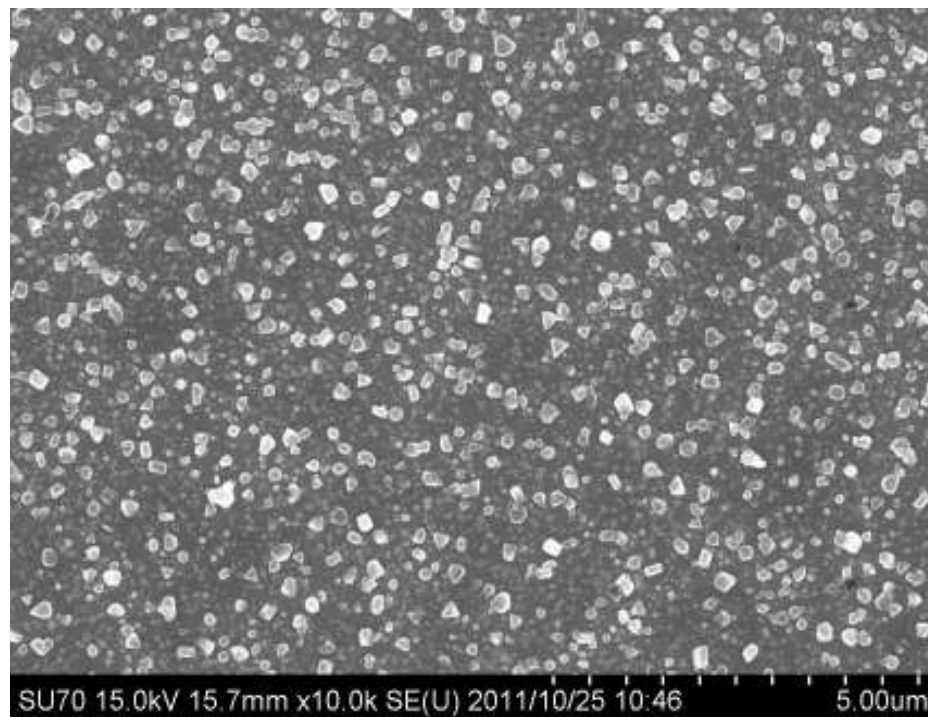


図 17 35mass ppm 水素添加材の 3 時間曝露試験後の SEM 観察結果

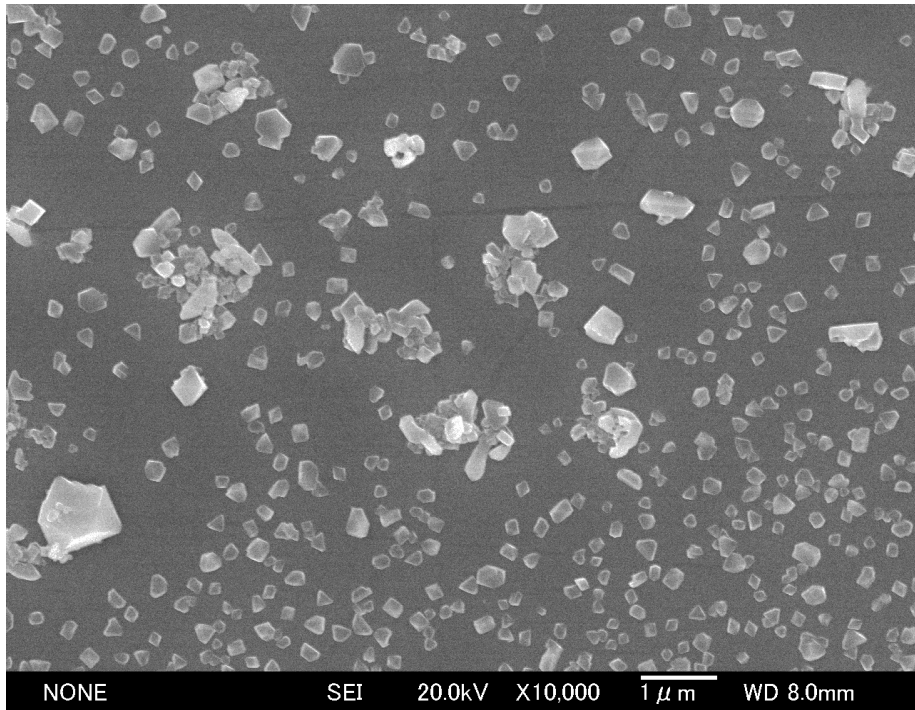


図 18 35mass ppm 水素添加材の 12 時間曝露試験後の SEM 観察結果

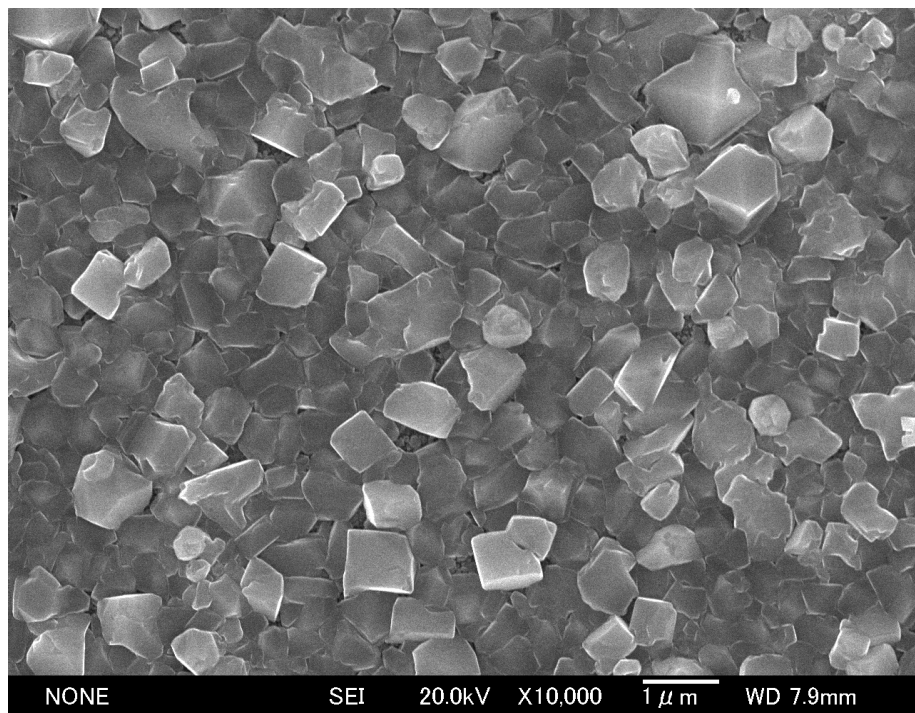


図 19 35mass ppm 水素添加材の 100 時間曝露試験後の SEM 観察結果

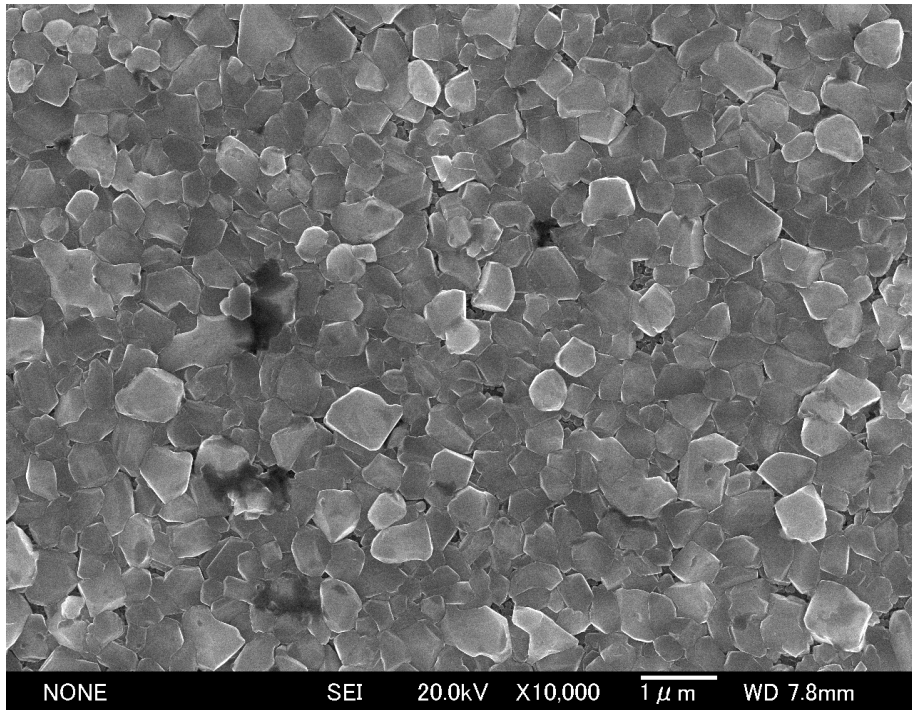


図 20 35mass ppm 水素添加材の 332 時間曝露試験後の SEM 観察結果

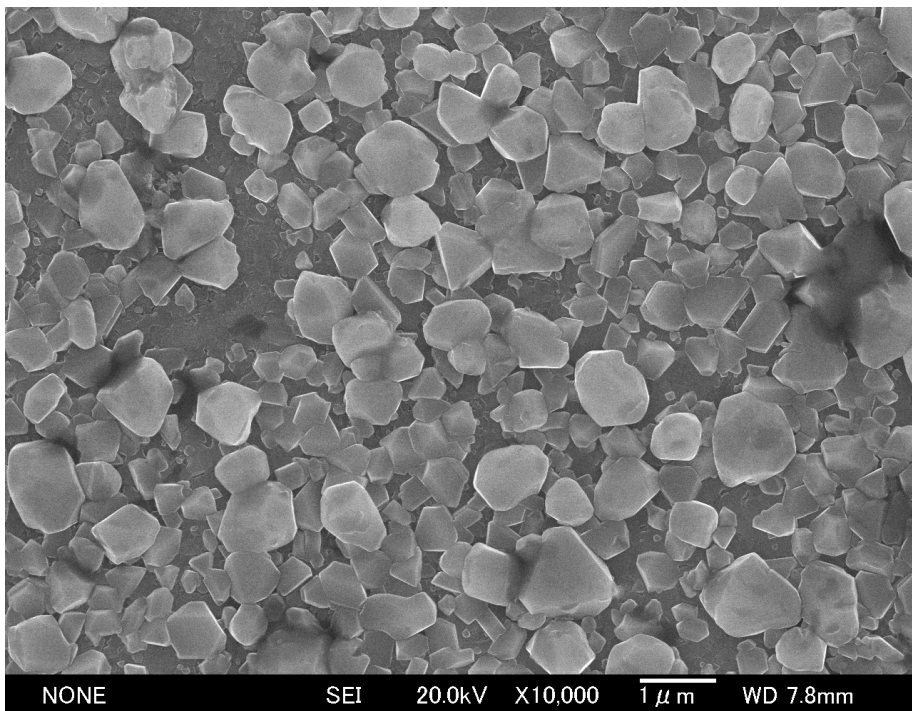


図 21 35mass ppm 水素添加材の 887 時間曝露試験後の SEM 観察結果
87 時間

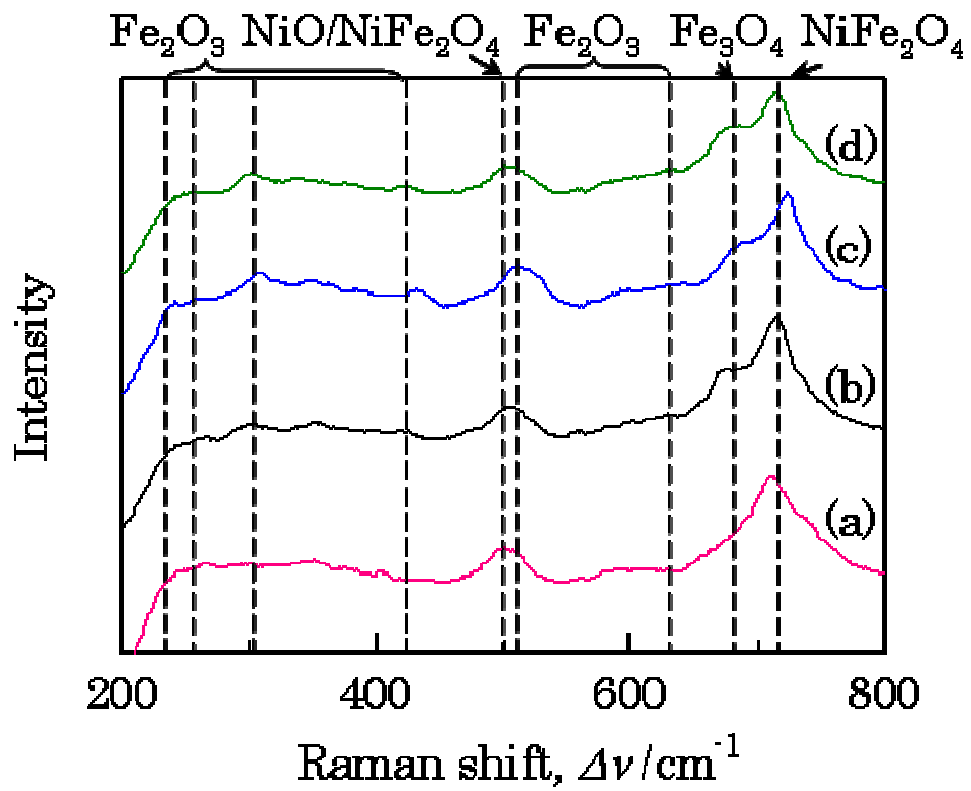


図 22 35mass ppm 水素添加材のラマン分光分析結果，(a) 12 時間，(b) 100 時間，(c) 332 時間，(d) 887 時間

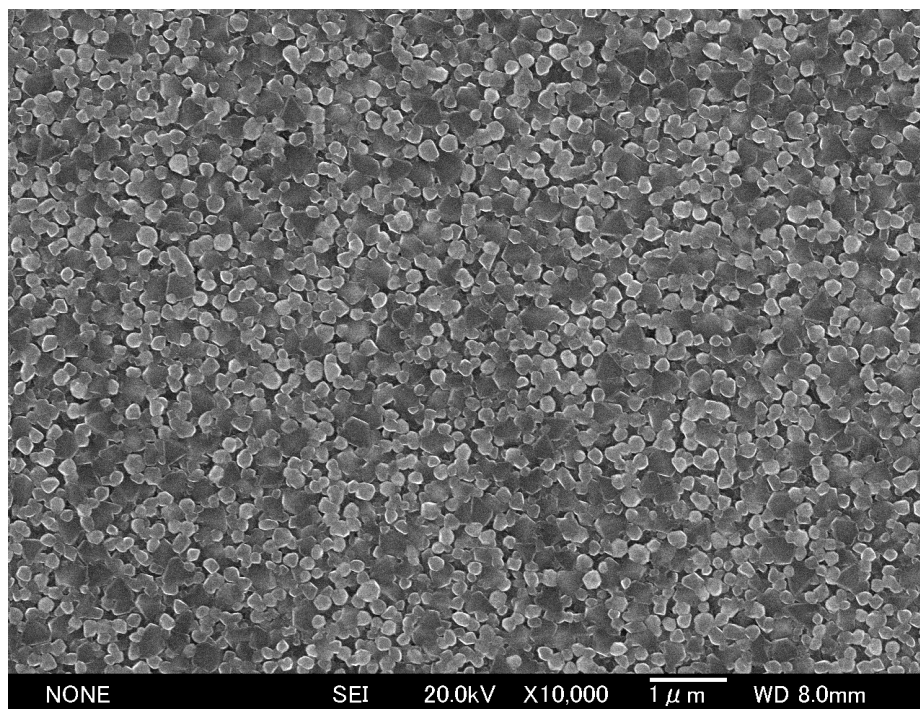


図 23 水素未添加材の 100 時間曝露試験片の SEM 観察結果

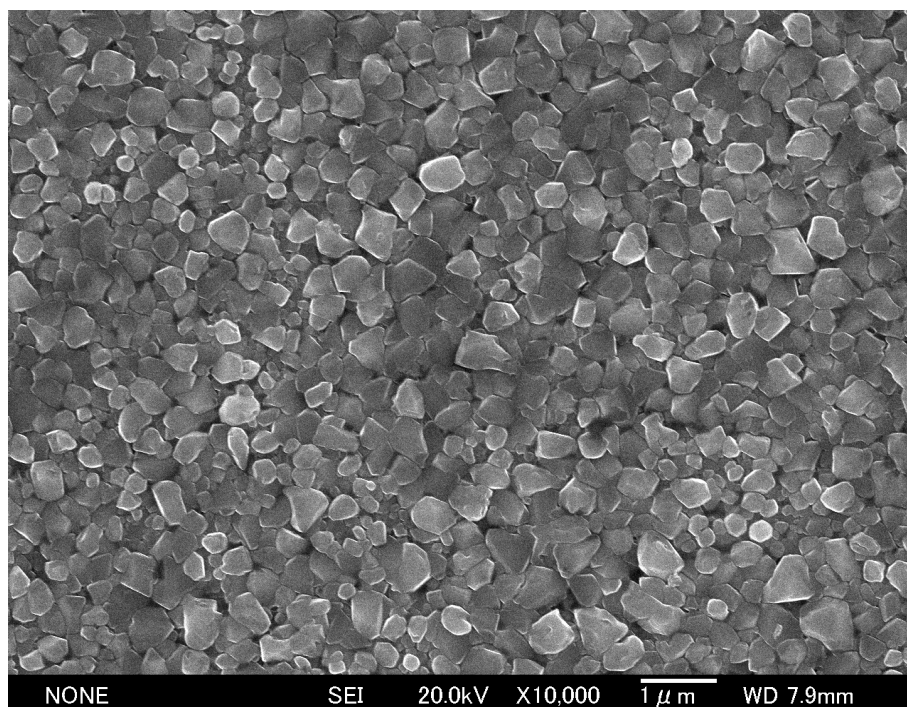


図 24 23mass ppm 水素添加材の 100 時間曝露試験片の SEM 観察結果

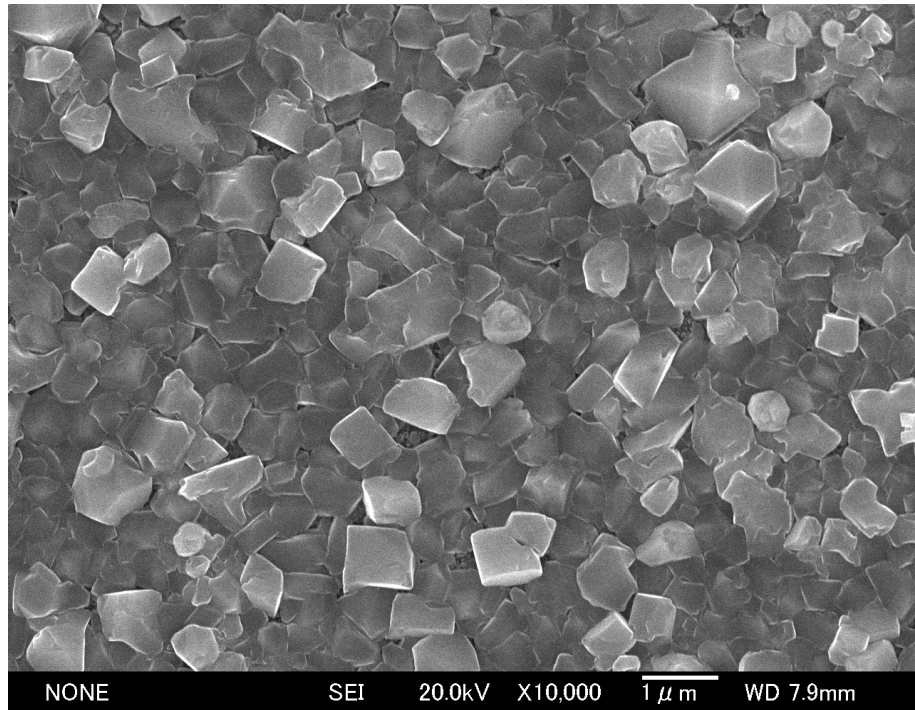


図 25 35mass ppm 水素添加材の 100 時間曝露試験片の SEM 観察結果

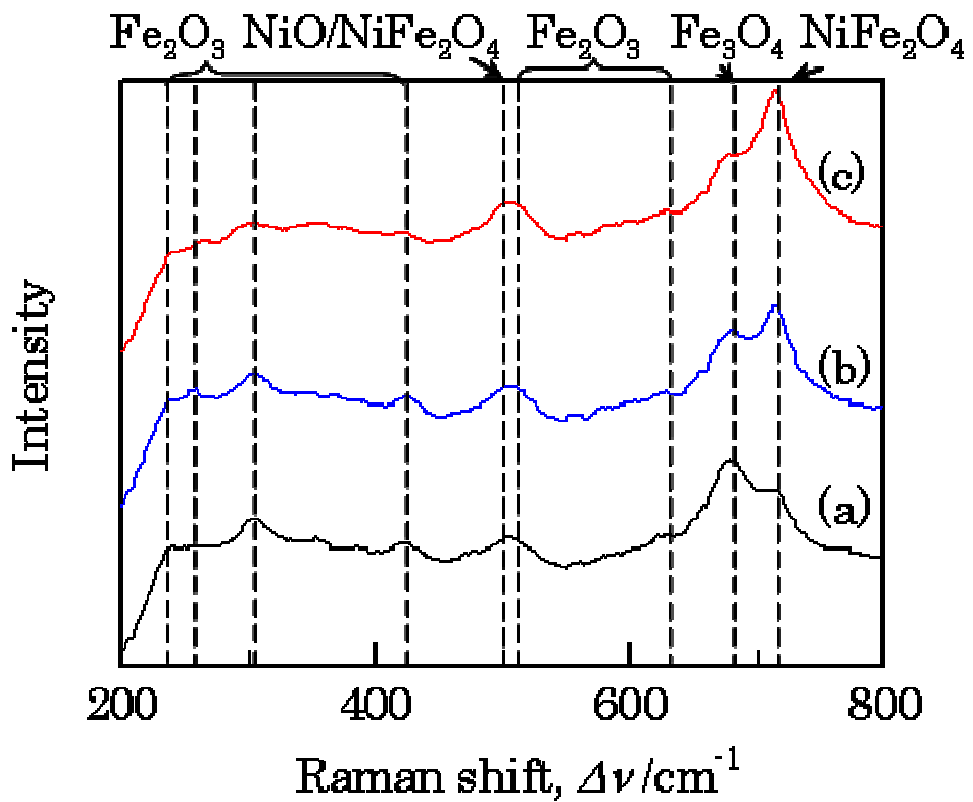


図 26 100 時間曝露試験片の及びラマン分光分析結果, (a) 水素未添加材 (b) 23mass ppm 水素添加材 (c) 35mass ppm 水素添加材

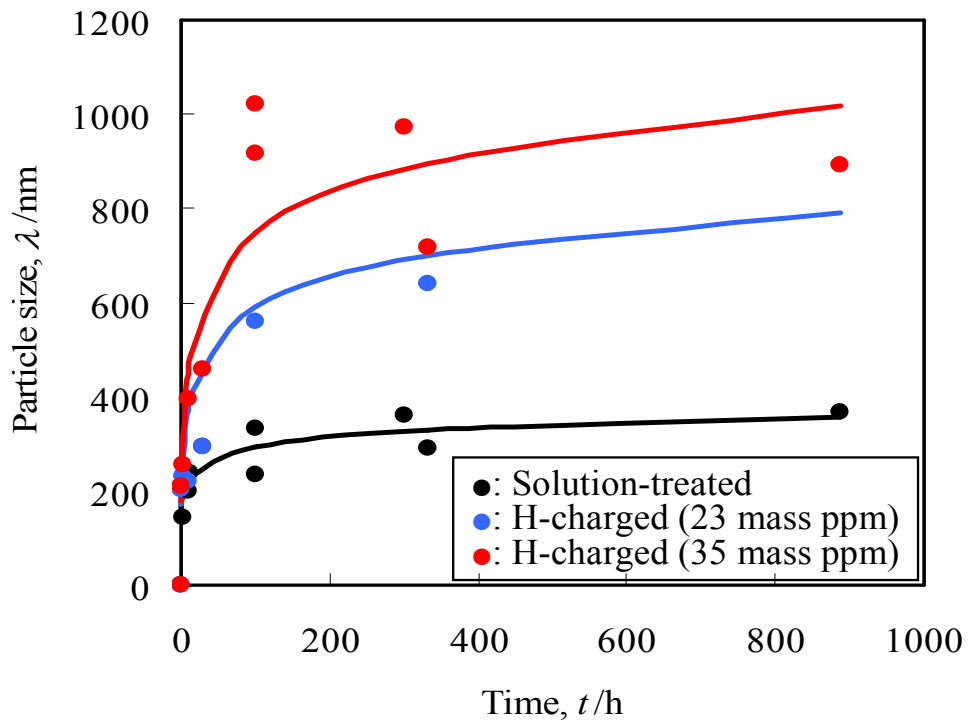


図 27 各試料における外層酸化物粒子サイズの曝露時間依存性

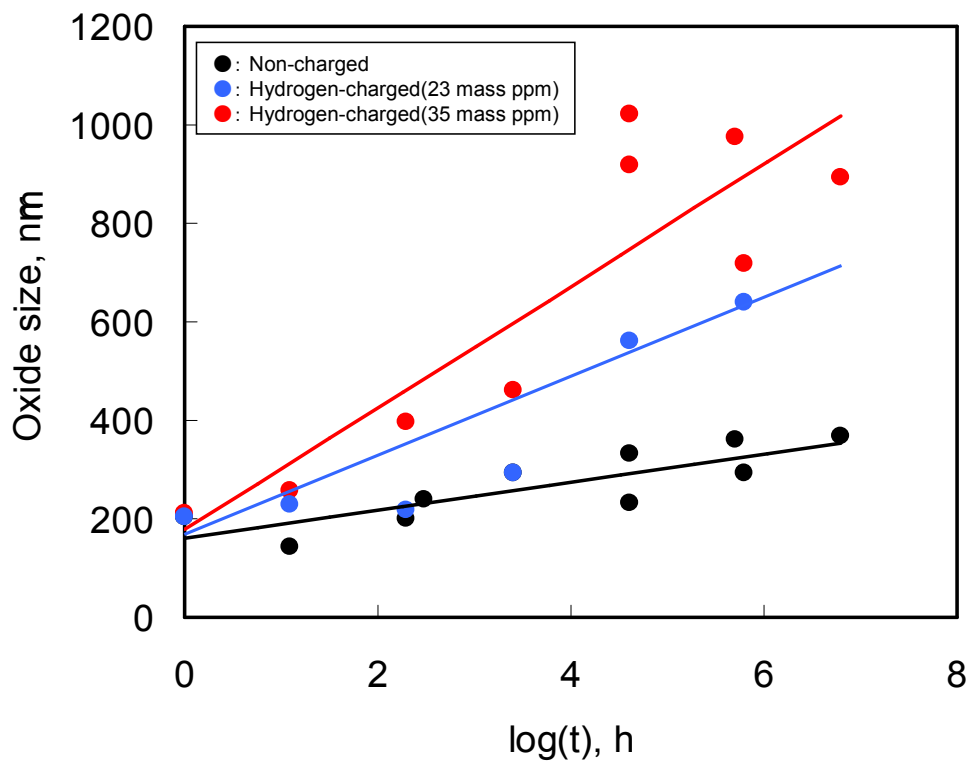


図 28 各試料における外層酸化物粒子サイズの曝露時間依存性

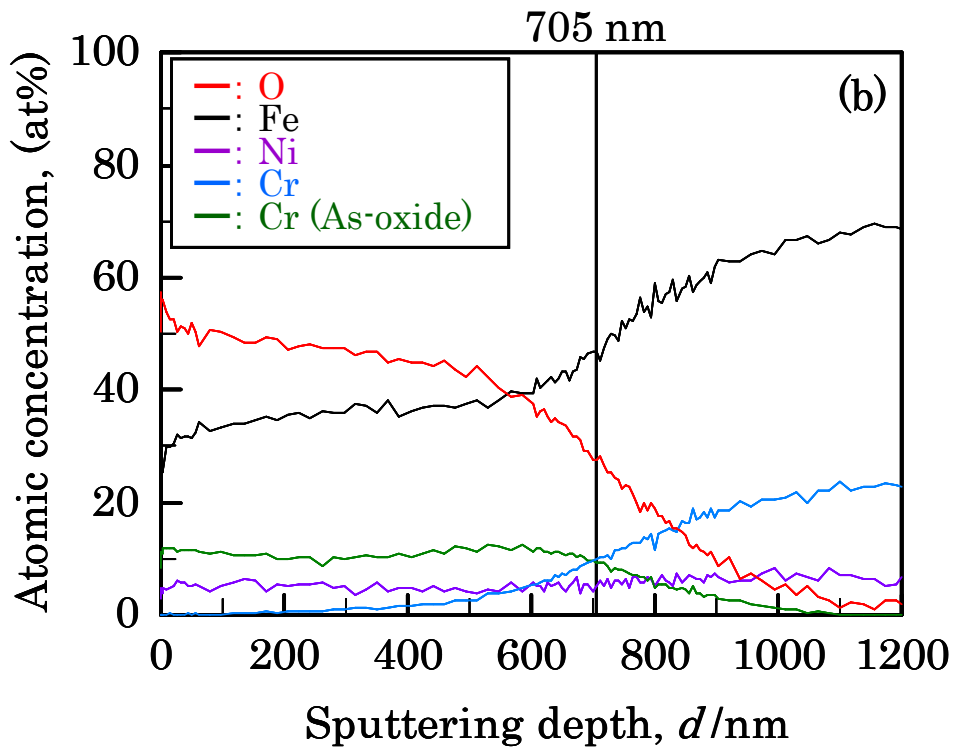
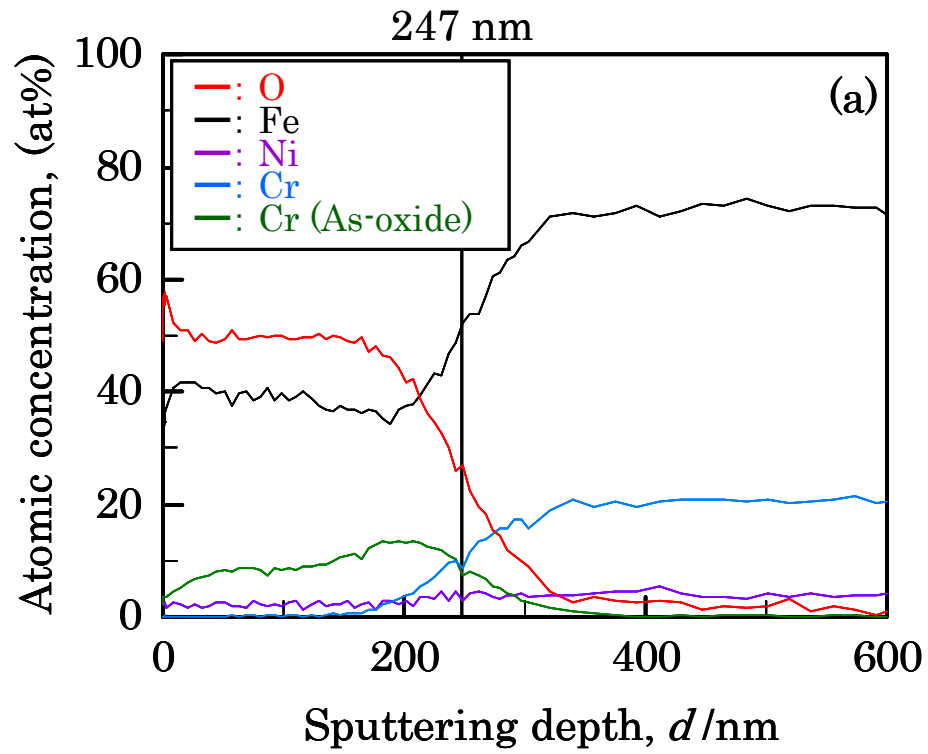


図 29 166 時間曝露試験片の XPS 結果, (a) 水素未添加材, (b) 35mass ppm 水素添加材

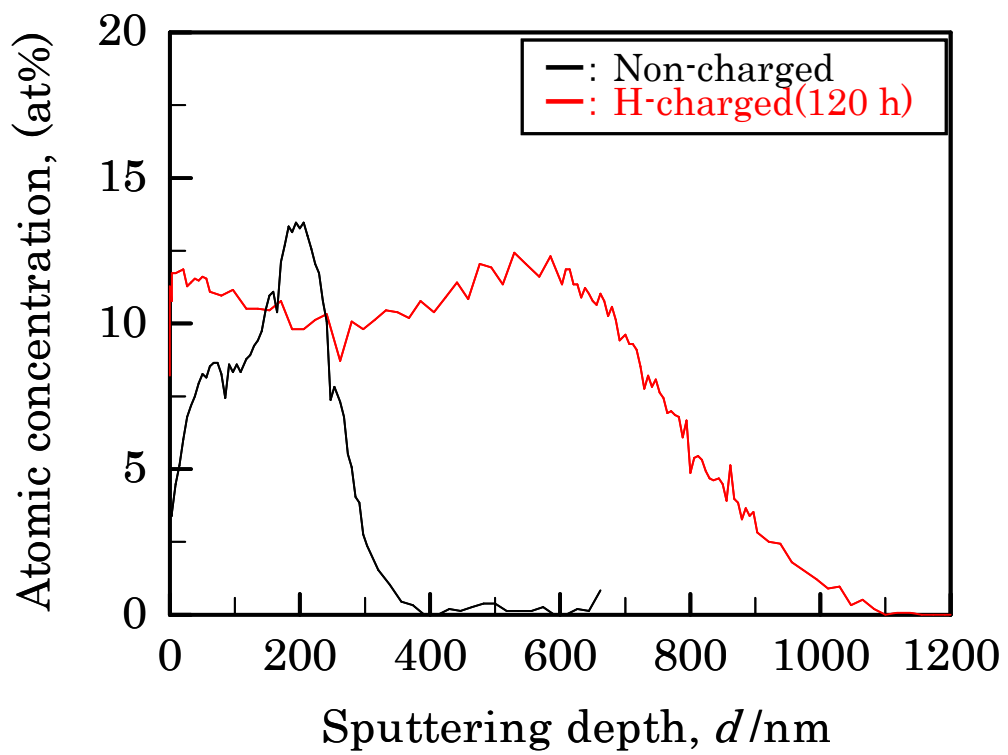


図 30 水素添加に伴う内層中 Cr 量の変化

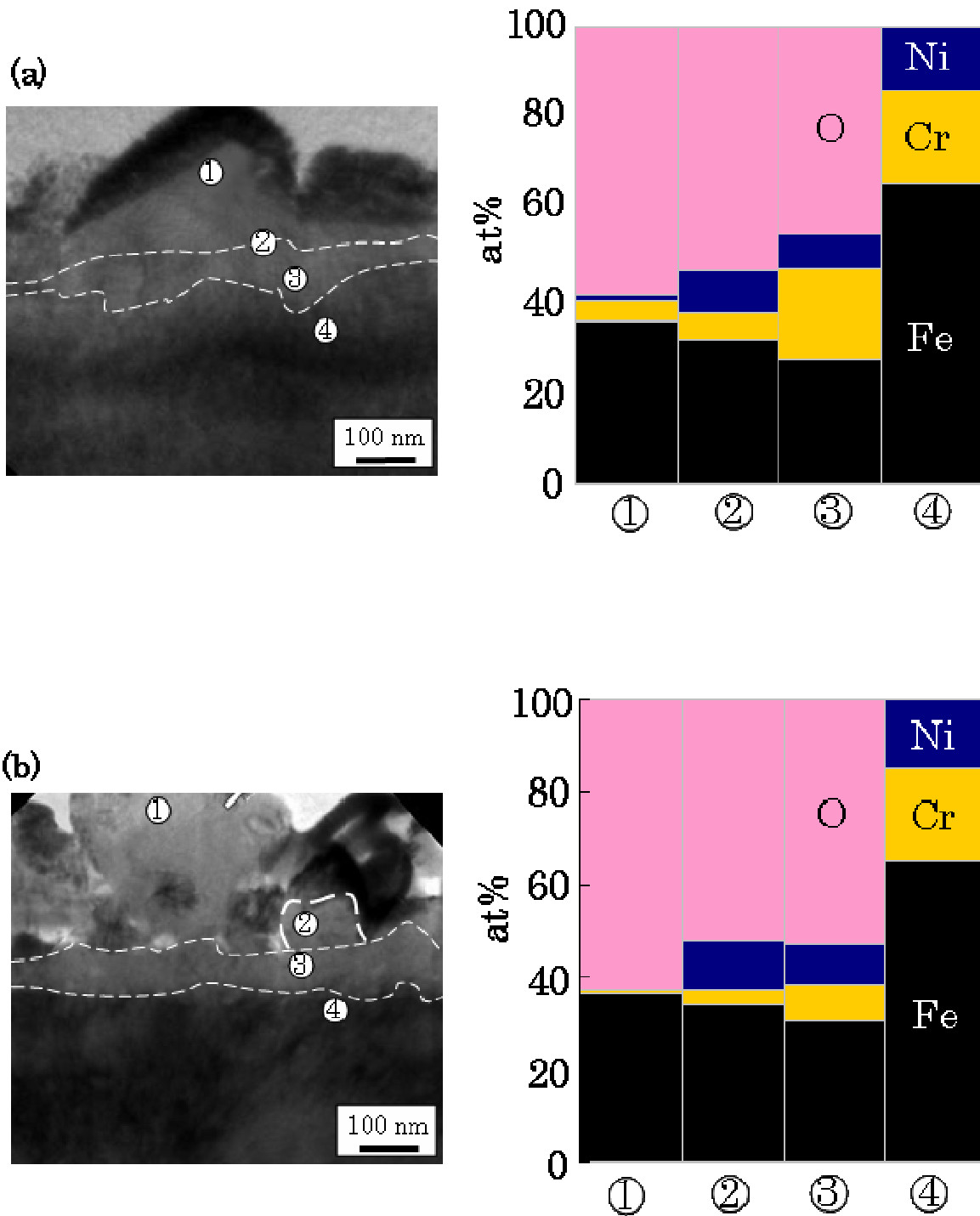


図 31 887 時間曝露試験片の TEM 観察結果及び EDS 結果, (a) 水素未添加材, (b) 120 時間水素チャージ材

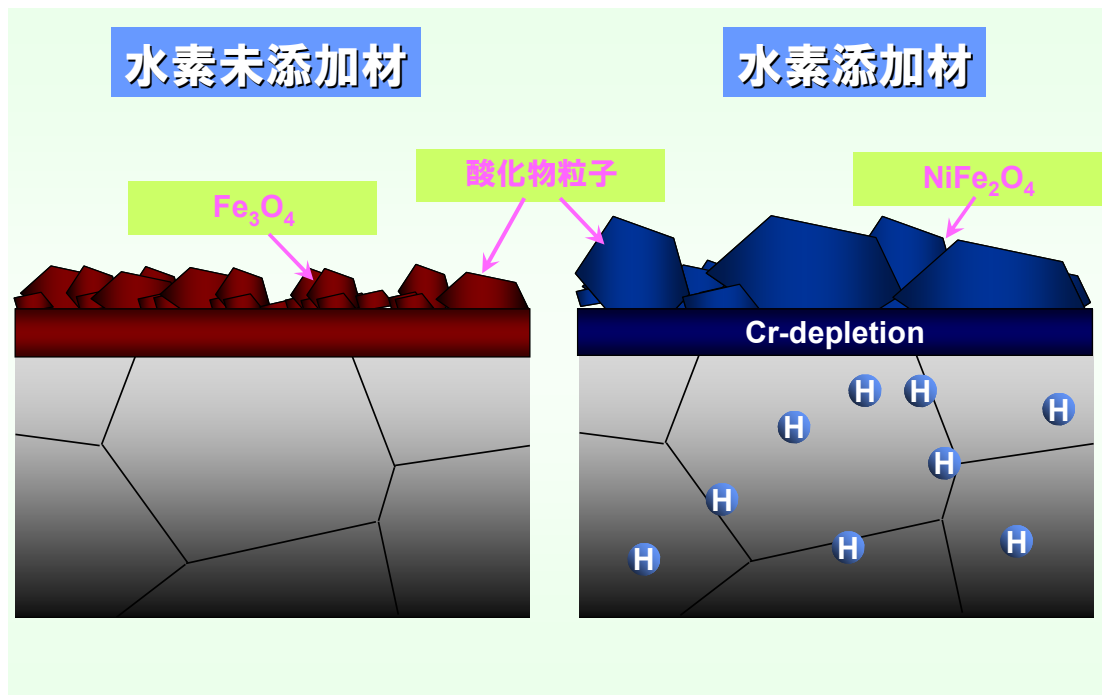


図 32 水素誘起加速酸化モデル図

4.4 結言

本章では、水素添加したオーステナイト系ステンレス鋼を対象に BWR 模擬環境中にて酸化試験を行い、酸化皮膜性状に及ぼす鋼中水素の影響について調査した。

- (1) BWR 模擬環境中においても、鋼中水素により外層に形成される酸化物サイズが増加し、酸化が加速される。このような水素添加による加速酸化を水素誘起加速酸化 (Hydrogen Accelerated Oxidation: HAO) と命名した。
- (2) 各試料の酸化物粒子サイズの変化から対数則における酸化速度定数を求めると、水素未添加材では 29 nm/h、23massppm 水素添加材では 80 nm/h、35massppm 水素添加材では 123 nm/h となった。
- (3) 外層酸化皮膜は、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 が主となる。

参考文献

- [1] T. Suzuki, Y. Sawado and Y. Fujii: *Surface & Coating Technology*, 200(2005), 284-287.
- [2] R. L. Tapping, R. D. Davidson, E. Mcalpine and D. H. Lister: *Corrosion Science*, 26(1986), 563-76.
- [3] B. Chattopadhyay and J. C. Measer: *Scripta Metallurgica*, 3(1969), 69-74.
- [4] C. Degueldre, J. C. Dran and E. Schenker: *Journal of Nuclear Materials*, 188(1992), 255-257.
- [5] C. Degueldre, S. O`prey and W. Francioni: *Corrosion Science*, 38(1996), 1763-1782.
- [6] W. Kuang, X. Wu and E. H. Han: *Corrosion Science*, 52(2010), 4081-4087.
- [7] K. Nakagawa, Y. Matsunaga and T. Yanagisawa: *Materials at High Temperatures*, **18**(2001), 51-56.
- [8] K. Nakagawa, Y. Matsunaga and T. Yanagisawa: *Materials at High Temperatures*, **20**(2003), 67-73.
- [9] Y. Murata, K. Nagai, M. Nakai, T. Kunieda and M. Morinaga: *J. Jpn. Inst. Met.*, **71**(2007), 68-75.
- [10] J. Hou, Q. J. Peng, K. Sakaguchi, Y. Takeda, J. Kuniya and T. Shoji: *Corrosion Science*, **52**(2010), 1098-1101.
- [11] D. Wallinder, G. Hultquist, B. Tveten and E. Hornlund: *Corrosion Science*, **43**(2001), 1267-1281.
- [12] T. Terachi and K. Arioka, *INSS Journal*, **11**(2004), 153-160.
- [13] A. Holt and P. Kofstad: *Solid State Ionics*, 69(1994), 127-136.
- [14] A. Holt and P. Kofstad: *Solid State Ionics*, 69(1994), 137-143.
- [15] B. Tveten, G. Hultquist and T. Norby: *Oxidation of Metals*, **52**(1999), 221-233.

[16] P. Kofstad: Oxidation of Metals, 44(1995), 3-27.

第 5 章 水素誘起加速酸化メカニズム

5.1 緒言

第 4 章では高温高压水中での低炭素オーステナイト系ステンレス鋼の酸化挙動への鋼中水素の影響について調査し、鋼中に水素が存在することにより、酸化物粒子サイズが著しく増大するとともに、外層の酸化物種が Fe_3O_4 から NiFe_2O_4 に変化することが明らかとなった。本章ではそのメカニズムについての考察を行う。

本研究では水素が酸化を加速する因子として見出したが、同じく酸化を加速する因子として、負荷応力が挙げられる。例えば竹田らは、鋭敏化した SUS304 鋼を対象に低ひずみ速度引張試験と接触電気抵抗 (CER) 測定を実施し、応力負荷により酸化物中に空孔が形成し、酸化が加速されるというモデルを提案している[1]。

そこで本章では応力負荷の影響について検討すべくスモールパンチ試験を高温高压水中にて実施し、酸化皮膜性状への負荷応力の影響について検討し、水素の影響との比較を実施した。さらに水素添加に伴う空孔濃度の変化について検討するため、水素添加材および未添加材に対し、電気化学インピーダンス測定を実施し、不働態皮膜中の空孔濃度を測定した。

5.2.実験方法

5.2.1 供試材および水素添加

供試材として、沸騰水型原子炉のシュラウドや再循環系配管として用いられている低炭素オーステナイト系ステンレス鋼 SUSF316L を用いた。

鋼中への水素チャージは陰極電解法によって行った。電解液として、pH を 2.5 に調整した硫酸水溶液 (80°C) にチオシアン酸アンモニウムを 0.06 mass% 添加したものをを用いた。電流密度を 50 A/m^2 として、48 h および 120 h チャージした。なお、チャージ中に形成した腐食生成物等を除去するため、チャージ後再度コロイダルシリカによる鏡面仕上げを実施した。

5.2.2 スモールパンチ試験条件

酸化皮膜性状に及ぼす負荷応力の影響について検討するため、SP-SCC 試験を実施し応力負荷模擬材を作製した。スモールパンチ試験は、温度 288℃、圧力 9 MPa、溶存酸素量 2 ppm、電気伝導度 0.06 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下、流量 0.5 l/h 以下に制御した BWR 模擬環境中で実施した (図 1, 2)。SP-SCC 試験は一定荷重負荷にて行い、最大荷重を 100 N 及び 200 N とした。それぞれの酸化時間は 332 時間および 100 時間である。酸化試験後、外層酸化皮膜性状を SEM 観察およびラマン分光分析により調査した。

5.2.3 電気化学インピーダンス測定

インピーダンス測定に供した酸化皮膜は温度 60℃のホウ酸緩衝溶液 (0.05M H_3BO_3 +0.075M $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) 中にて 0.1V にて 3600 秒保持し、電気化学的に作成した。インピーダンス測定は図 3 に示す電気化学測定セル中にて実施した。試験片は水素透過試験用平板状試験片 (図 4) を用いた。水素チャージ時間は 120 時間、電位を -0.2~1.1V の範囲にて 20mV/step にて実施した。試験環境は皮膜作成環境と同様に溶液の温度は 60℃に保持し、ホウ酸緩衝溶液中にて実施した。

5.3 結果及び考察

5.3.1 負荷応力の酸化皮膜性状への影響

酸化皮膜性状に及ぼす負荷応力の影響について調査するため、一定荷重条件下にて SP 試験を実施し、応力負荷模擬材を作成した。SP 試験では直径が 3 mm の TEM ディスク形状の円盤試験片に直径 1 mm のボールを押込み、変形させるため試験片部位により試験片表面に働く応力は異なる。そこで、前もって FEM 解析により試験片表面のミゼス相当応力分布を計算した。その結果、100 N 負荷試料では約 600 MPa、200 N 負荷試料では約 650 MPa が試験片中央部にそれぞれ



図 1 スモールパンチ試験装置の外観

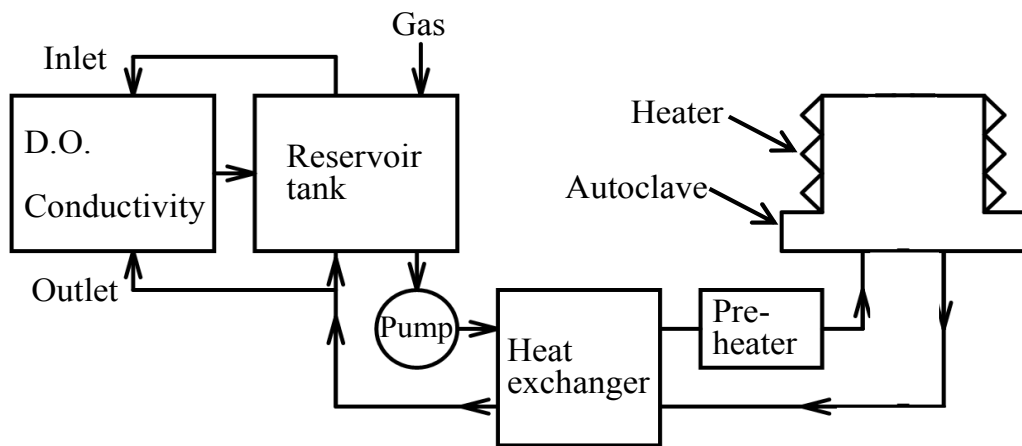


図 2 高温高圧水循環装置模式図

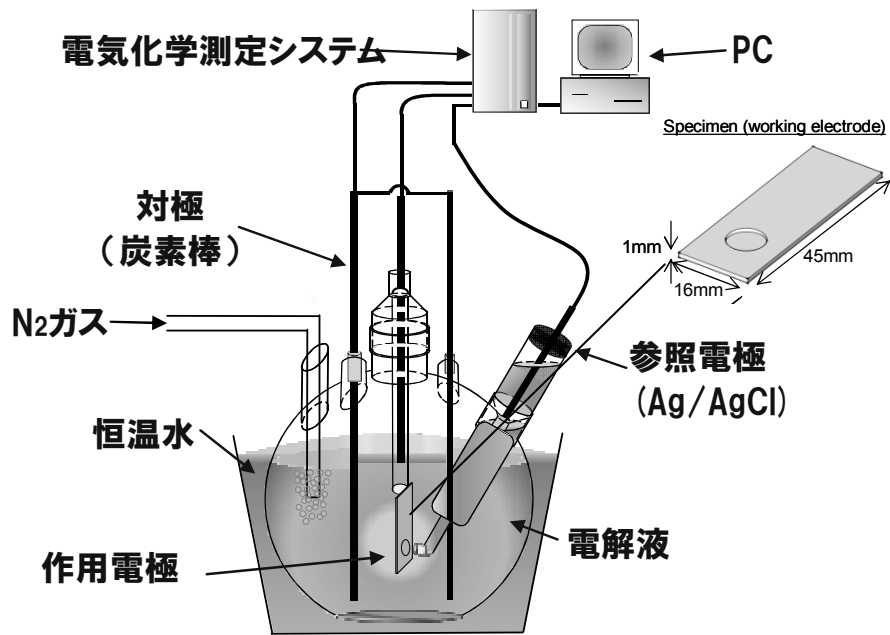


図 3 電気化学インピーダンス測定用電気化学セル模式図

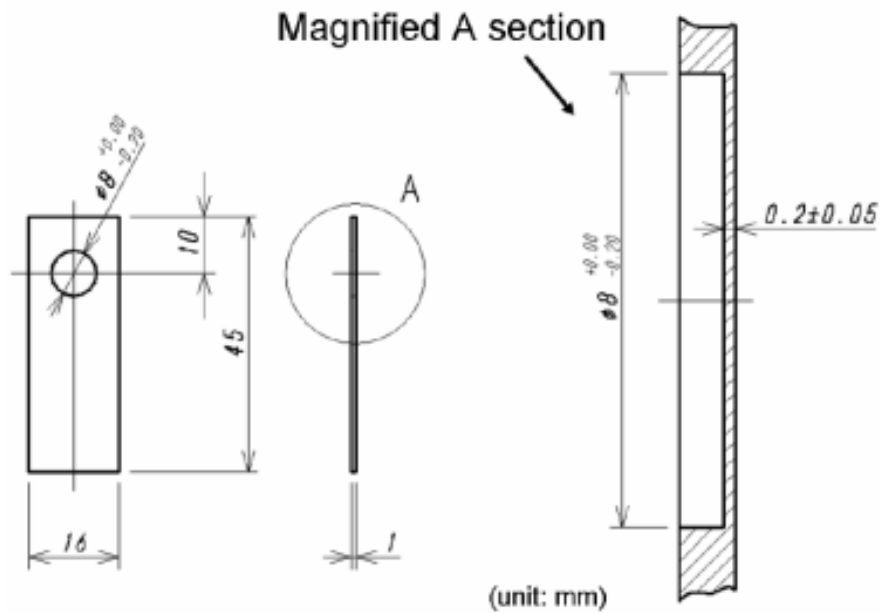


図 4 電気化学インピーダンス測定用試験片

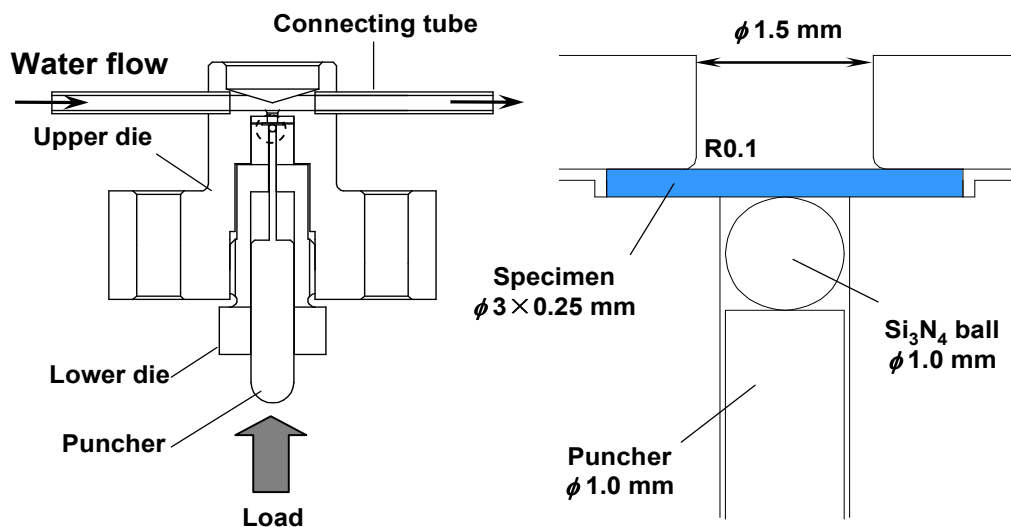


図 5 スモールパンチ試験治具模式図

れ負荷されることがわかった。

650 MPa 応力負荷材に加え、水素添加も応力負荷もしていない溶体化処理材と 120 時間水素チャージ材を 100 時間曝露した試料の SEM 観察結果とラマン分光分析結果を比較したものを図 6 に示す。酸化物粒子サイズについて比較すると、応力を負荷することによって酸化物粒子サイズが大きくなるということがわかる。しかしながら、水素添加材の結果と比較すると応力負荷材の方が小さい。このことから、今回の試験条件においては応力負荷の影響よりも水素添加の影響の方が大きいと考えられる。曝露時間と水素添加の影響を取り除き、負荷応力の影響のみを抽出するため、それぞれの応力負荷材で計測された酸化物粒子サイズから同じ曝露時間の応力無負荷材（曝露試験片）の結果を差し引いたもの、すなわち酸化物粒子サイズの増加量を算出した。得られた結果を、ミゼス相当応力に対しプロットしたのが図 7 である。同図より、いずれの試料においても負荷応力の増加に伴い酸化物粒子サイズが増加していることがわかる。なお、溶体化処理材に比べ、水素添加材の方が負荷応力に対する酸化物粒子サイズ増加の勾配が幾分小さくなっている。

外層酸化皮膜の同定を行うために実施したラマン分光分析の結果に

ついて見てみると、溶体化処理材では前述したように、 Fe_3O_4 を主として NiFe_2O_4 がわずかに形成される傾向が見られたが、応力負荷材の結果についてみてみると、水素添加材と同様に NiFe_2O_4 が主たる酸化物となっている。事実、両者のスペクトルは良く似ている。このように、応力を負荷した試料では水素添加した試料と同様に、酸化物粒子サイズが大きくなり、主たる酸化物種が Fe_3O_4 から NiFe_2O_4 に変化することが明らかとなった。これは、酸化皮膜性状に及ぼす応力負荷の影響と水素添加の影響が等価であるということを示唆している。

5.3.2 水素添加に伴う空孔濃度変化

水素添加に伴う空孔濃度変化について調査するため電気化学インピーダンス測定を水素添加材および未添加材に対して実施した。その結果より作成した Mott-Schottkey プロットが図 8 である。同図中における曲線の傾きというのは式 (1) で示される。

$$C^{-2} = \frac{2}{eN\epsilon\epsilon_0} \left(U - U_{FB} - \frac{kT}{e} \right) \quad (1)$$

ここで e は電荷、 N は空孔濃度、 ϵ は酸化皮膜の誘電率、 ϵ_0 は真空の誘電率である。図 8 を見ると、水素添加材において水素添加量の増加に伴い曲線の初期の傾きが減少していることが分かる。すなわち水素添加材では空孔濃度が増加していることを示している。実際に空孔濃度を (1) 式より算出し、水素濃度に対しプロットしたものが図 9 である。なお、算出に用いた酸化皮膜の誘電率は、過去の文献を参考に 15.6 とした。同図からも明らかのように、水素添加量の増加に伴い空孔濃度が単調に増加していることが明らかとなった。

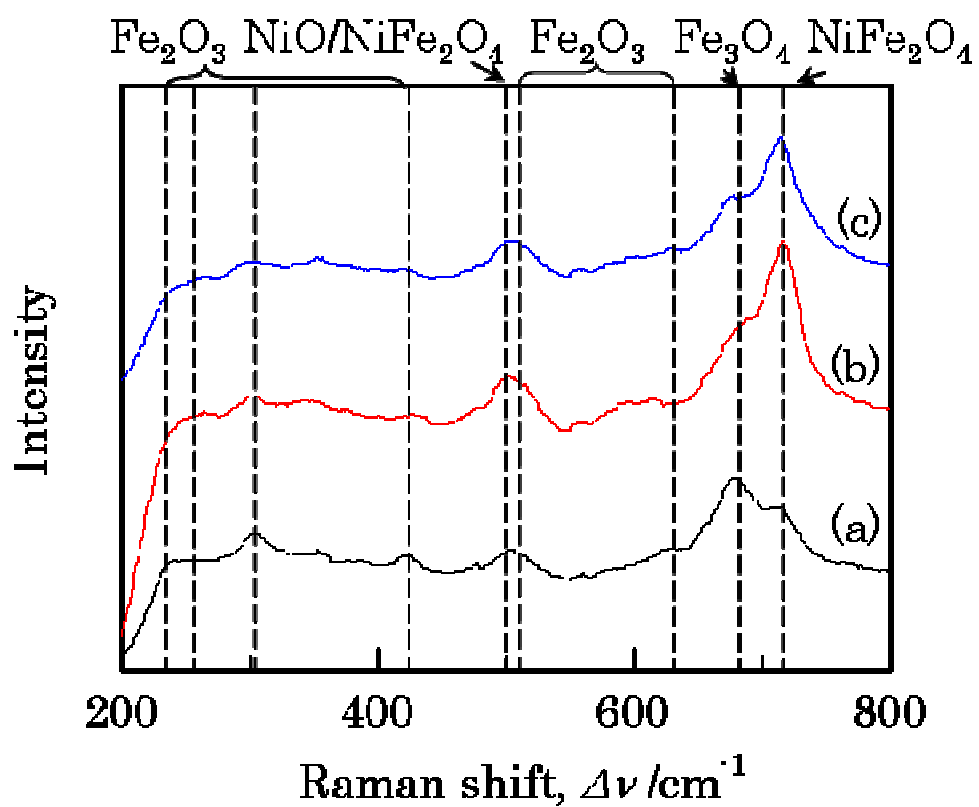
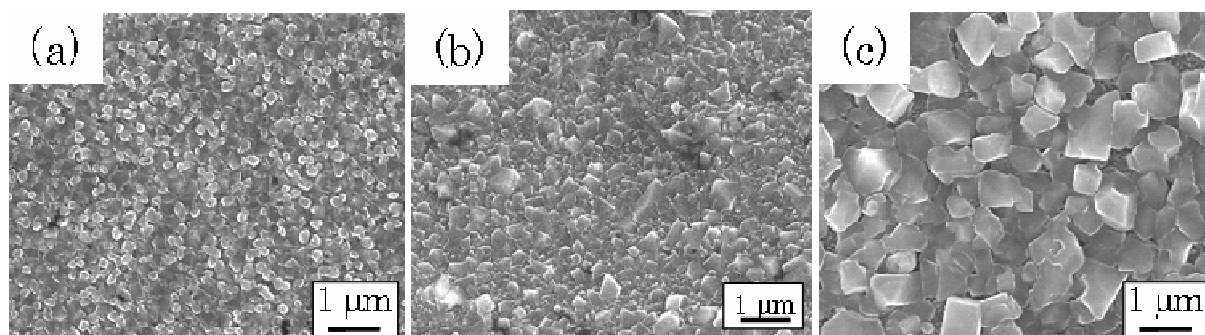


図 6 100 時間曝露試験片の SEM 観察結果及びラマン分光分析結果 (a) 溶体化処理材 (b) 650MPa 応力負荷材 (c) 120 時間水素チャージ材

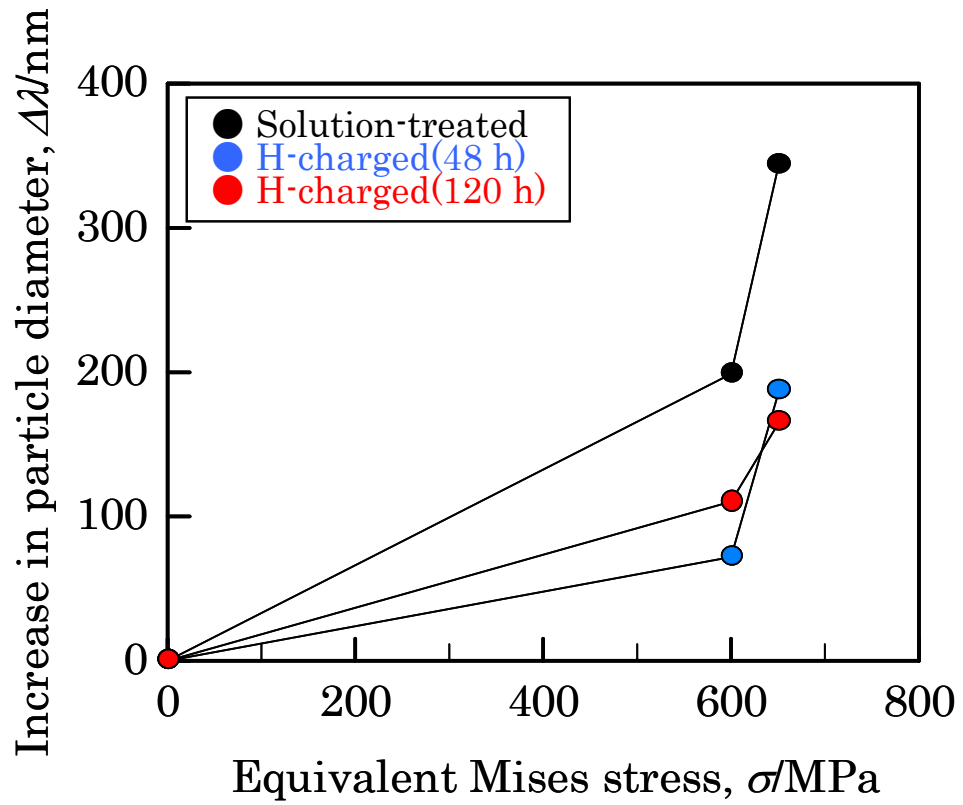


図 7 酸化物粒子サイズの負荷応力に伴う変化

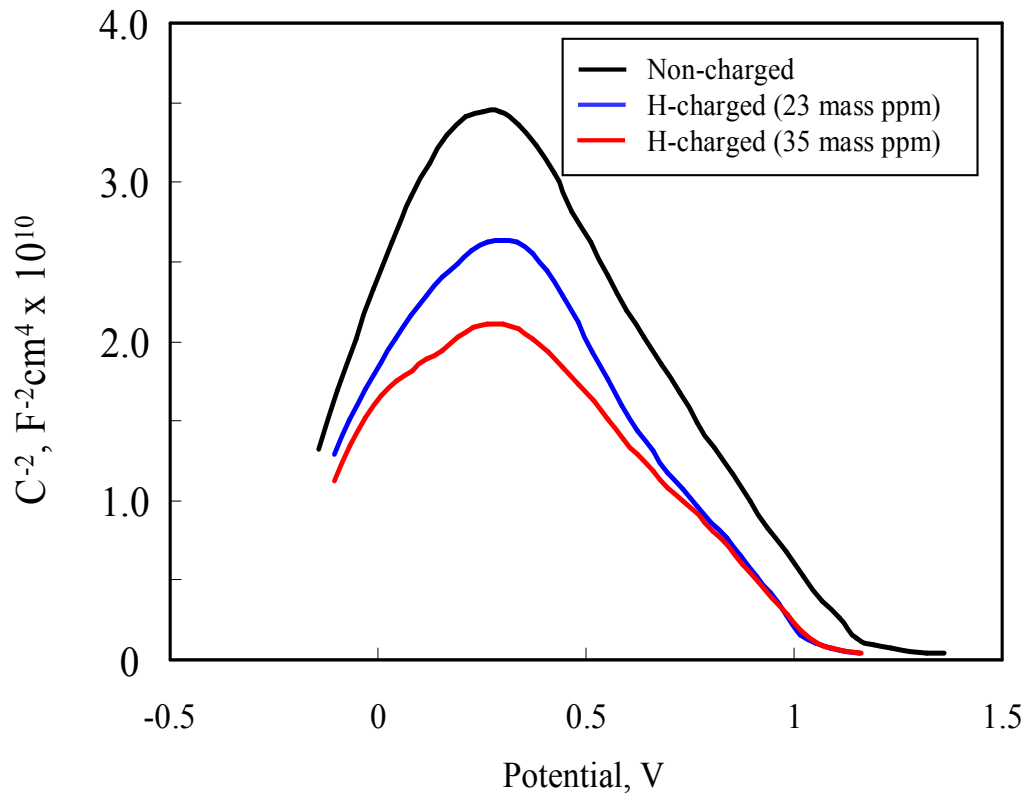


図 8 水素添加に伴う Mott-Schottkey プロットの変化

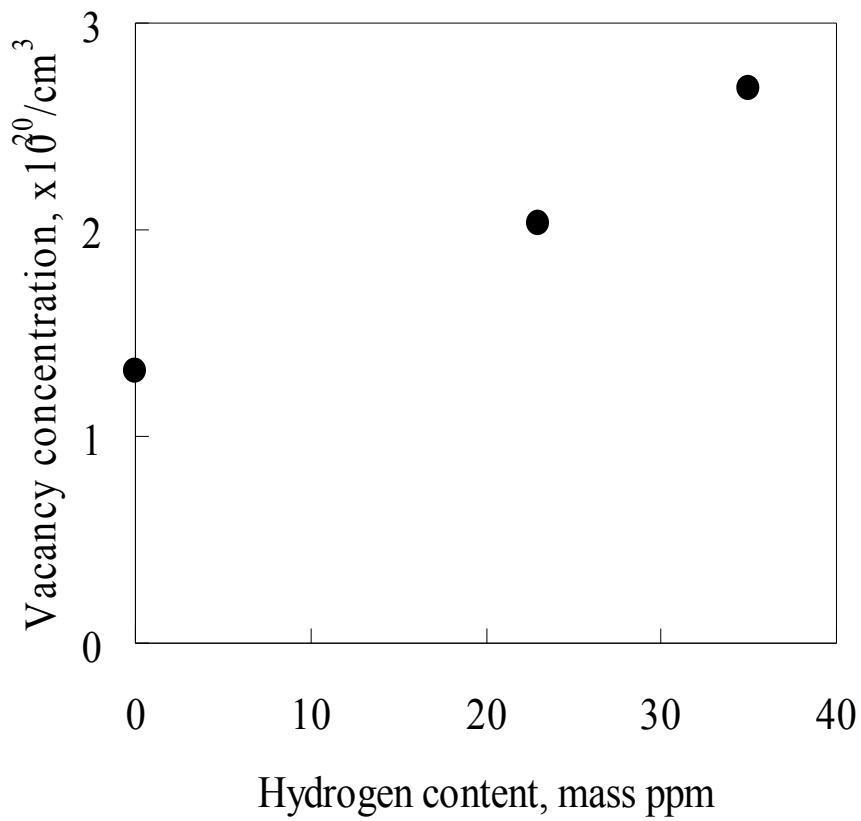


図 9 水素添加に伴う空孔濃度変化

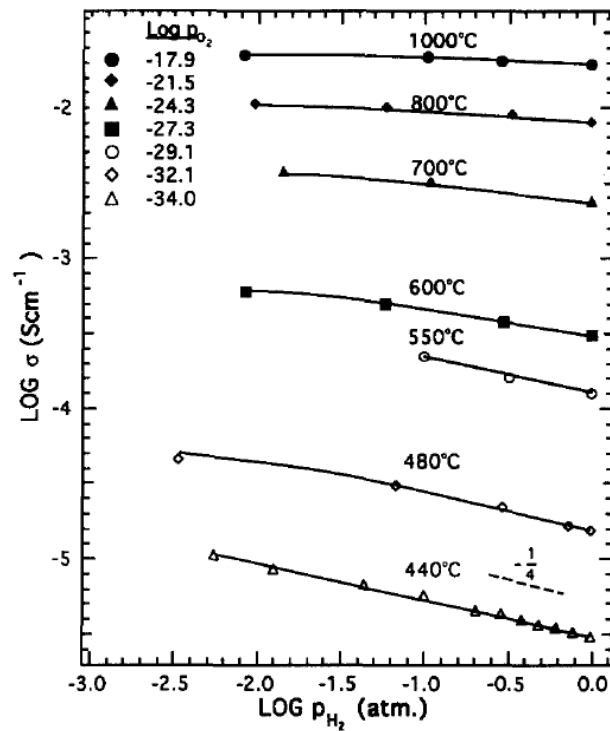
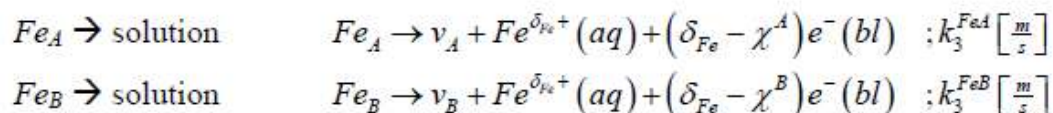


図 10 水素活量と電気抵抗値の関係 [5]

5.3.3 水素誘起加速酸化(HAO)メカニズム

これまでに水素環境中で形成される酸化皮膜の抵抗値の変化などから、酸化皮膜中に固溶する水素により空孔形成されることが報告されている[2-6]。例えば Holt ら[6]は環境中水素量の異なる 440°C から 1000°C の範囲にて Cr₂O₃ の抵抗値を測定し空孔濃度への水素の影響について調査している(図 10)。その結果、環境中水素量が減少し、酸化物中に固溶するに従い、抵抗値が増加し空孔濃度が増加することを実験的に示している。一般的に酸化物中ではイオン欠陥と電子欠陥の組み合わせで電気的中性を保つことが知られている[6-8]。クロム系酸化物の場合、水素添加により形成された[(OH)_o·]は酸素位置の異原子価の不純物として存在し、酸化物全体で電気的中性を保つためには、3 個の[(OH)_o·]に対し 1 つの空孔がクロム原子の位置に形成される必要がある。

上述した水素添加に伴う空孔形成が酸化を加速する因子の一つとして考えられる。そこで酸化皮膜中の空孔濃度から、対数則における酸化速度定数の算出を試みた。Vankeerbergen ら[9]は高温高压水中にて形成される酸化皮膜の酸化速度定数を point-defect モデルより算出している。マグネタイト中の鉄イオンの環境中への溶解は下記の反応で進行する。



これらの反応速度は次式で表すことができる。

$$\begin{aligned} j_{Fe}^A \Big|_{f/s} &= k_3^{FeA} C_{Fe}^A & (\Omega_A j_{Fe}^A) \Big|_{f/s} &= k_3^{FeA} X_{Fe}^A \\ j_{Fe}^B \Big|_{f/s} &= k_3^{FeB} C_{Fe}^B & (\Omega_B j_{Fe}^B) \Big|_{f/s} &= k_3^{FeB} X_{Fe}^B \end{aligned}$$

j は金属イオンの流束、 C は金属イオンの濃度、 Ω は金属イオン一個あたりの酸化物体積、 X が溶液界面における金属イオンのモル濃度である。ここで、溶液界面において空孔が存在しないと仮定すると次式が得られる。

表 1 酸化速度定数算出に用いたパラメータ

D[cm ² /sec]	N[cm ³]	F[C/mol]	ϵ [J/C · cm]	R[J/mol · K]	T[K]
2.63x10 ⁻¹⁵	1.13x10 ²⁰ (ST) 1.73x10 ²⁰ (HC)	9.6485x10 ⁴	8x10 ⁴	8.314	561.15

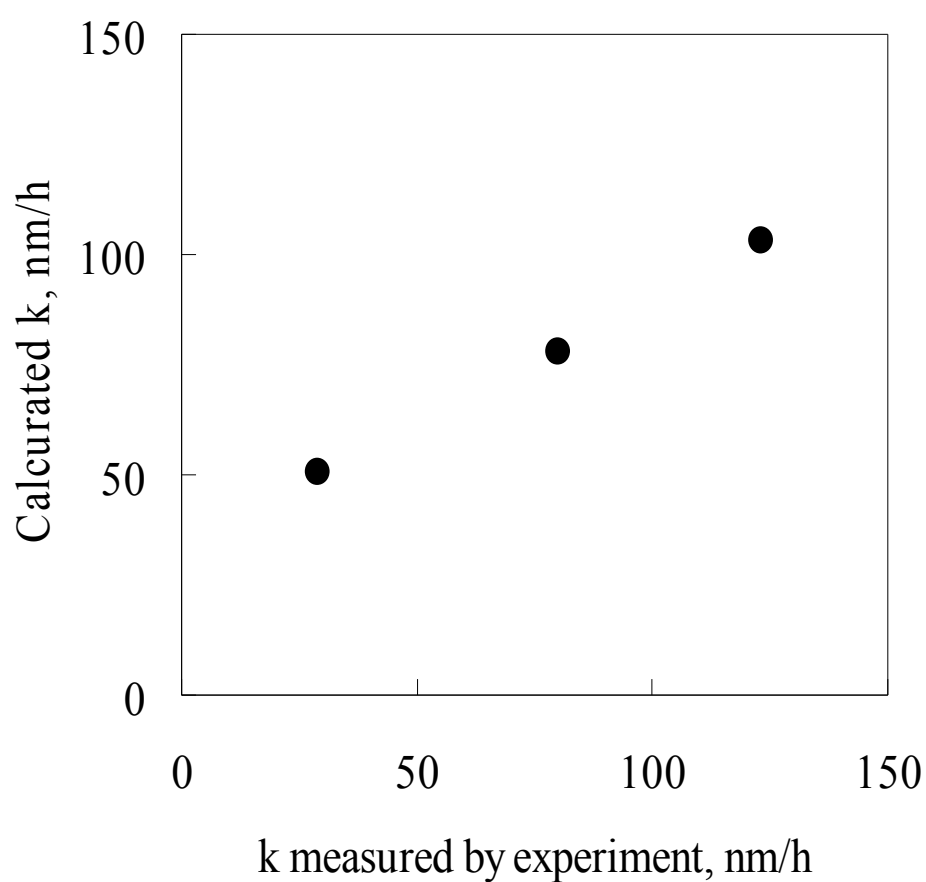


図 11 対数則における酸化速度定数の計算値と実験値の比較

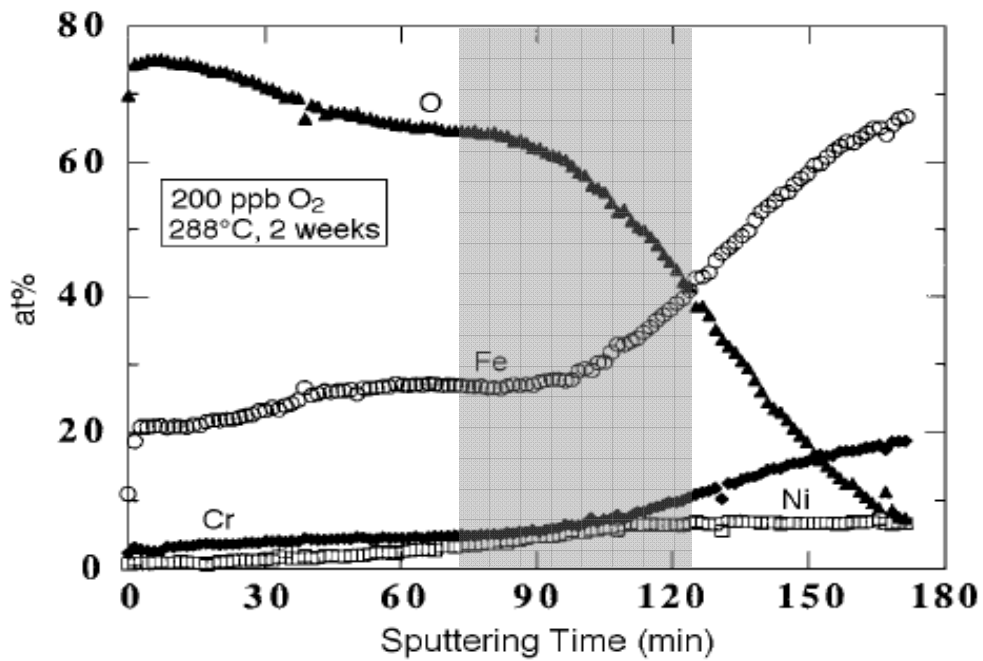


FIGURE 3. AES depth profile for type 304 SS specimen exposed for 2 weeks to 288°C water containing 200 ppb O₂.

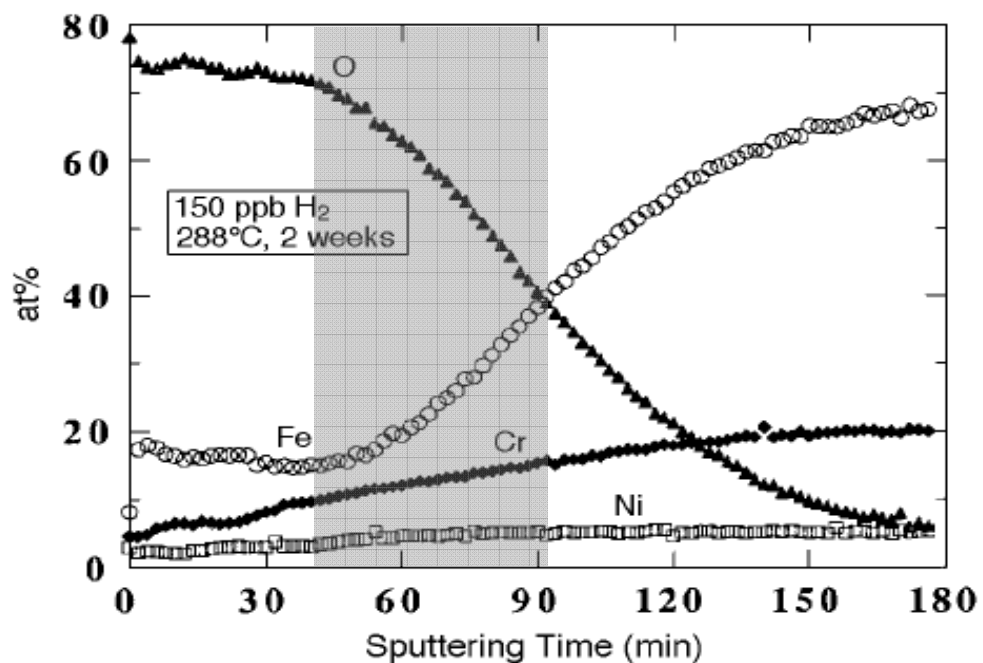


FIGURE 5. AES depth profile for type 304 SS specimen exposed for 2 weeks to 288°C water containing 150 ppb H₂.

図 12 酸化皮膜性状への腐食電位の影響 [13]

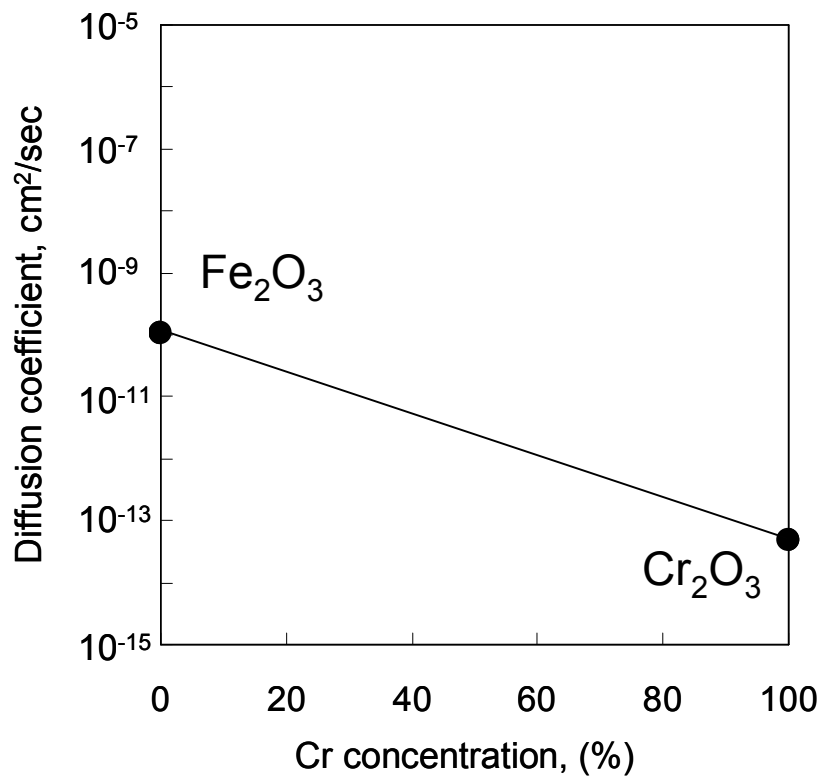


図 13 自己拡散係数の Cr 濃度依存性

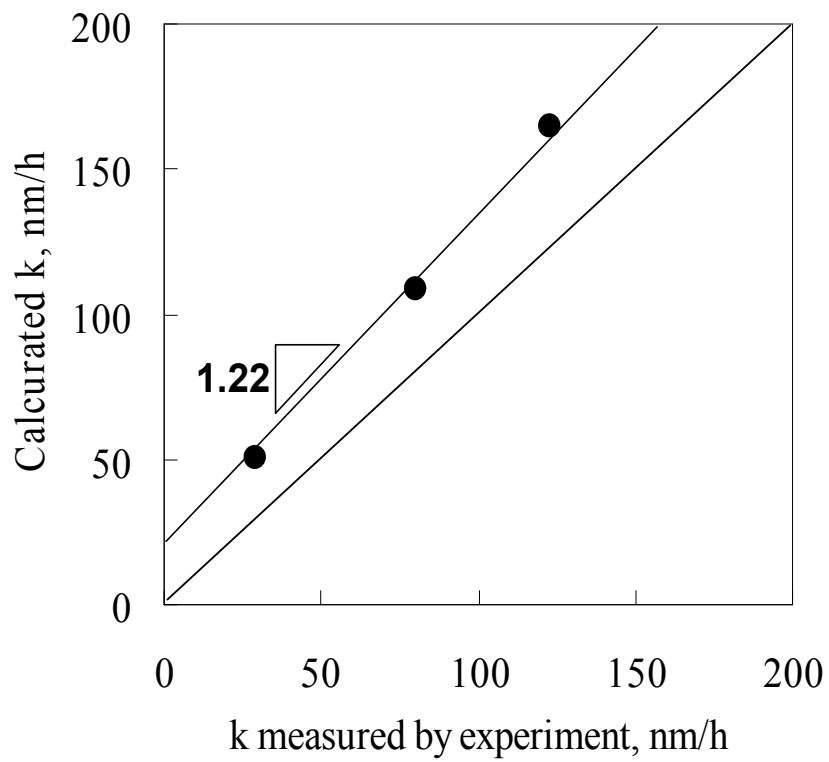


図 14 対数則における酸化速度定数の計算値と実験値の比較

$$k = J\Omega$$

Fattah-alhosseini ら [10,11] はオーステナイト系ステンレス鋼の半導体特性への環境の影響について調査しており、酸化皮膜中の金属イオンの流束と空孔濃度の関係について次式を提示している。

$$J = 2KDN$$

$$K = \frac{F\varepsilon}{RT}$$

ここで、 J は内層酸化皮膜中の金属イオンの流束、 D は酸化皮膜中の金属イオンの拡散係数、 N は酸化皮膜中の空孔濃度、 F はファラデー定数、 ε は酸化皮膜中の電界強度、 R は気体定数、 T が温度である。

本研究では、これらの式を組み合わせ次式を導き、空孔濃度から対数則における酸化速度定数を算出した。

$$k = \frac{2DNF\varepsilon\Omega}{RT}$$

用いたパラメータをまとめたものを表 1 に示す。算出した対数則における酸化速度定数と実験より求めた酸化速度定数を比較したものが図 11 である。同図をみると計算より求めた酸化速度定数は実験結果とほぼ一致していることが分かる。しかしながら酸化速度定数が大きくなるにつれ、実験結果より計算結果の方が低くなり差異が生じている。これは計算では空孔濃度の影響しか考慮していないために生じた可能性が考えられる。つまり水素添加の酸化速度定数への影響は空孔だけでは説明できず、別の因子も寄与していることを示唆している。

寺地らは PWR 模擬環境中にてオーステナイト系ステンレス鋼を対象に酸化試験を実施し、内層中の Cr 量の減少に伴い酸化皮膜厚さが増加することを見出しており [12]、この現象はスピネル酸化物中でのサイト選択エネルギーによって説明できると報告している。すなわち、Cr イオンが Fe や Ni イオンと比較して、正 8 面体サイトを占有しやすいため、内層のスピネル酸化物中に Cr が多く存在すると Fe や Ni イオンの拡散経路が減少するため、結果として外層の酸化が抑制されることになる。逆に言えば、内層中の Cr 量が減少すると、Fe や Ni

イオンの拡散経路が増加し、金属イオンの外方拡散が加速される。つまり、酸化皮膜中の Cr は金属イオン等の拡散と密接な関係があることを報告している。水素添加に伴う内層中 Cr 濃度低下の原因については未解明な点が多く残されているものの、水素誘起空孔形成の観点から説明することが可能である。前述したように、水素を添加すると酸素原子位置に $[(OH)_o\cdot]$ が形成され、それに伴い金属原子位置に空孔が形成される。空孔形成によりいくつかの金属原子は一時的に格子間金属イオンとして存在すると考えられる。Kim[13]は環境中の環境中の腐食電位と酸化皮膜性状の関係について検討している。X 線光電子分光分析の結果 (図 12)、BWR 環境のように高腐食電位環境中では内層中の Cr が優先的に溶解し、濃度が低下することを報告している。そのように空孔形成に伴い生じる格子間金属イオン中でも高溶存酸素環境のため、Cr が優先的に溶解し、結果として酸化皮膜中 Cr 濃度が減少すると予測される。

本研究では、内層中の空孔拡散係数も金属イオンの拡散係数と同様に Cr 濃度に依存すると仮定し、酸化速度定数算出式に内層中 Cr 濃度の影響を取り入れることを試みた。しかしながら、Cr 系酸化皮膜中の空孔拡散係数への Cr 濃度の影響に関する報告は存在しないため、空孔拡散係数への Cr 濃度の影響について推定を行った。

笛木ら[14]は Cr_2O_3 と Fe_2O_3 の自己拡散係数について報告しており、本研究では自己拡散係数が酸化皮膜中 Cr 濃度増加に伴い単調増加すると考え、空孔拡散係数も同様に内層中 Cr 濃度増加に伴い単調増加するものと仮定した。前章で見られた内層の TEM-EDS 分析の結果において水素未添加材では 20%の Cr が存在していたのに対して、水素添加材では 8%まで減少していた。そこで、水素未添加材では Cr_2O_3 が 100%形成されているとすれば、水素添加材では 40%まで低下しているものと考えられる。 Cr_2O_3 の空孔拡散係数は $2.63 \times 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{sec}$ と報告されており[15]、それより各試料の空孔拡散係数を推定した。その結果、水素未添加材では $2.63 \times 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 、23 mass ppm 水素添加材では $3.67 \times 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 、35 mass ppm 水素添加材では $4.21 \times 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{sec}$ となった。この空孔拡散係数の値を用いて、酸化速度定数の算出を試みた。算出した対数則における酸化速度定数と実験より求めた酸化速度定数を比較したものが図 14 である。同図を見ると、両者の値はほぼ一致しており、傾きの値は 1.22 と精度良く算出できていることが分かる。内層中の空孔濃度の変化と、内層中 Cr 濃度低下に

伴う空孔拡散係数の増加を反映させた計算結果において、実験結果とよく一致していたということから、前章で見られた HAO というのは、水素添加に伴う内層中の空孔濃度増加と Cr 濃度低下が重畳したため引き起こされた現象であることが明らかとなった。

将来の展望として実機プラントの健全性評価において、鋼中水素量を測定することにより酸化挙動を推定することが挙げられる。そこで本研究では基礎的検討として、BWR 模擬環境中における酸化速度定数を鋼中水素量から算出することを試みた。図 15 および図 16 はそれぞれ空孔濃度と空孔拡散係数を鋼中水素量に対しプロットしたものである。同図よりそれぞれを直線近似し、水素量を変数とした下式を導いた。

$$D_H = 4.51 \times 10^{-17} \times C_H + 2.63 \times 10^{-15}$$

$$N_H = 3.78 \times 10^{18} \times C_H + 1.28 \times 10^{20}$$

得られた式を本研究で用いた酸化速度定数の算出式に代入すると最終的に、下記の水素量を変数とした酸化速度定数算出式が得られた。

$$k = f(C_H)$$

$$f(C_H) = 0.0249C_H^2 + 2.30C_H + 49.3$$

得られた水素量を変数とした酸化速度定数算出式より、実際に水素量から酸化速度定数を推定した結果が図 17 である。同図を見ると、両者の値はほぼ一致しており、傾きの値は 1.18 と精度良く予測できていることが分かる。以上の結果より、低炭素オーステナイト系ステンレス鋼の BWR 模擬環境中の酸化挙動を上述した式を用いることで、鋼中の水素量から予測することが可能となった。

HAO のメカニズムをまとめると、水素添加により形成された $[(OH)_o \cdot]$ は酸素位置の異原子価の不純物として存在し、電気的中性条件より空孔が金属原子位置に形成される。酸化物中の空孔濃度が増加すると、図 18 中の②式の反応に見られるように、金属母相からの金属イオンの供給量が増加する。酸化物中の格子間金属イオンが増加すると、④の界面での金属イオンの溶解量も同様に増加し、結果として外層の加速酸化が引き起こされる。それと同時に、空孔形成により導入される格子間金属イオンのうち BWR 模擬環境では Cr が優先的に溶解されるた

め、水素添加により内層中の Cr 濃度が低下する。内層中の Cr 濃度が低下すると、内層中の空孔拡散係数が増加し空孔の移動が容易となる（③参照）。空孔の移動が促進されると、金属と酸化物界面の反応である②の反応が加速され、空孔形成と同様に格子間金属イオン量が増加し、最終的には溶出金属イオン量が増加すると考えられる。結果、外層の加速酸化がより一層加速される。これらをまとめると、本研究で見られた HAO は水素添加に伴う空孔形成と内層中 Cr 濃度の低下が重畳したために引き起こされた現象であると結論づけられた。

これまで報告されている、他金属や異なる環境での研究報告[16-19]では水素による加速酸化というのは空孔形成のみ、あるいは内層中 Cr 濃度低下のどちらか一方しか考慮されていなかったが、低炭素オーステナイト系ステンレス鋼の高温高圧水中における加速酸化は、それらが重畳した結果生じる現象であるということを初めて見出した。

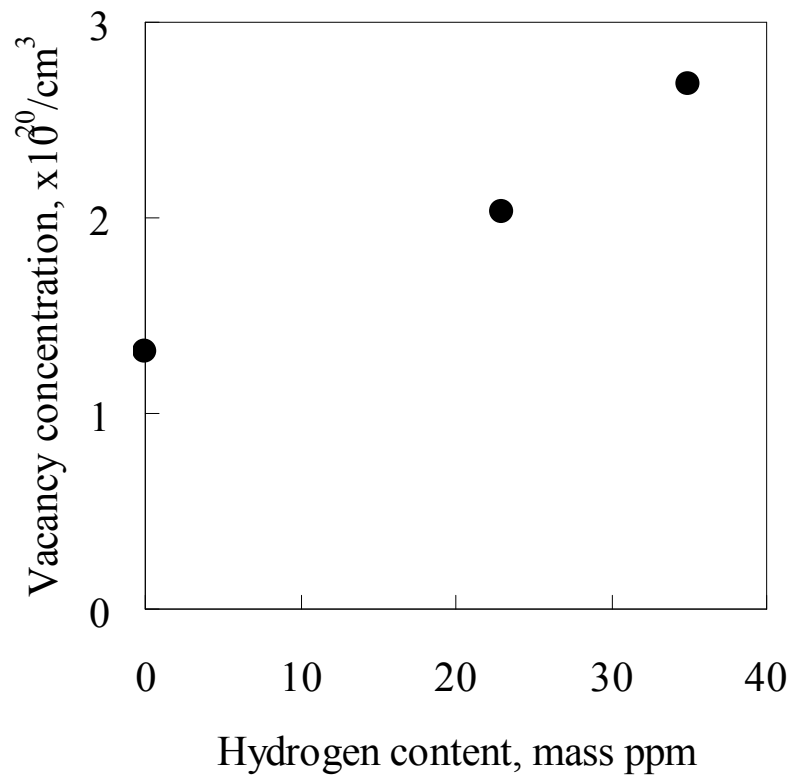


図 15 空孔濃度の水素量依存性

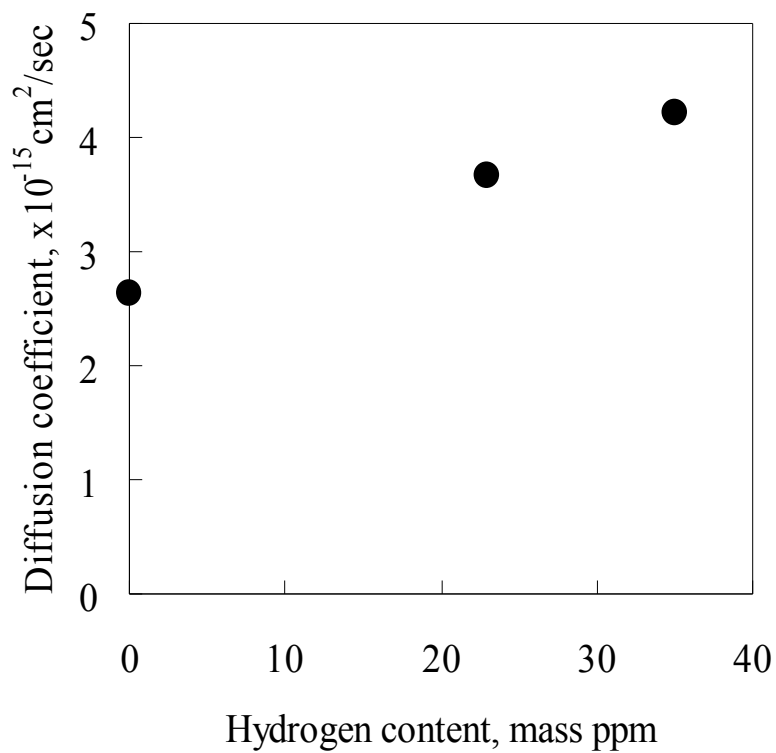


図 16 空孔拡散係数の水素量依存性

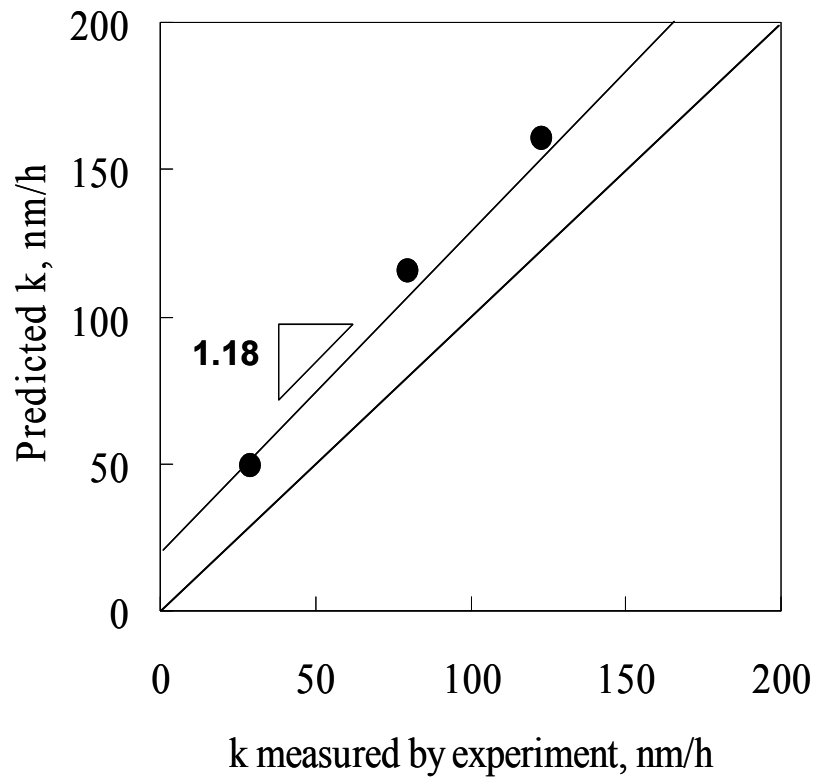


図 17 対数則における酸化速度定数の推定値と実験値の比較

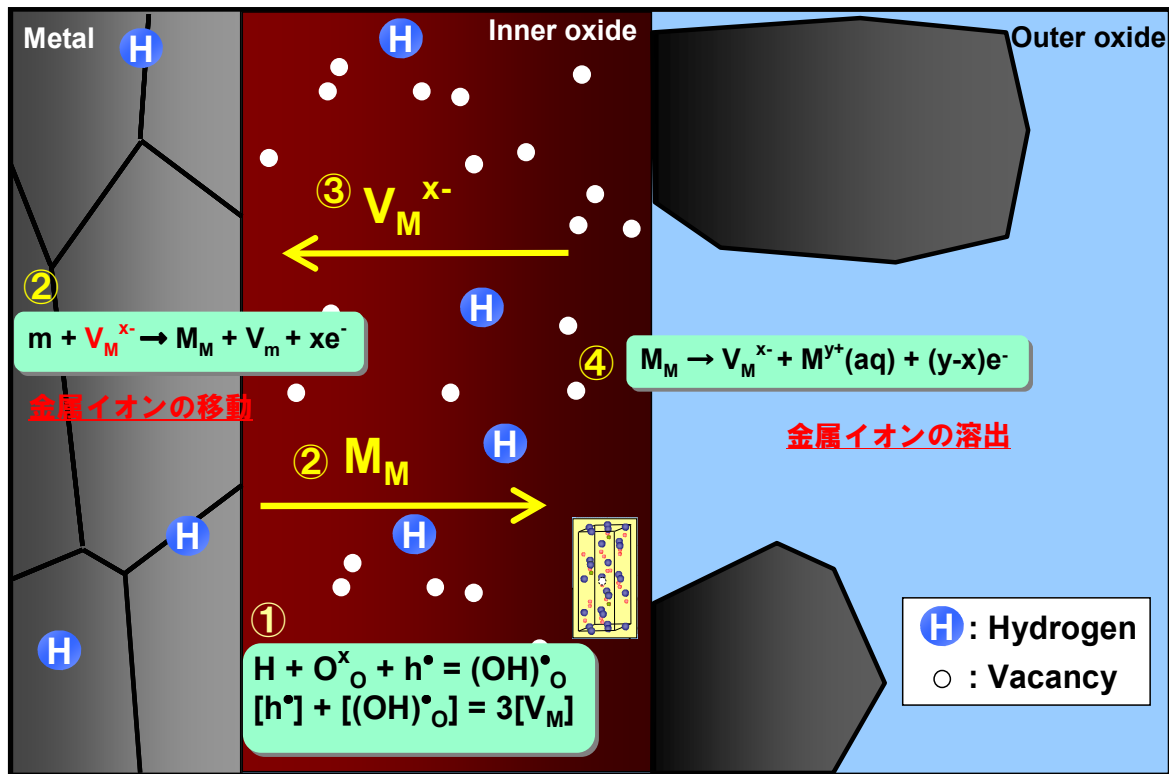


図 18 HAO メカニズム模式図

5.4 結言

本章では、水素添加および応力を負荷したオーステナイト系ステンレス鋼を対象に BWR 模擬環境中にて酸化試験を行い、酸化皮膜性状に及ぼす鋼中水素および負荷応力の影響について調査した。

- (4) 水素添加により内層酸化皮膜中空孔濃度が $1.13 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ から $1.73 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ へと 1.5 倍程度増加する。
- (5) 内層酸化皮膜中の空孔濃度から $k=2DNF\varepsilon\Omega/RT$ より求めた酸化速度定数は実験結果とほぼ一致した。
- (6) 水素誘起加速酸化の要因として内層酸化皮膜中での Cr 濃度減少と空孔形成が重畳したため引き起こされた現象であることが明らかとなった。

参考文献

- [1] Y. Takeda, T. Masuda, T. Shoji, APCFS & ATEM'01, JSME-MMD,

Oct. 20-22, 2001

- [2] B. Tveten, G. Hultquist and T. Norby: *Oxidation of Metals*, **52**(1999), 221-233.
- [3] D. Wallinder, G. Hultquist, B. Tveten and E. Hornlund: *Corrosion Science*, **43**(2001), 1267-1281.
- [4] P. Kofstad: *Oxidation of Metals*, **44**(1995), 3-27.
- [5] A. Holt and P. Kofstad: *Solid State Ionics*, **69**(1994), 127-136.
- [6] A. Holt and P. Kofstad: *Solid State Ionics*, **69**(1994), 137-143.
- [7] Z. Yang, M. S. Walker, P. Singh, J. W. Stevenson and T. Norby: *J. Electro. Chem. Soc.*, **151**(2004), B669-B678.
- [8] 齋藤安俊、阿竹 徹、丸山俊夫編訳 : JME 材料科学 金属の高温酸化、45
- [9] M. Vankeerberghen: *External report, SCK.CEN-ER-127* (2010).
- [10] A. Fattah-alhosseini, M. A. Golozar, A. Saatchi and K. Raeissi: *Corrosion Science*, **52**(2010), 205-209.
- [11] A. Fattah-alhosseini, F. Soltani, F. Shirsalimi, B. Ezadi and N. Attarzadeh: *Corrosion Science*, **53**(2011), 3186-3192.
- [12] T. Terachi and K. Arioka, *INSS Journal*, **11**(2004), 153-160.
- [13] Y. J. Kim, *Corrosion*, **56**(2000), 389-394.
- [14] K. Fueki, K. Kitazawa and K. Matsukawa: *Yogyo-Kyokai-Shi*, **87**(1979), 146-152.
- [15] A. Nakamura, S. Yamauchi and K. Fueki: *J. Phys. Chem. Solids*, **39**(1978), 1203-1206.
- [16] K. Nakagawa, Y. Matsunaga and T. Yanagisawa: *Materials at High Temperatures*, **18**(2001), 51-56.
- [17] K. Nakagawa, Y. Matsunaga and T. Yanagisawa: *Materials at High Temperatures*, **20**(2003), 67-73.

- [18] Y. Murata, K. Nagai, M. Nakai, T. Kunieda and M. Morinaga: *J. Jpn. Inst. Met.*, **71**(2007), 68-75.
- [19] J. Hou, Q. J. Peng, K. Sakaguchi, Y. Takeda, J. Kuniya and T. Shoji: *Corrosion Science*, **52**(2010), 1098-1101.

第 6 章 SCC 初期き裂発生に及ぼす HAO の影響

6.1 緒言

前章までに鋼中水素が存在することにより酸化が加速されることを見出している。本研究では、原子力用材料の高温高压水中での SCC 初期き裂発生に及ぼす鋼中水素の影響を解明するため、低炭素オーステナイト系ステンレス鋼に対し、陰極電解法にて鋼中に水素を添加し、高温高压水中にてスモールパンチ試験を実施した。スモールパンチ試験法を用いた SCC 感受性評価法や水素脆化感受性評価法は様々な研究者によって実施されているものの、荷重負荷方法や試験片サイズなどは統一されておらず、試験法として確立されていないのが現状である。例えば、Misawa ら[1,2]はオーステナイト系およびフェライト系ステンレス鋼に対し、10x10x0.25mm の平板試験片を用い、250℃のホウ酸緩衝溶液中にて一定の変位速度で試験を実施している。一方、Isselin ら[3~5]はオーステナイト系ステンレス鋼に対し、φ 3x0.25 mm の TEM ディスクタイプの試験片を用い高温高压水中にて、一定荷重負荷で試験を実施している。Yu ら[6]は高張力鋼に対し、10x10x0.5mm の平板試験片を用い、海水模擬環境中にて一定の変位速度で試験を実施している。このように、試験片サイズや荷重負荷のモードなどは研究者ごとで異なる。特に水素添加した試料に対し高温高压水中にて SP 試験を実施した例は存在せず試験法の選定が重要となる。本研究では水素添加したオーステナイト系ステンレス鋼に対し、定荷重条件にてスモールパンチ試験を行い、本試料に対し適切な試験方法か確認した。その後、SEM 観察を実施し SCC 初期き裂発生と水素誘起加速酸化 (HAO) の関係について調査した。

6.2. 実験方法

6.2.1 供試材および水素添加

供試材としてオーステナイト系ステンレス鋼 SUSF316L 鋼を用いた。実プラントで SCC が発生していた箇所においては機械加工に伴う表面硬化層が存在し、ビッカース硬さが 300H_v 以上であったことが報告されている。すなわち、硬化した領域においては SCC 感受性が高いこ

とを示唆している[7,8]。従って、本研究でも、硬さが 300Hv 以上となるよう SUSF316L 鋼に対して冷間圧延を施した。図 1 は冷間圧延率とビッカース硬さの関係を示したものである[9]。同図より、冷間圧延率 50%程度でビッカース硬さが 300Hv 以上になることがわかる。そこで、まず本鋼に対し、圧延率が 50%となるように冷間圧延を施し、その後陰極電解チャージ法によって鋼中へ水素を添加した。

SP 試験片は TEM ディスク形状 ($\phi 3 \times 0.25^t$ mm) とし、試験片表面は切り出しままおよび 0.3 μ m アルミナで鏡面仕上げとした試料を用意した。電解チャージは、電解液 $H_2SO_4 + 0.06$ mass% NH_4SCN (pH2.5)、チャージ温度 80 $^{\circ}C$ 、電流密度 50 A/m²、チャージ時間 120 時間の下で行った。

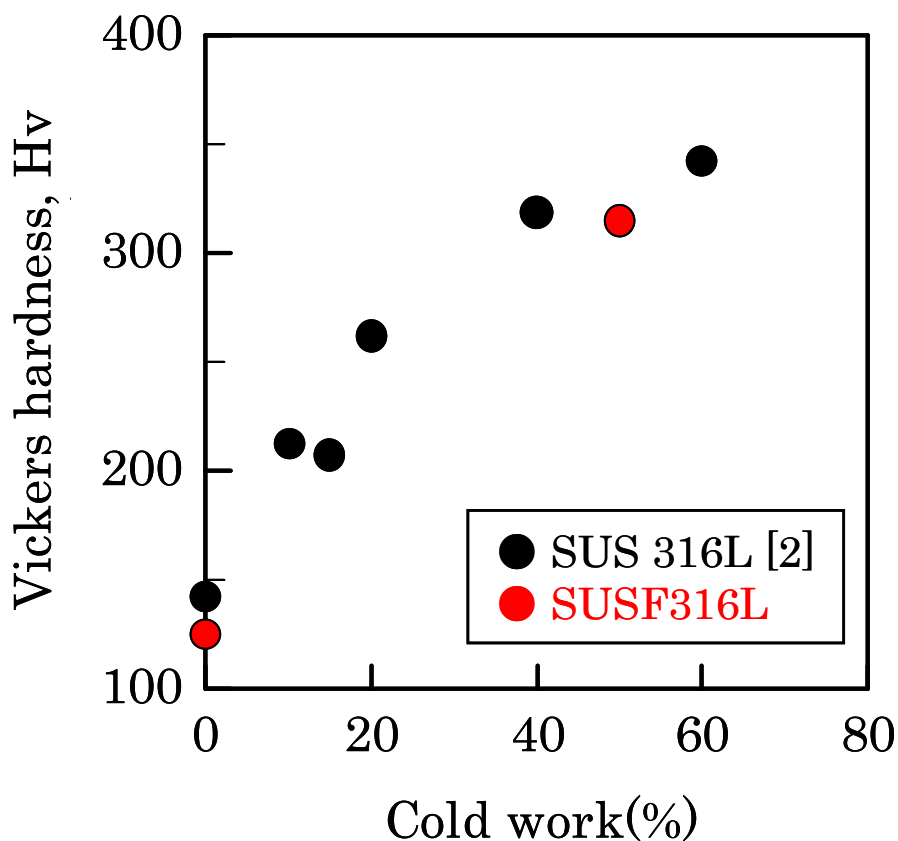


図 1 冷間圧延率とビッカース硬さの関係



図 2 スモールパンチ試験装置の外観

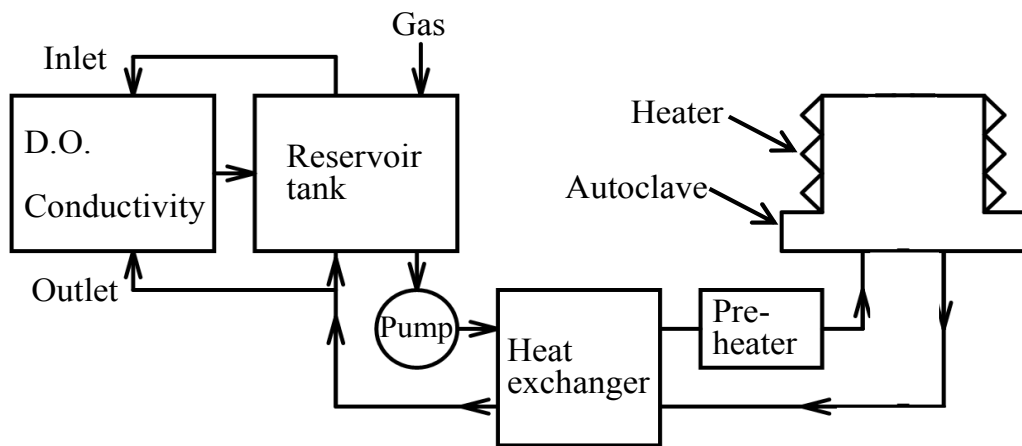


図 3 高温高圧水循環装置模式図

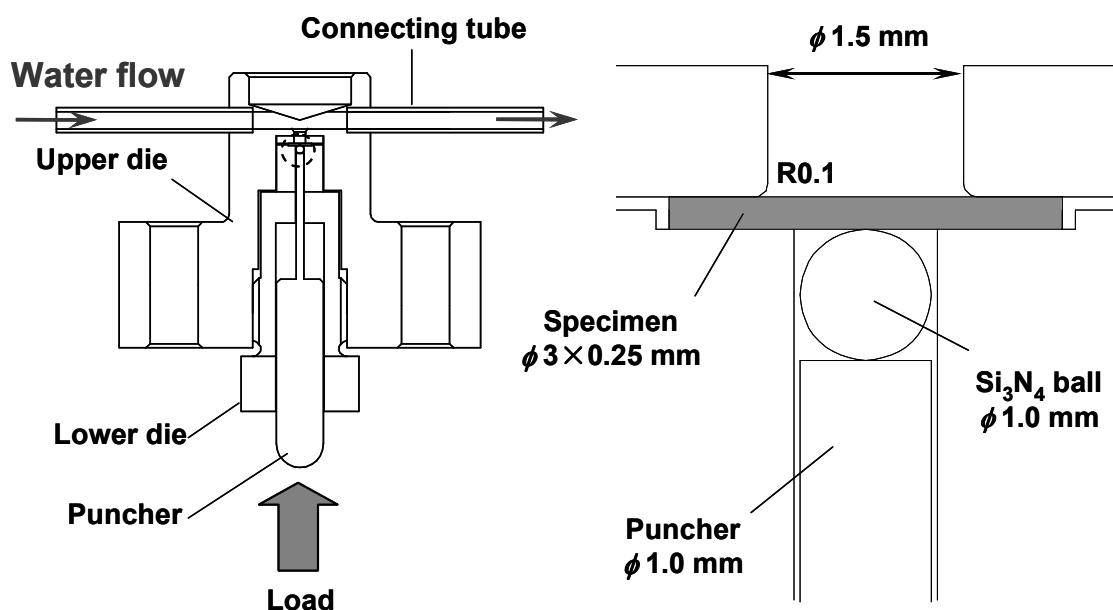


図 4 スモールパンチ試験治具の模式図

6.2.2 スモールパンチ試験条件

スモールパンチ試験は温度 288°C、圧力 9 MPa、溶存酸素量 2 ppm、電気伝導度 0.06 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下、流量 0.5 l/h 以下に制御した BWR 模擬環境中で実施した。用いた試験装置の外観、高温高压水循環装置ならびに試験治具の模式図を図 2-4 に示す。定荷重 SP 試験では試験荷重を 250N にて試験を実施した。試験時間は 10 時間、30 時間、100 時間の 3 条件とした。定荷重試験では、オートクレーブの昇温前に所定の荷重まで荷重を負荷し、その後に昇温している。

6.3 結果及び考察

6.3.1 酸化皮膜性状への鋼中水素および負荷応力の影響

前章までに水素添加により酸化が加速されることを見出している。そこで、定荷重 SP 試験においても水素添加により酸化が加速されていることを確認するため SEM 観察を実施した。水素未添加材および水素添加材を 10 時間、30 時間、100 時間試験した後の試験片頂上部の

写真を図 5～10 に示す。いずれの試料においても試験時間の増加に伴い酸化物粒子のサイズが増加していることが分かる。それぞれの試料について水素添加の影響についてみてみると、いずれの試料においても水素添加により試験片上の酸化物粒子が粗大化し、水素誘起加速酸化（HAO）が生じていることが分かる。それぞれの試料に形成された酸化物粒子のサイズを測定し、試験時間に対しプロットしたものが図 11 である。同図には応力無負荷材の結果も併せてプロットしている。100 時間試験した試料の酸化物粒子サイズは水素未添加材では 392nm であるのに対し、水素添加材では 926nm と 2 倍程度酸化が加速されていた。応力負荷の影響についてみてみると、多少のばらつきが見られるものの、酸化が加速されている傾向が認められた。100 時間試験後試験片表面に対しラマン分光分析を実施し、外層酸化物の同定を行った結果が図 12 である。同図には高温高圧水中にて形成される代表的な酸化物のピーク位置も併せて図示している。分析の結果、水素添加材、未添加材共に NiFe_2O_4 が主として形成されていることが分かる。水素未添加材では Fe_3O_4 の形成も認められた。酸化皮膜性状への水素添加と応力負荷の影響についてまとめると、水素添加や応力負荷により酸化物粒子サイズは増加し、外層酸化物種が NiFe_2O_4 へと変化していることが分かる。この結果は、前章までの水素添加材や応力負荷材の結果と一致しており、これらの試料では内層中の空孔形成や Cr 濃度の低下が引き起こされているものと考えられる。

6.3.2 SP 試験特性への鋼中水素の影響

冷間圧延材の水素未添加材と水素添加材に対し実施した 250N、10 時間、30 時間、100 時間の SP 試験結果を図 13～15 に示す。いずれの試験結果においても試験開始直後に変位が増加し、その後温度の上昇に伴い変位が増加し、288℃に達した後はほとんど変位量が変化していないことが分かる。それぞれの試験結果の変位量を比較してみると、いずれの結果においても 0.4mm～0.5mm の範囲に収まっており、

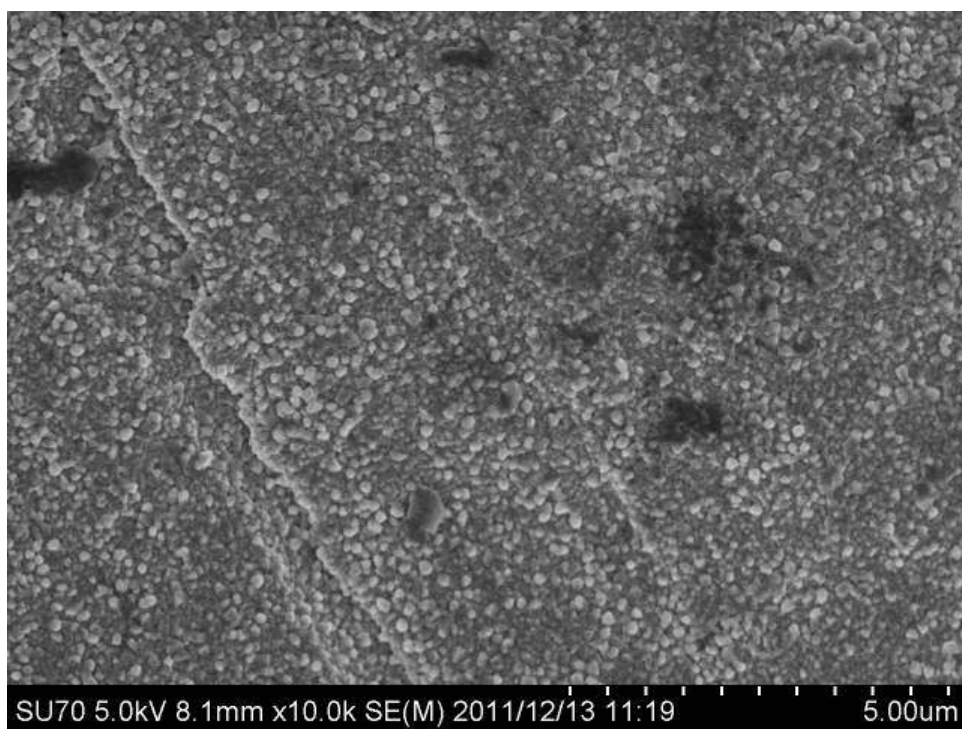


図 5 水素未添加材 10 時間試験後の試験片表面観察結果

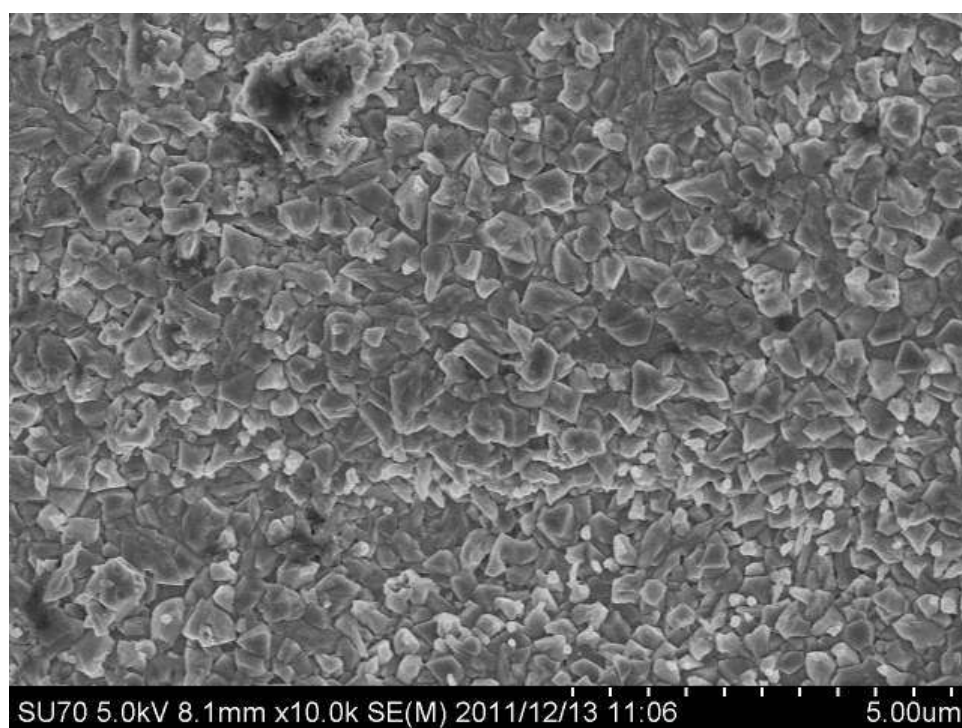


図 6 水素添加材 10 時間試験後の試験片表面観察結果

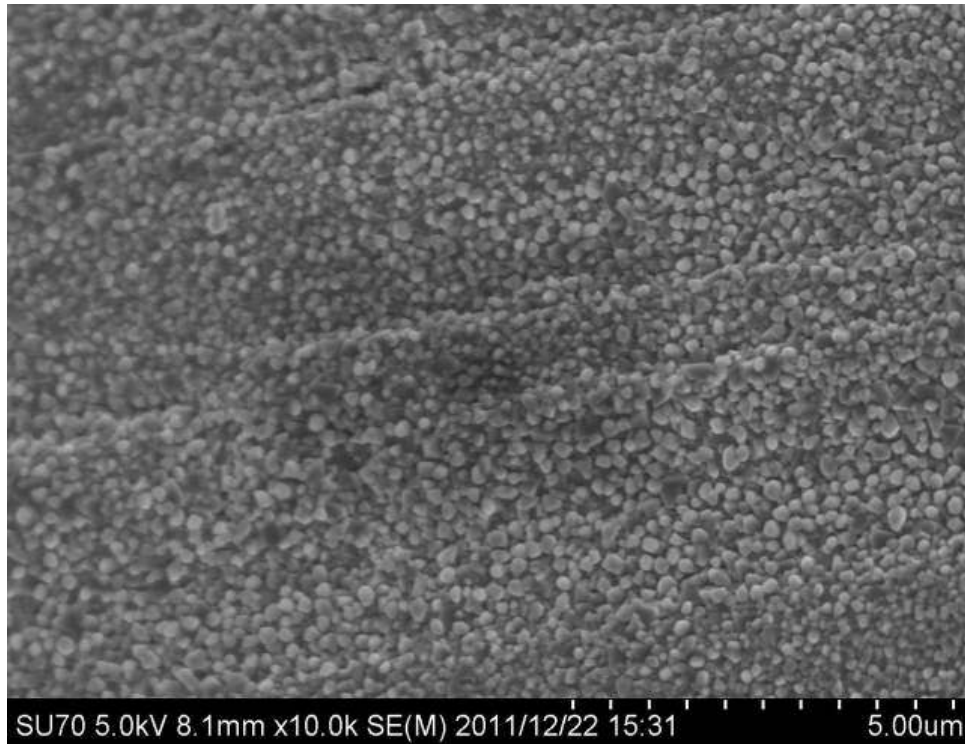


図 7 水素未添加材 30 時間試験後の試験片表面観察結果

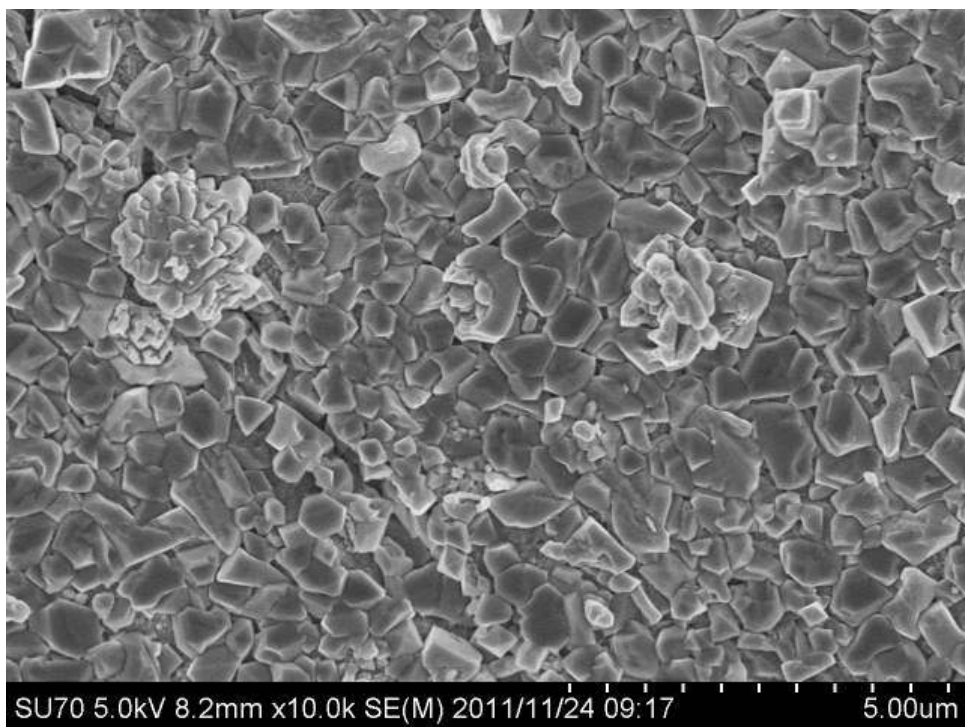


図 8 水素添加材 30 時間試験後の試験片表面観察結果

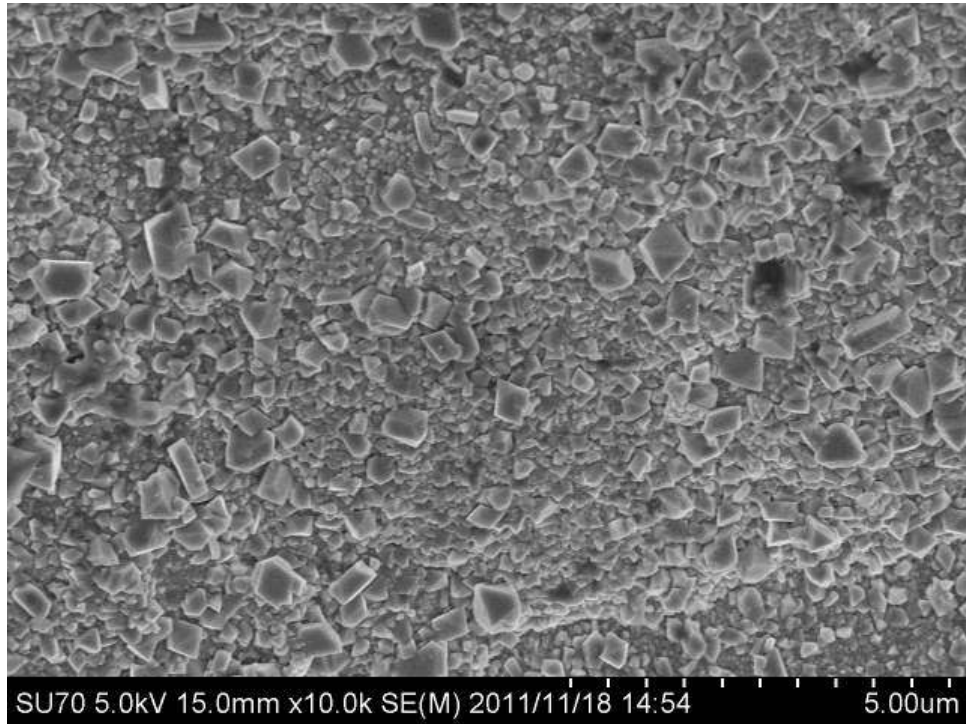


図 9 水素未添加材 100 時間試験後の試験片表面観察結果

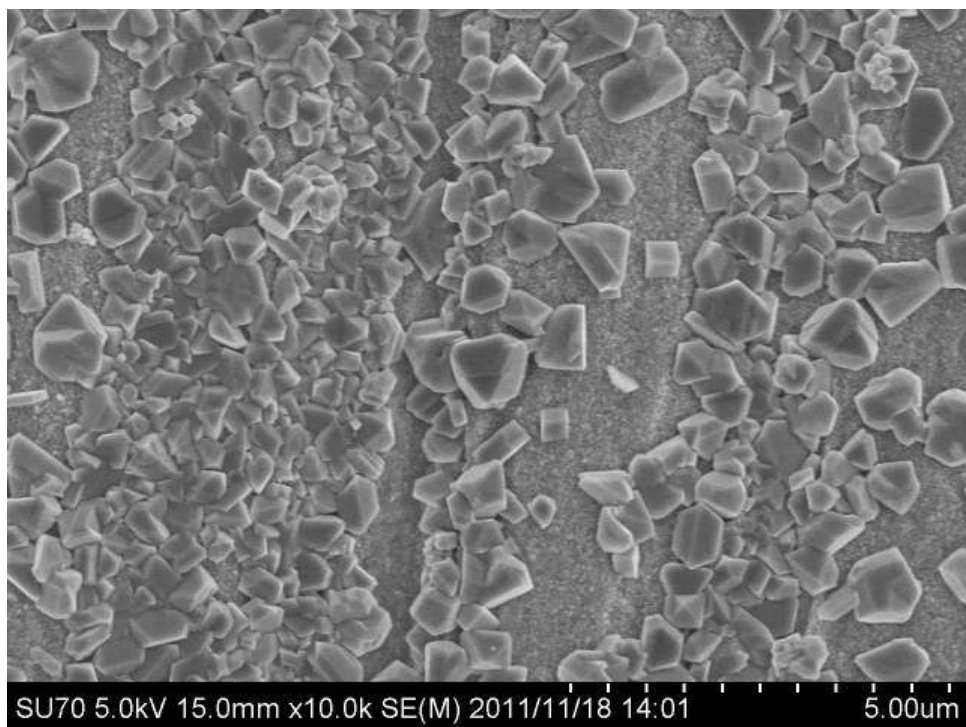


図 10 水素添加材 100 時間試験後の試験片表面観察結果

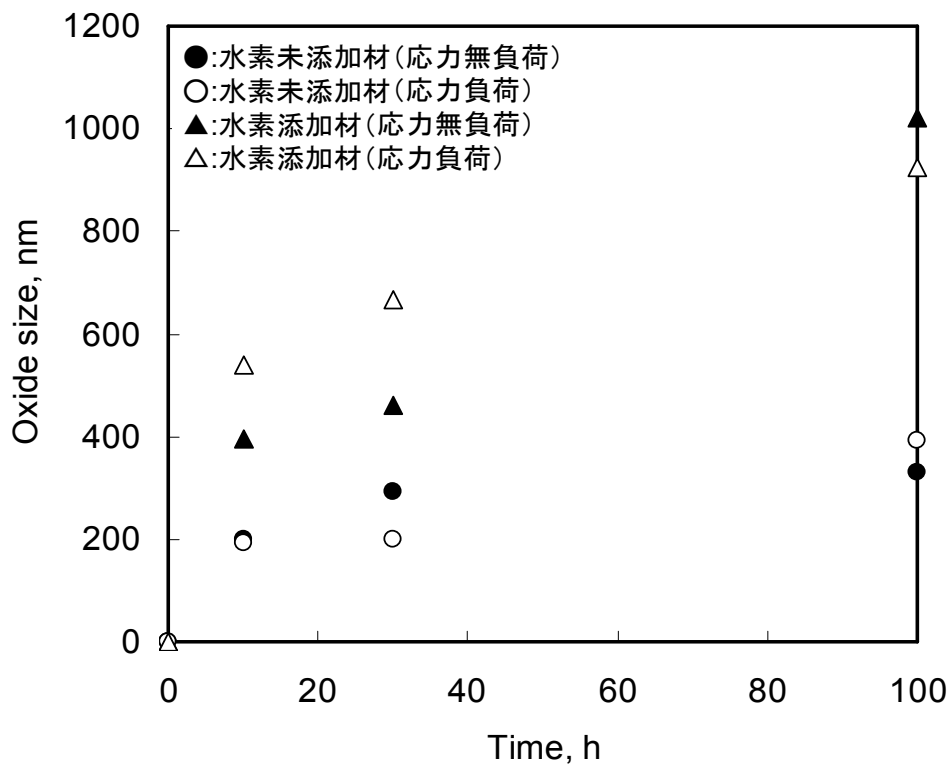


図 11 水素添加および応力負荷に伴う酸化物粒子サイズの変化

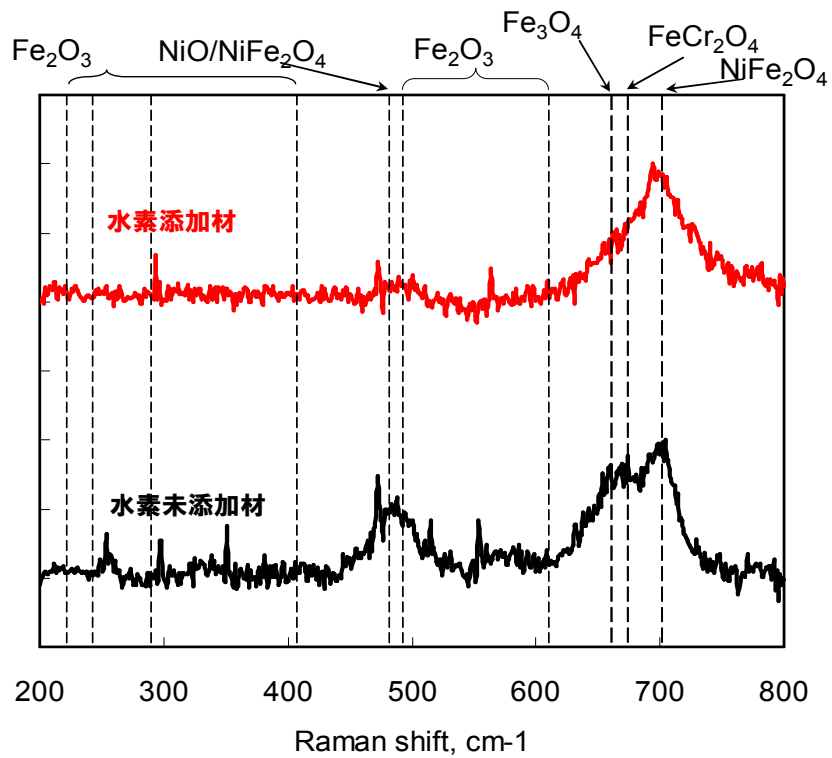


図 12 100 時間試験後の試験片表面ラマン分光分析結果

大きな違いは認められない。それぞれの試験片について巨視的な変形状態および破壊形態について検討するため実施した試験後試験片表面の SEM 観察結果が図 16~24 である。水素未添加材の結果について見てみると、いずれの時間においても巨視的な割れが発生していないことが分かる。一方で水素添加材の結果では、数十ミクロンから数百ミクロン程度のき裂の発生が認められた。その破面形態について見てみると粒内擬へき開破面となっていた。

一般的にオーステナイト系ステンレス鋼においてはカソード分極下や水素添加により脆化することが多数報告されている[10,11]。本研究では、水素添加により割れの発生が促進されていることは明らかとなったものの、水素脆化による割れか応力腐食割れかの判別は上記の結果のみではできない。そこで、このような水素添加に伴う割れ発生が応力腐食割れによるものか確認するため、腐食が発生しない環境、すなわち室温大気中にて同様の試験を実施し、割れの発生状況について検討を行った。試験後試験片の SEM 観察結果を図 25,26 に示す。同図を見ると水素添加材、未添加材ともに割れは発生していないことが分かる。つまり、上述した高温高圧水中における割れの発生は応力腐食割れであることが確認できた。水素添加材において水素脆性が発生しなかった理由としては、今回用いた陰極電解法では、水素脆性に重要な因子の一つであるマルテンサイトなど第二相の形成が抑制されたためと考えられる。事実、水素添加材に対し XRD 測定を実施した結果、水素添加により格子定数は増加しているものの、第二相の発生には到っていないことが確認できた。

割れの進展経路について確認するため 30 時間試験後試験片の断面を観察した結果が図 27 である。割れの進展経路について見てみると初期では割れは粒内に発生し、その後粒界に沿って進展していることが分かる。これは実機の割れ進展挙動[8,12]と定性的に一致しており、本手法を用いることで実機の割れ発生進展挙動を模擬できることが明らかとなった。

6.3.3 SCC き裂発生に及ぼす HAO の影響

前節までに水素添加材においては水素添加により加速酸化され、応力腐食割れが発生することが明らかとなった。より微視的な観点から

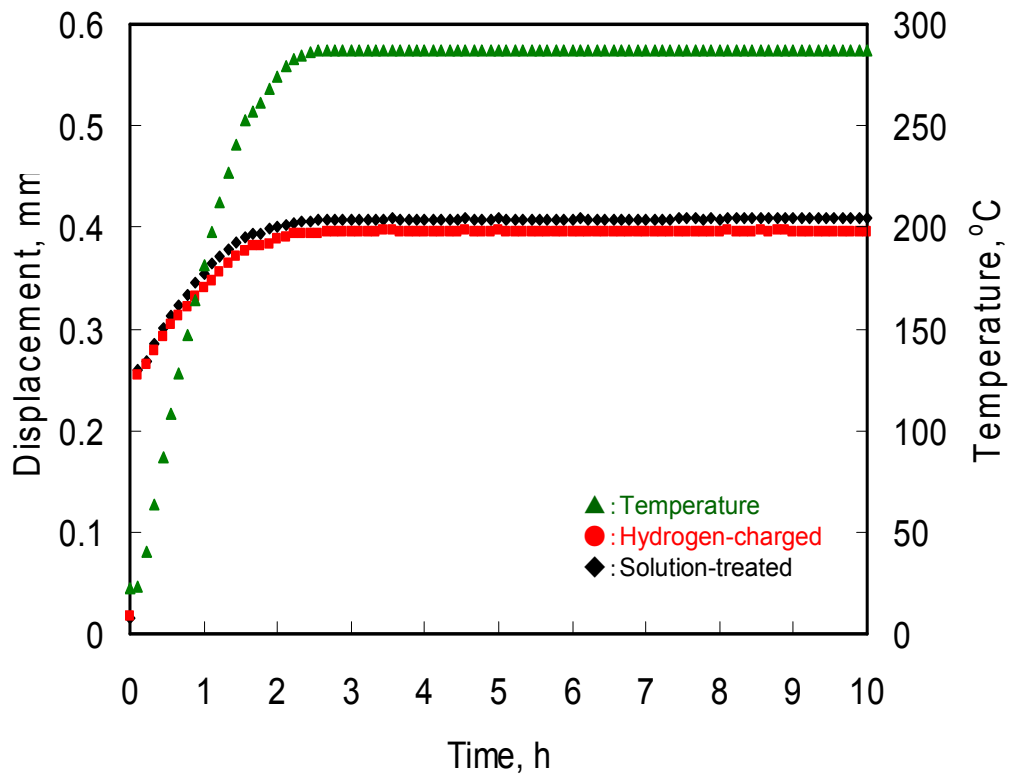


図 13 水素添加材および未添加材の 10 時間定荷重 SP 試験結果

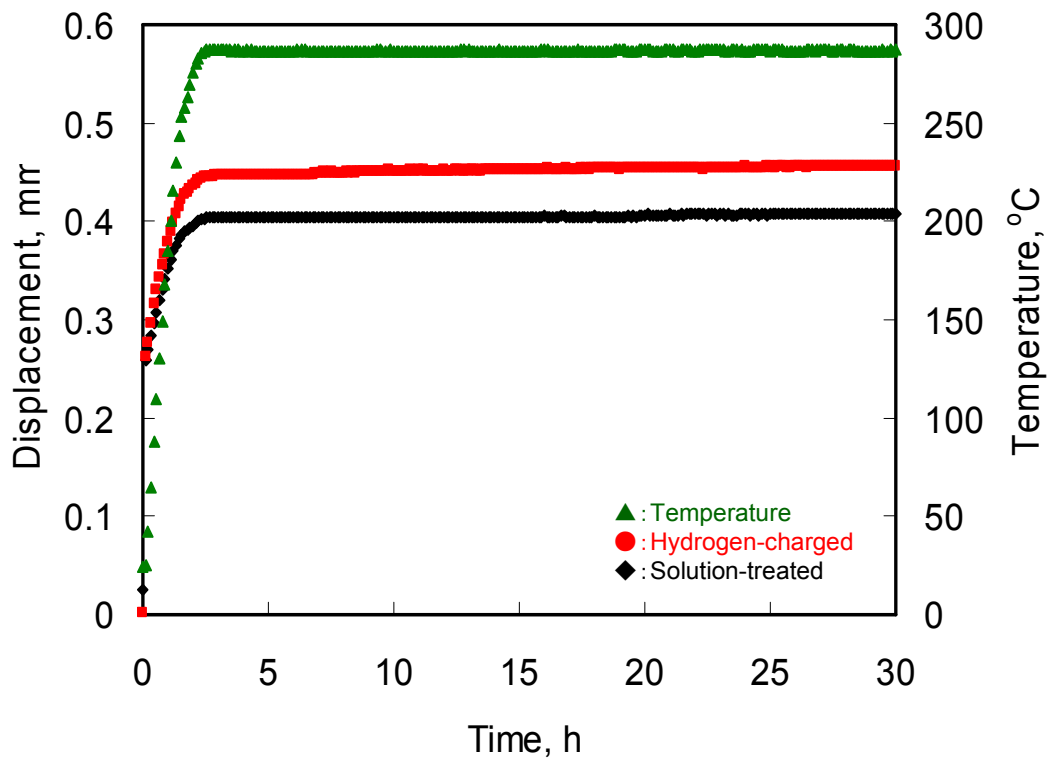


図 14 水素添加材および未添加材の 30 時間定荷重 SP 試験結果

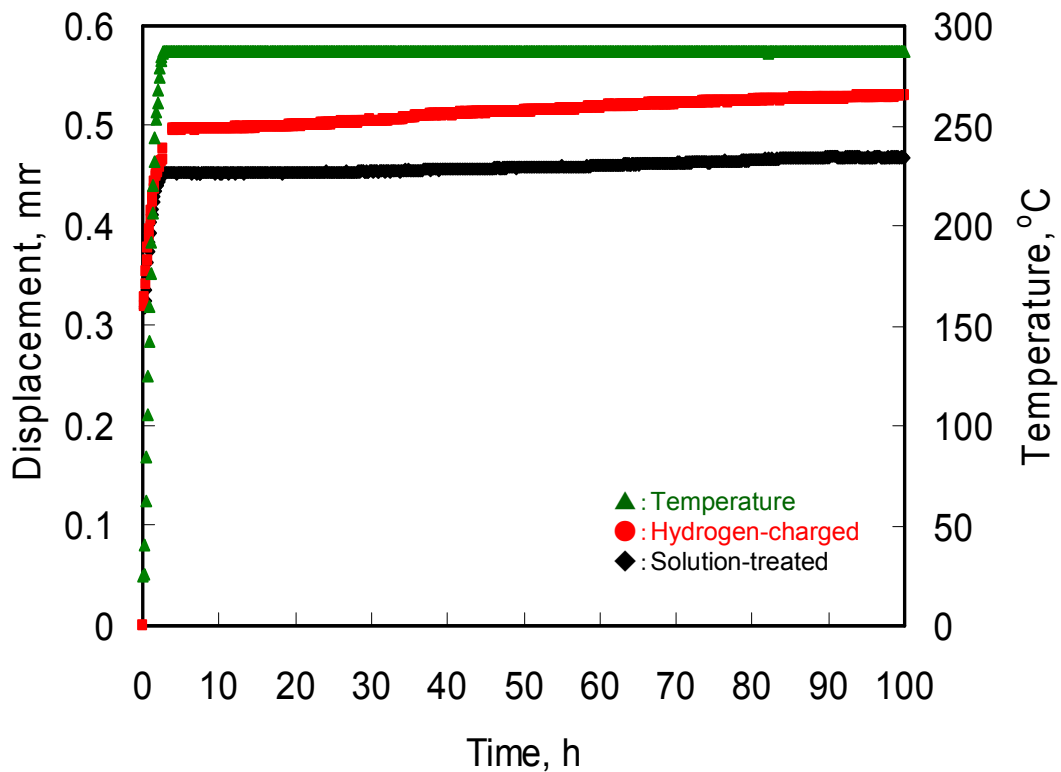


図 15 水素添加材および未添加材の 100 時間定荷重 SP 試験結果

検討するため、水素添加材の試験片断面を観察し、割れ発生部位の酸化皮膜性状について観察を行った。図 28 に水素添加材を 10 時間試験した後の試験片断面の SEM 観察結果とき裂発生位置における EDS 分析結果を示す。水素未添加材では割れの発生が認められなかったのに対し、水素添加材では 1 ミクロン以下のき裂も発生しており、き裂発生位置にて EDS 分析を実施した結果、酸化物の種類までは同定できなかったものの酸化物が形成されていることが分かった。このように酸化皮膜が厚く形成されている部位において割れが発生していることから、応力腐食割れ発生には酸化が非常に重要な因子の一つであることを示唆している。過去に応力集中による加速酸化が割れ発生に寄与することは Wang ら [13~15] によって報告されているものの、HAO も同様に割れ発生を加速することが本研究により初めて明らかとなった。

これまでの結果から、試験片表面が切り出しまのままの試料では割れが発生することが分かった。一方、過去の知見では切削ままの試料では鏡面仕上げの試料と比較して割れが容易に発生することが知られている。その原因としては切削加工に伴い導入される加工硬化層の存在や、応力集中に伴う加速酸化が考えられている [12,13]。そこで、鏡面仕上

げ材にも同様の試験を実施し、SCC 発生への表面仕上げの影響や添加水素との相互作用について検討した。10 時間及び 30 時間試験後試験片の SEM 観察結果を図 29~32 に示す。同図を見ると、これまでの結果と同様に水素未添加材では割れが発生しないのに対し、水素添加材では、切削まま材と同様に割れが発生していることが分かる。このように水素添加材においては切削傷の有無にかかわらず割れが発生していることから、切削傷による応力集中の SCC 発生への影響は水素添加の影響と比較し極めて小さいということを示唆している。

次に、これまで報告されている応力腐食割れ発生機構[16,17]と照らし合わせて本研究において見られた HAO 誘起 SCC 発生機構について検討してみる。代表的な割れ発生・進展機構としては下記の機構が考えられる。

- 1) すべり溶解機構：き裂先端においてすべり変形によって酸化皮膜が破壊され、形成された新生面において急速に溶解反応が生じ、き裂発生・進展する。
- 2) すべり酸化機構：き裂先端において応力集中などにより酸化皮膜の保護性が低下し、金属イオンの溶解や酸素の内方拡散が促進され、き裂が発生・進展する。
- 3) 内部酸化機構：酸素原子の応力助長粒界拡散により粒界上の特定元素が酸化されることによりき裂進展する。
- 4) 水素誘起割れ機構：き裂先端において水素が集積しき裂進展をもたらす。

これらの機構と本研究で見られた結果について比較検討してみると、HAO は内層酸化皮膜の欠陥や Cr 濃度低下を通じて生じていることから、酸化皮膜の破壊を伴うすべり溶解機構ではないことが分かる。さらに割れ発生が粒内で発生していたことを考慮すると、応力助長粒界拡散が重要である内部酸化機構でも説明できない。さらに、発生していた割れが水素脆化ではなく応力腐食割れであることから水素誘起割れ機構も異なる。一方で、水素添加により内層中の空孔形成や Cr 濃度低下など皮膜の保護性は低下したといえ、更には、酸化皮膜の破壊をともなっていないことを鑑みれば、本研究においてみられた割れ発生はすべり酸化機構に非常に近い現象であるといえる。本研究で見られた水素添加材における SCC 発生メカニズムについてまとめた模式図が図 33 である。水素添加材では、水素添加に伴い酸化皮膜中に空孔形成や Cr 濃度低下など酸化皮膜の保護性が低下し、金属イオンの

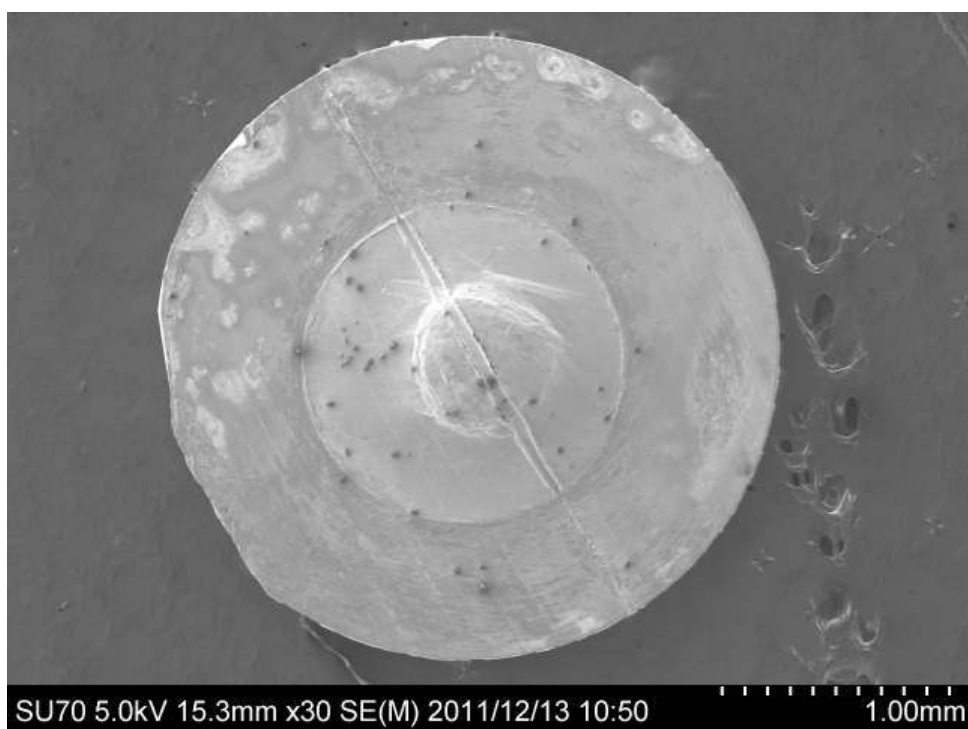


図 16 水素未添加材 10 時間試験後の試験片観察結果

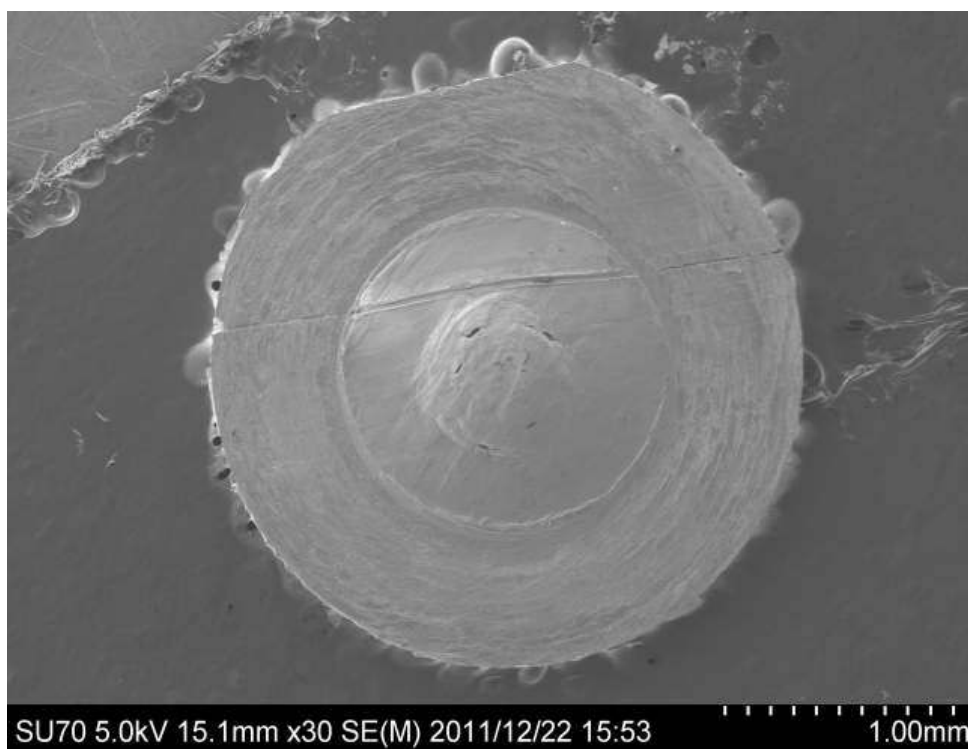


図 17 水素添加材 10 時間試験後の試験片観察結果

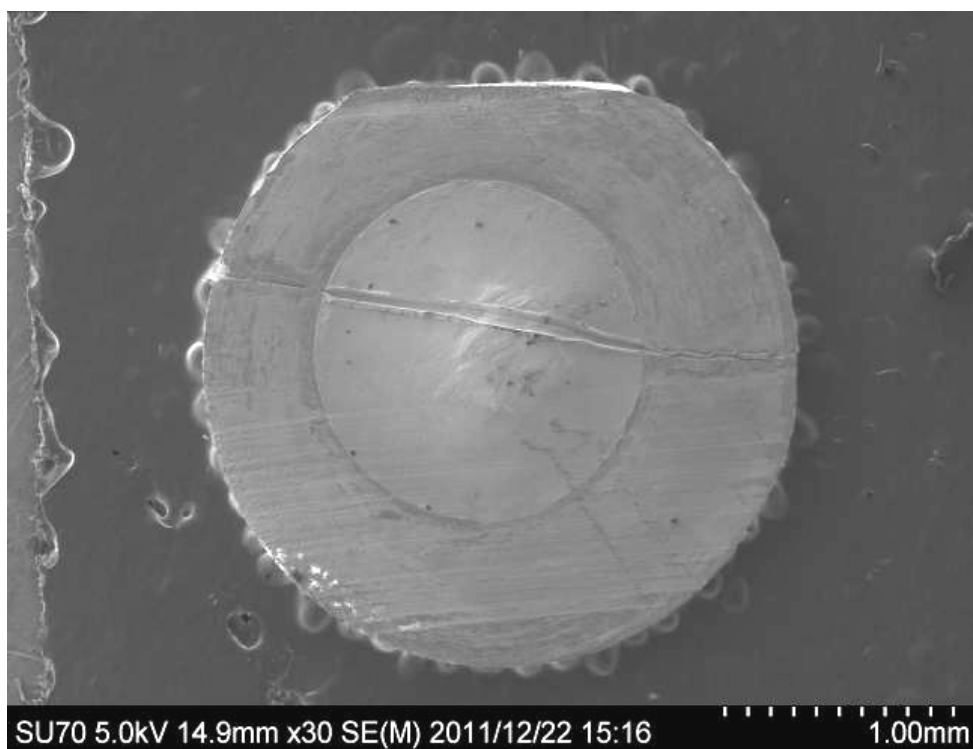


図 18 水素未添加材 30 時間試験後の試験片観察結果

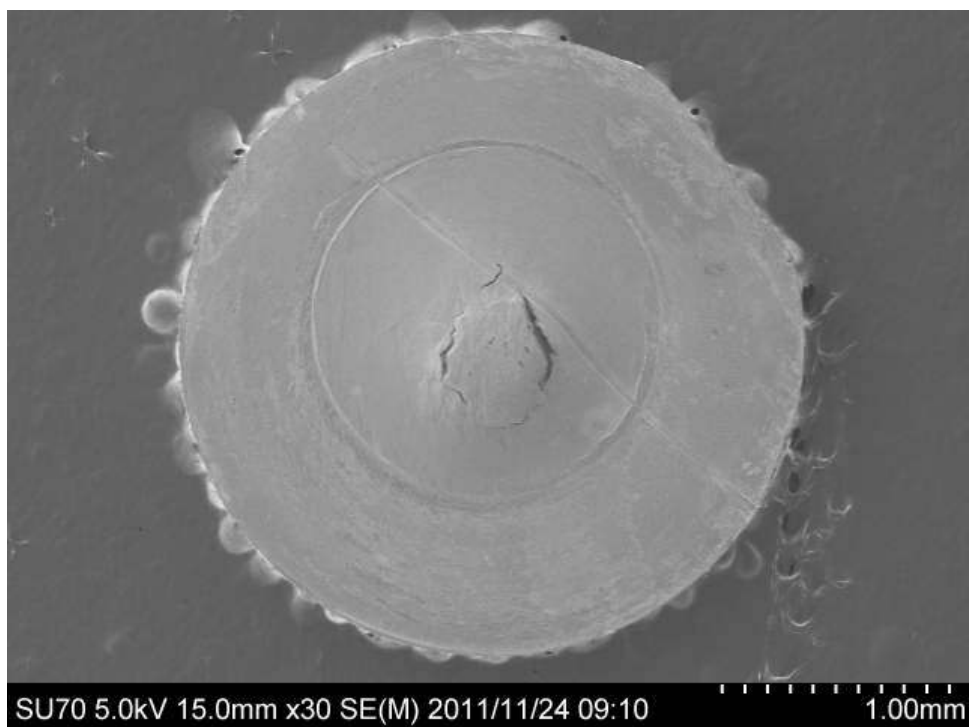


図 19 水素添加材 30 時間試験後の試験片観察結果

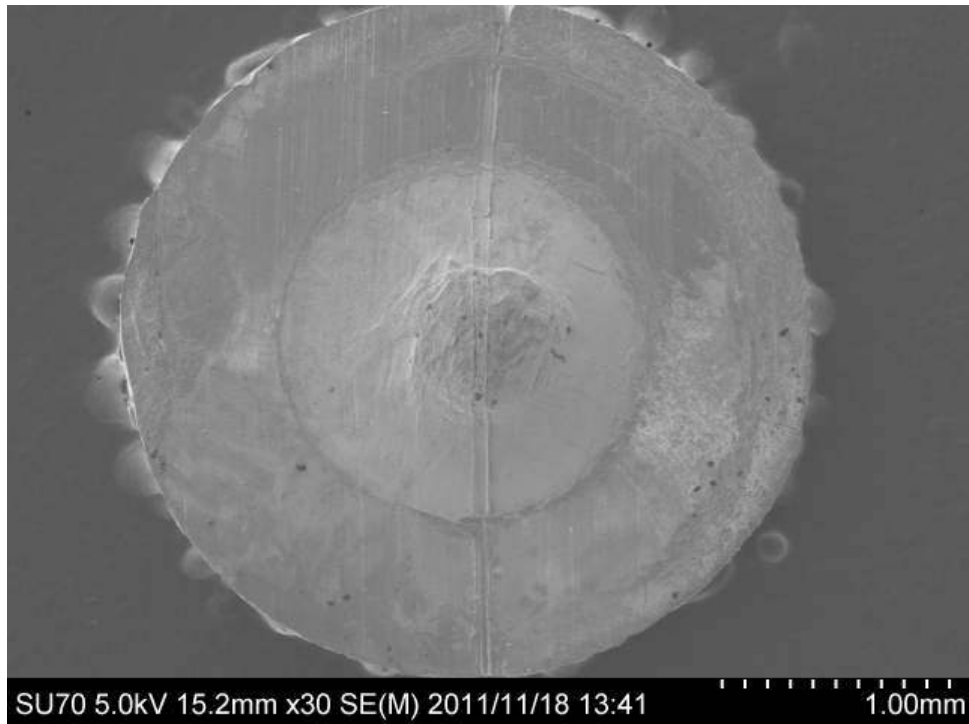


図 20 水素未添加材 100 時間試験後の試験片観察結果

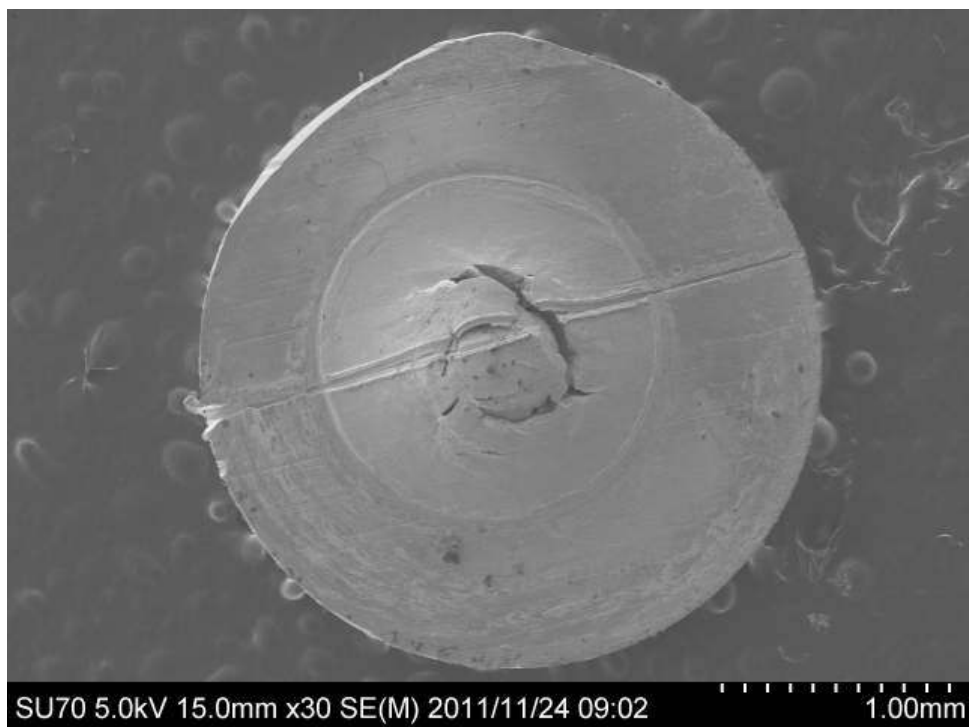


図 21 水素添加材 100 時間試験後の試験片観察結果



図 22 水素添加材 10 時間試験後の試験片表面観察結果



図 23 水素添加材 30 時間試験後の試験片表面観察結果



図 24 水素添加材 100 時間試験後の試験片表面観察結果



図 25 水素添加材室温大気中試験後の試験片観察結果

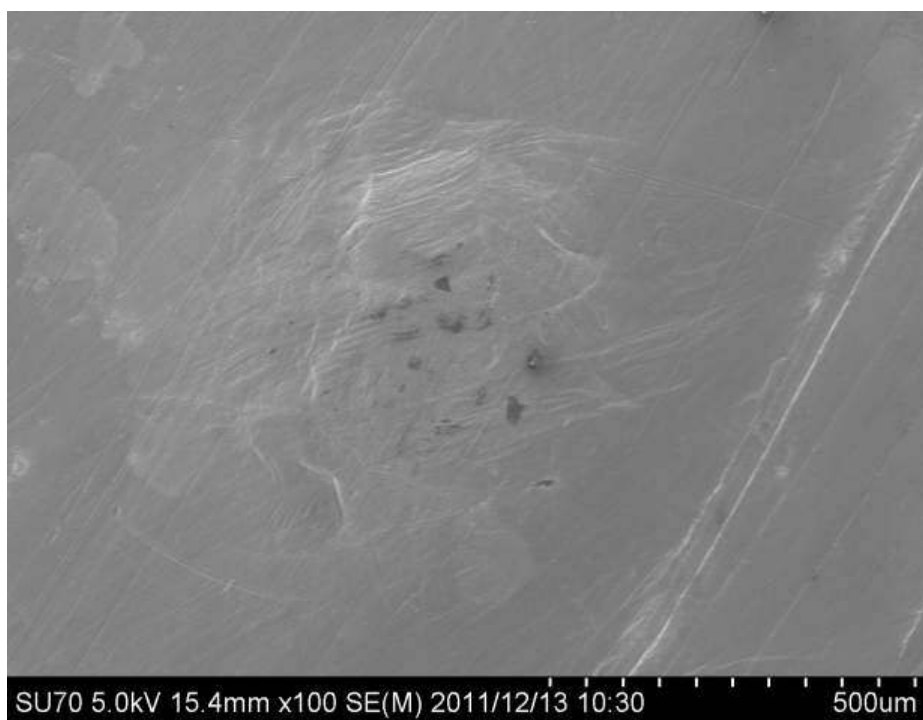


図 26 水素添加材室温大気中試験後の試験片表面観察結果

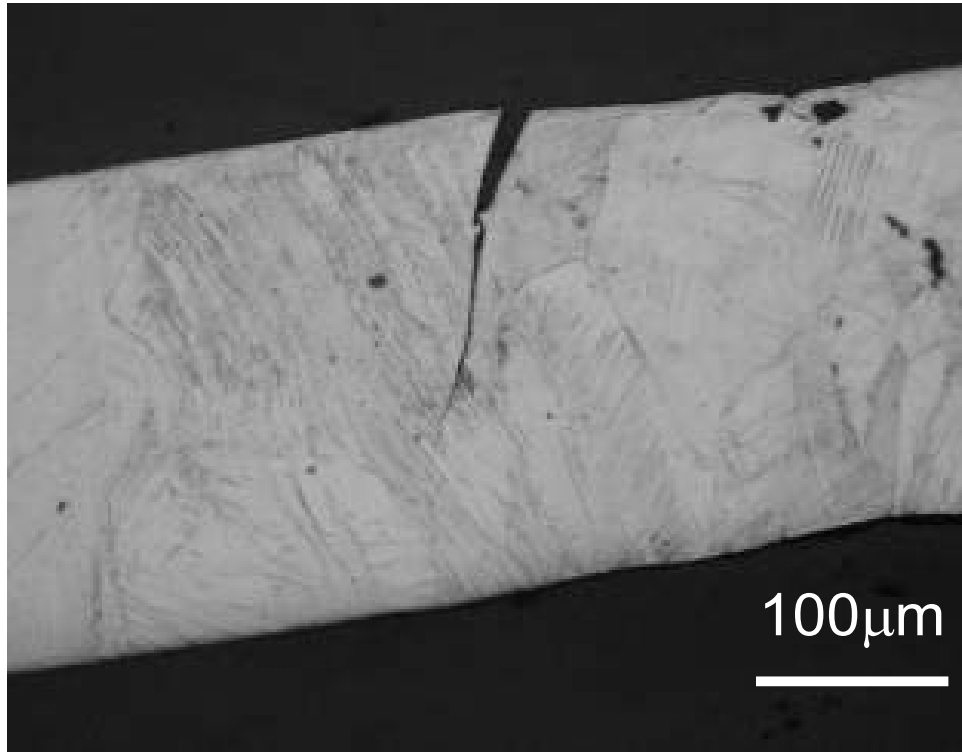


図 27 水素添加材 30 時間試験後の試験片断面観察結果

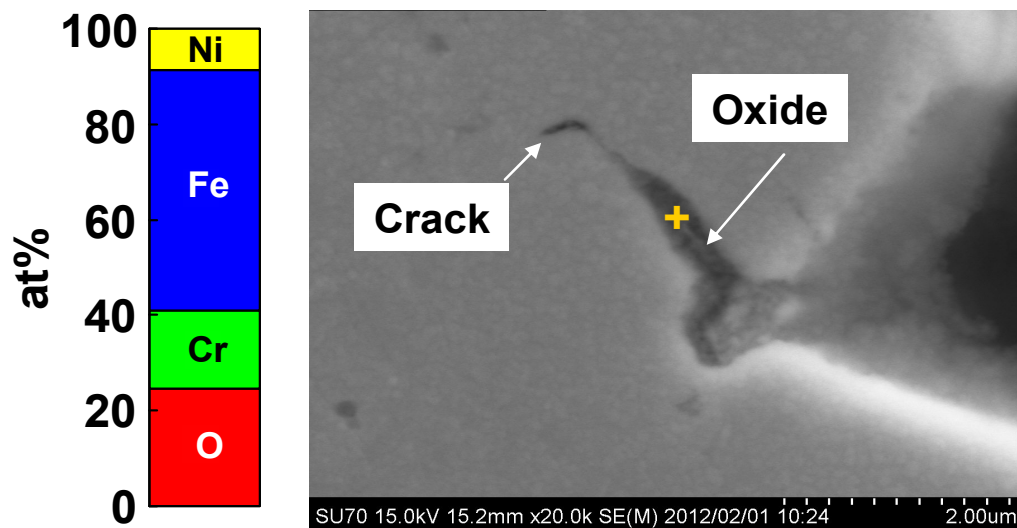


図 28 水素添加材のき裂先端部の EDS 分析結果

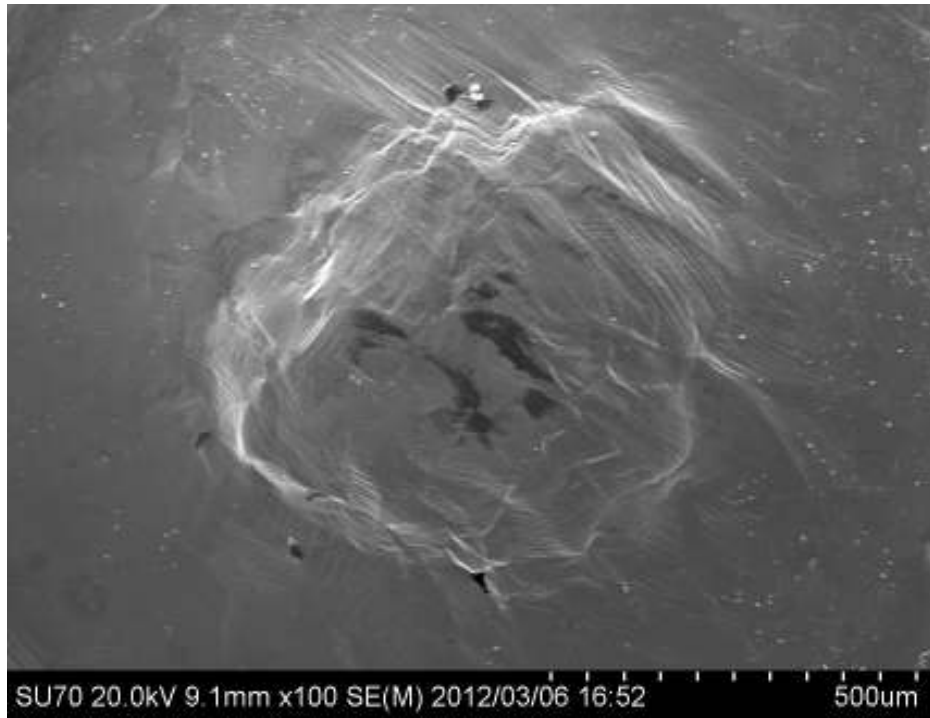


図 29 水素未添加材鏡面仕上げ材 10 時間試験後の試験片表面観察結果



図 30 水素添加材鏡面仕上げ材 10 時間試験後の試験片表面観察結果

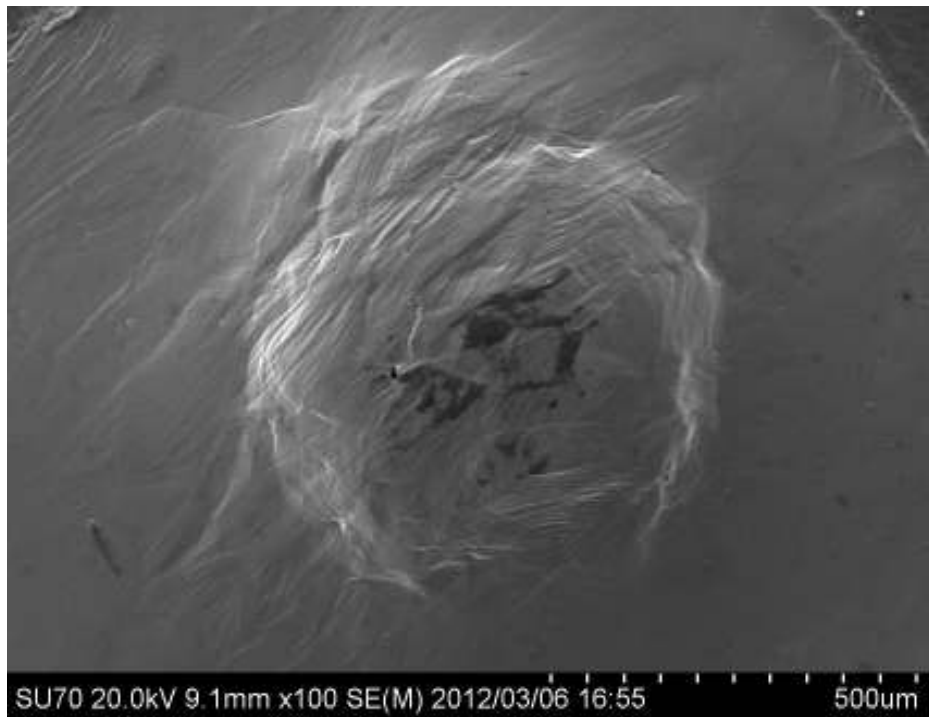


図 31 水素未添加材鏡面仕上げ材 30 時間試験後の試験片表面観察結果

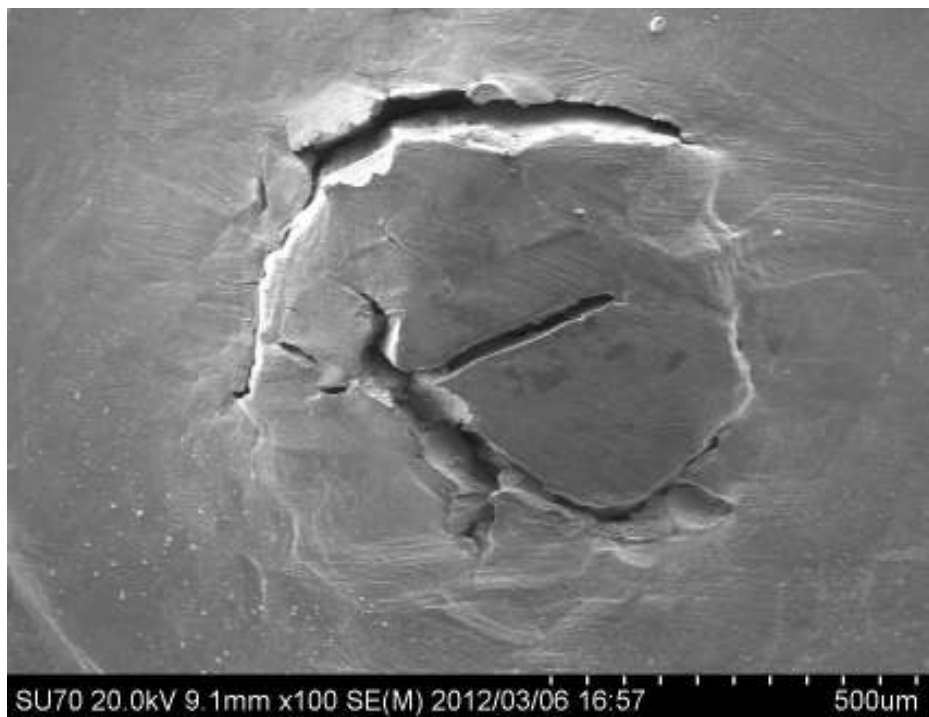


図 32 水素添加材鏡面仕上げ材 30 時間試験後の試験片表面観察結果

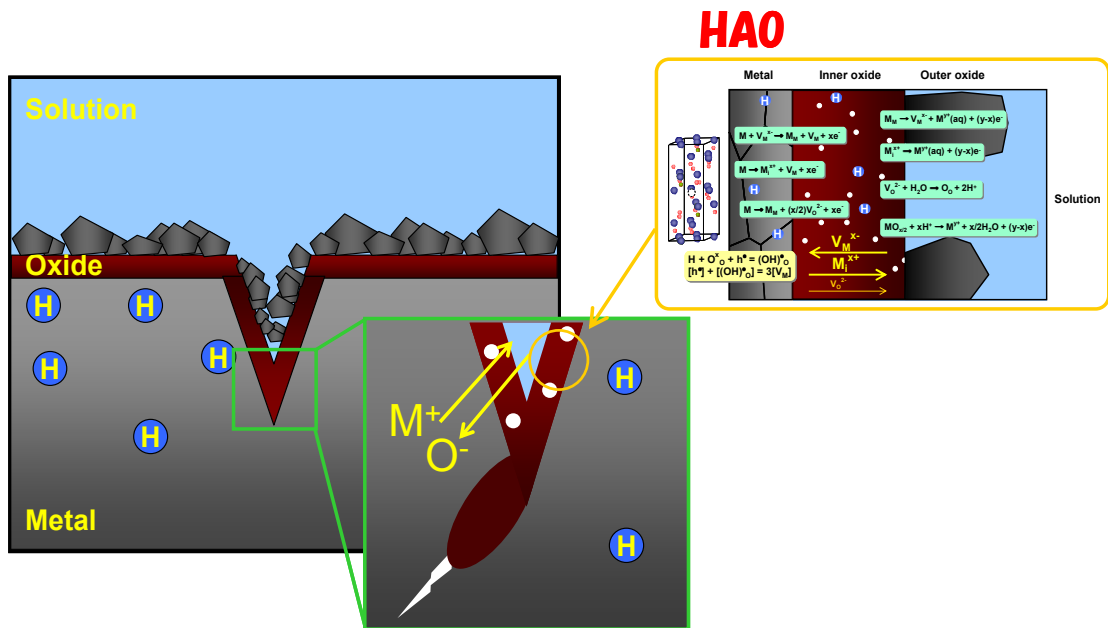


図 33 水素添加材における SCC 発生モデル図

溶出や酸素の拡散が助長され割れ発生に到ったものと考えられた。

6.4 結言

本章では、水素添加および冷間圧延したオーステナイト系ステンレス鋼を対象に BWR 模擬環境中にて SP 試験を行い、SCC 発生状況に及ぼす鋼中水素の影響について調査した。

- (1) 水素添加材においてのみ巨視的な割れが発生していた。非腐食環境では割れが発生しないことから、応力腐食割れであることがわかった。
- (2) 水素添加材における割れ発生は、HAO により金属イオンの溶出や酸素の拡散が促進されたためと考えられた。
- (3) 割れの進展経路は発生初期においては粒内応力腐食割れであり、進展後は粒界応力腐食割れとなっていた。

参考文献

- [1] T. Misawa, T. Ohtsuka, M. Seo and M. Saito: *Journal of Nuclear Materials*, 179–181(1991), 611-614.
- [2] T. Misawa, Y. Hamaguchi and M. Saito: *Journal of Nuclear Materials*, 155–157(1988), 749-753.
- [3] J. Isselin, S. C. Wang, S. Komazaki and T. Shoji: *Key Engineering Materials*, 297-300(2005), 980-985.
- [4] J. Isselin, A. Kai, K. Sakaguchi and T. Shoji: *Metallurgical and Materials Transactions A*, 39A(2008), 1099-1108.
- [5] J. Isselin and T. Shoji: *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, Accepted Manuscript (2012), doi: 10.1016/j.ijpvp.2012.02.004
- [6] H-S. Yu, E-G. Na and S-H. Chung: *Fatigue Fract. Engng. Mater. Struct.*, 22(1999), 889–896.
- [7] M. Yamamoto: *Met. Technol. (Jpn.)*, **73**(2003), 731-734.
- [8] S. Suzuki, K. Takamori, K. Kumagai, S. Ooki, T. Fukuda, H. Yamashita and T. Futami: *Journal of High Pressure Institute of Japan*, 42(2004), 188-198.
- [9] J. Kuniya, S. Kasahara, H. Anzai and H. Fujimori: *Zairyo-to-Kankyo* **56**(2007), 22-28.
- [10] T. Hsu, R. Tanaka and K. Nagasaki: *Tetsu to hagane*, 56(1970), 784-795.
- [11] H. Hagi and T. Yanagawa: *Memoirs of the Fukui Institute of Technology*, 38(2008), 99-106.
- [12] T. Shoji: *Met. Technol. (Jpn.)* **73**(2003), 724-726.
- [13] S. Wang, T. Shoji and N. Kawaguchi: *Corrosion* **61**(2005), 137-144.
- [14] S. Wang, Y. Takeda, K. Sakaguchi and T. Shoji: *J. Nuclear Sci.*

Tech. 42(2005), 670-672.

- [15] S. Wang, Y. Takeda, K. Sakaguchi and T. Shoji: Proceedings of the 12th international conference on environmental degradation of materials in nuclear power system-water reactors- (2005)
- [16] 庄子哲雄: JNES 規格基準部セミナー 応力腐食割れき裂進展評価と検出技術, SCC き裂進展メカニズムと進展性予測 (2005)
- [17] T. Shoji: Research Activities of Stress Corrosion Cracking Session, ISaG2008 (The University of Tokyo, Tokyo, 2008)

第 7 章 総括

本論文は、鋼中に水素添加した低炭素オーステナイト系ステンレス鋼の沸騰水型原子炉（BWR）模擬環境中にて形成される酸化皮膜性状および SCC き裂発生挙動に及ぼす水素の影響について検討したもので、7 章より構成されている。本研究により得られた知見を各章ごとにまとめ以下に示す。

第 1 章は緒言であり、BWR の構造や SCC による損傷事例、SCC 研究の必要性についてまとめている。第 2 章では、近年報告されている SCC のメカニズムや水素による加速酸化に関する過去の知見についてまとめ、本研究の目的について述べている。

第 3 章では、高温高压水中での酸化挙動への水素の影響を解明するための予備検討として、低炭素オーステナイト系ステンレス鋼の大気中にて形成される酸化皮膜性状に及ぼす鋼中水素の影響について検討している。第 3 章で得られた知見を以下にまとめる。

- (1) 陰極電解後の水素昇温脱離分析により、2 つの明瞭なピークを有する水素放出スペクトルが計測され、本陰極電解法によって鋼中へ水素を添加できていることを確認した。
- (2) 水素を 35 mass ppm 添加すると、 Fe_2O_3 に加え Fe_3O_4 や FeCr_2O_4 などのスピネル系酸化物が比較的厚く形成され、鋼中水素によって酸化が加速されることが明らかとなった。しかし、水素吸蔵量が 24 mass ppm の水素チャージ材では酸化は加速されず、スピネル系酸化物は形成されなかった。
- (3) 水素による加速酸化が生じていない試料における内層酸化皮膜中の Cr 濃度が 30~35%程度であるのに対して、加速酸化が観察された試料では 20%程度となっており、水素添加により内層皮膜中の Cr 濃度が減少した。

第 4 章では、高温高压水中にて形成される酸化皮膜性状への水素の影響について SEM やラマン分光分析を用いて調査している。第 4 章で得られた知見を以下にまとめる。

- (1) BWR 模擬環境中においても、鋼中水素により外層に形成される酸化物サイズが増加し、酸化が加速される。このような水素添加による加速酸化を水素誘起加速酸化 (Hydrogen Accelerated Oxidation: HAO) と命名した。
- (2) 各試料の酸化物粒子サイズの変化から対数則における酸化速度定数を求めると、水素未添加材では 29 nm/h、23massppm 水素添加材では 80 nm/h、35massppm 水素添加材では 123 nm/h となった。
- (3) 外層酸化皮膜は、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 が主となる。

第 5 章では、HAO のメカニズムについて検討するため、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ている。第 5 章で得られた知見を以下にまとめる。

- (1) 水素添加により内層酸化皮膜中空孔濃度が $1.13 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ から $1.73 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ へと 1.5 倍程度増加する。
- (2) 内層酸化皮膜中の空孔濃度から $k=2DNF\varepsilon\Omega/RT$ より求めた酸化速度定数は実験結果とほぼ一致した。
- (3) 水素誘起加速酸化の要因として内層酸化皮膜中での Cr 濃度減少と空孔形成が重畳したため引き起こされた現象であることが明らかとなった。

第 6 章では、HAO の SCC 発生状況への影響について検討するため、BWR 模擬環境中にて水素添加した冷間圧延材に対しスモールパンチ試験を実施した。第 6 章で得られた知見を以下にまとめる。

- (1) 水素添加材においてのみ巨視的な割れが発生していた。非腐食環境では割れが発生しないことから、応力腐食割れであることがわかった。
- (2) 水素添加材における割れ発生は、HAO により金属イオンの溶出や酸素の拡散が促進されたためと考えられた。
- (3) 割れの進展経路は発生初期においては粒内応力腐食割れであり、進展後は粒界応力腐食割れとなっていた。

以上、本論文は、低炭素オーステナイト系ステンレス鋼が BWR 環境中において鋼中水素により加速酸化されることを初めて見出し、得られた実験結果や過去の知見に基づきそのメカニズムに関する新たなモデルを示している。更には鋼中水素が SCC き裂発生に大きく影響することも明らかにし、本研究成果は原子力発電プラントの健全性評価の高精度化に大きく貢献するものと考えられる。

謝辞

本研究の遂行にあたり、終始懇切丁寧なご指導、ご鞭撻をいただきました鹿児島大学大学院理工学研究科機械工学専攻 駒崎 慎一教授に心より御礼申し上げます。

本論文作成にあたり、有益なご助言、ご指導を賜りました鹿児島大学大学院理工学研究科機械工学専攻 皮籠石 紀雄教授ならびに徳永 辰也准教授に深く感謝の意を表します。

また研究の遂行にあたり、東北大学大学院工学研究科機械システムデザイン工学専攻、エネルギー安全科学国際研究センター 庄子 哲雄教授、エネルギー安全科学国際研究センター電力エネルギー未来技術（東北電力）寄附研究部門 竹田 陽一助教には多くのご指導、ご助言をいただきました。ここに深く感謝申し上げます。

また、研究のみならず、励まし、助けていただいた鹿児島大学材料評価実験室ならびに室蘭工業大学材料強度学研究室の職員、学生の皆様に厚く御礼申し上げます。

本研究は、原子力安全保安院の高経年化対策強化基盤整備事業（経年劣化事象の解明等）の一環として行われたものであり、関係各位には機会あるごと様々なご助言をいただき大変お世話になりました。さらには本研究で用いた供試材も提供していただきました。ここに深く感謝申し上げます。

東北大学大学院工学研究科附属エネルギー安全科学国際研究センター 呂 戦鵬准教授、同センター 坂口 和彦研究員ならびに東北大学大学院工学研究科量子エネルギー工学専攻 阿部 博志助教には東北大学での実験に際し、懇切丁寧に御指導いただき、本研究を進める上で非常に重要な情報が得られました。心より感謝の意を表します。

本研究の一部を修論および卒論として協力してくださった室蘭工業大学材料強度学研究室 細川 将之君（現：株式会社 IHI）、杉村 孝則君に御礼申し上げます。4 年配属時から今日まで、公私ともにお世話になり、研究の進め方や心構えなど親身になりご相談に乗っていただいた日本原子力研究開発機構 中田 隼矢氏に心より深く感謝申し上げます。

鹿児島大学大学院博士後期課程に転入学するに際し、多くのご助言、ご協力いただきました室蘭工業大学大学院機械創造工学系専攻

幸野 豊教授、鹿児島大学大学院理工学研究科機械工学専攻 近藤
英二教授に厚く御礼申し上げます。

最後に、いつも心の支えとなってくれた両親にこの場を借りて感
謝の意を表します。

平成 24 年 2 月 14 日

中島 基樹