

学位論文の要旨

氏名	中島 基樹
学位論文題目	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

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。近年では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。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。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。このような背景から、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。

そこで本研究では、第3章にて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X線光電子分光分析や電気化学インピーダンス測定結果から考察した。第6章では、水素による加速酸化の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未添加材および水素添加材に対し、スモールパンチ試験を実施した。

第3章では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。供試材はBWRのシュラウドや再循環系配管で用いられている低炭素オーステナイト系ステンレス鋼のSUSF316Lである。本試料に対し、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。酸化試験は300℃にて10時間実施した。その結果、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。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。

大気中酸化試験によって得られた知見を基に、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た。供試材としてオーステナイト系ステンレス鋼SUS F 316Lを用いた。試験片形状を10×10×0.5t 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。鋼中への水素添加は陰極電解チャージ法によって行った。その後、温度288℃、圧力9 MPa、溶存酸素量2 ppm、電気伝導度0.06 $\mu S/cm$ 以下、流量0.5 l/h以下に制御したBWR模擬環境中で、酸化試験を実施した。酸化試験時間は12時間、100時間、166時間、332時間、887時間とした。その結果、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、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 $NiFe_2O_4$ が主となることが明らかとなった。このような低炭素オーステナイト系ステンレス鋼のBWR環境中における水素による加速酸化というのは、本研究において初めて明らかとなった。そこで、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。

別記様式第3号-2

第5章では、水素による加速酸化のメカニズムについて電気化学インピーダンス測定結果などから考察した。インピーダンス測定は水素未添加材と120時間水素添加した試料に対し、ホウ酸緩衝溶液(0.05M H₃BO₃+0.075M Na₂B₄O₇)中で電位を-0.2~1.1V、20mV/stepにて実施した。溶液の温度は60℃に保持し、周波数は1kHzとした。電気化学インピーダンス測定により不働態皮膜中の空孔濃度を測定した結果、水素添加により酸化皮膜中の空孔濃度が1.5倍程度増加することが明らかとなった。さらにXPSやTEM-EDSを用いて水素添加に伴う内層中Cr濃度の変化について調査した結果、いずれの結果においても水素が鋼中に存在することにより内層中のCr濃度が減少していた。以上の結果より、本研究で見られたHAOは、水素添加により増加した空孔を介して金属イオンの外方拡散が促進されると共に、内層中のCr濃度が減少したことにより内層の拡散障壁としての機能が低下するため、透過金属イオン量が増加したためであると結論づけられた。

第6章ではBWR模擬環境中にて水素未添加材および水素添加材に対し、スモールパンチ試験を実施し、水素による加速酸化のSCC発生状況への影響について検討した。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。本鋼に対し、割れ感受性増加を目的として圧延率50%の冷間圧延を施した。SP試験片はTEMディスク形状(φ3×0.25¹mm)とし、試験片表面は切削ままとした。その後、陰極電解法にて鋼中に水素を添加した後、BWR模擬環境中にて、荷重250NでSP試験を実施した。試験時間は10時間、30時間、100時間とした。試験後、試験片表面を観察した結果、水素添加していない試料ではき裂が発生していないものの、水素添加した試料では試験片上に大きなき裂が発生していた。非腐食性環境すなわち室温大気中にて試験した結果、水素添加材において割れが認められなかったことから、高温高圧水中における割れ発生は応力腐食割れによるものと考えられた。割れが発生した試験片の断面にてOM観察ならびにSEM観察を実施した結果、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明らかとなった。水素添加材においてのみき裂が発生していたことから、水素添加材ではHAOにより酸化皮膜の破壊・修復プロセスが加速されたため割れ発生が加速されたものと考えられた。

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明らかにするため、大気中ならびに高温高圧水中にて水素添加したSUSF316Lに対し酸化試験を実施した。その結果、鋼中の水素は大気酸化のみならずBWR模擬環境中においても酸化を加速することを見出した(水素誘起加速酸化:HAO)。このようなHAOは内層酸化皮膜中の空孔形成とCr濃度の低下が重畳し、金属イオンの外方拡散が促進されるためであることが明らかとなった。さらにスモールパンチ試験の結果、水素添加材において割れ発生していたことから、HAOが割れ発生に影響する可能性があることが示唆された。

論文審査の要旨

報告番号	理工研 第361号	氏名	中島 基樹
審査委員	主査	駒崎 慎一	
	副査	皮籠石 紀雄	徳永 辰也
<p>学位論文題目 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 (Influence of Hydrogen-Charging on Oxidation of Low Carbon Austenitic Stainless Steel in Simulated BWR Environment)</p> <p>審査要旨</p> <p>提出された学位論文及び論文目録等を基に学位論文審査を実施した。本論文は、鋼中に水素を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。</p> <p>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。</p> <p>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。</p> <p>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。そして、低炭素オーステナイト系ステンレス鋼は水素添加により大気中において加速酸化されることを明らかにしている。</p> <p>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TEM、ラマン分光分析を用いて調査し、高温高压水中において水素添加量増加に伴い酸化速度定数が増加し、内層酸化皮膜中のCr濃度が減少することをはじめ明らかにしている。このような水素による加速酸化を“水素誘起加速酸化（HAO, Hydrogen Accelerated Oxidation）”と命名した。</p> <p>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。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するとともに、内層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している。このような空孔濃度増加と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すのが、HAOの原因であると結論づけられた。</p> <p>第6章では、SCC初期き裂発生に及ぼすHAO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モールパンチ試験を実施した。その結果、局所酸化している領域においてSCCが発生しているのが観察され、HAOがSCC初期き裂発生メカニズムの中で重要な役割を果たしていることが示唆された。</p> <p>第7章では、各章を総括した。</p> <p>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構築している。さらには、鋼中水素がSCC初期き裂発生に大きく影響することも明らかにしており、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。よって、審査委員会は博士（工学）の学位論文として合格と判定とする。</p>			

最終試験結果の要旨

報告番号	理工研 第361号	氏名	中島 基樹
審査委員	主査	駒崎 慎一	
	副査	皮籠石 紀雄	徳永 辰也

平成24年2月16日(木)10時30分より、3名の審査委員を含む17名の聴講者の前で論文の公聴会を実施した。学位申請者による学位論文の発表を45分間程度行った後、論文の内容に関する質疑応答が20分間程度行われ、おおむね的確な回答が得られた。主な質疑内容を以下に記す。

質問1：応力腐食割れの進展には溶解と脆化のどちらが関与しているのか？

回答1：破面観察を行っていないため詳細については不明であるが、粒界近傍のアノード溶解により進展していると考えられる。

質問2：なぜ酸化物中に水素が添加されると空孔が形成されるのか？

回答2：水素と酸素が結合した水酸化物イオンが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、空孔が金属原子位置に形成される。

質問3：酸化速度式を導出する過程で金属イオンの溶解が全体の系を律速するとしているのに対し、内層酸化皮膜中の流束が関係しているのはなぜか？本来であれば、内層酸化皮膜/溶液界面における流束を用いるべきではないのか？

回答3：ご指摘のような可能性をも考慮し、今後、内層酸化皮膜/溶液界面における流束に基づいたHAOモデルも併せて検討してみたい。

質問4：応力の負荷により外層酸化物の種類が Fe_3O_4 から $NiFe_2O_4$ になっているが、これは $NiFe_2O_4$ というより安定した物質への移行が加速されただけではないのか？

回答4：今回の試験範囲では溶体化処理材において $NiFe_2O_4$ へのシフトは見られなかったが長時間にわたって試験することで変化する可能性はあると考える。

質問5：水素が添加されると内層皮膜中のCr濃度が減少する理由はなにか？

回答5：過去にKimらはBWRのような高溶存酸素環境下ではCrの環境中への溶解が促進されることを報告しており、水素添加に伴い発生する格子間金属イオンの中でもCrが優先的に溶解したためと考えている。

質問6：電気的中性条件を満たす必要があるなら格子間金属イオンは存在しないのではないのか？

回答6：ご指摘のように、格子間金属イオンがあると電気的中性が保てなくなる可能性も考えられるため、格子間以外の他のサイトを想定した場合のモデル化についても検討を加えてみたい。

質問7：SCCの発生限界の条件は何か？

回答7：SCC発生には酸化局在化が重要であると考えられるが、現時点では酸化局在化の原因、条件が明らかとなっていないため、発生限界の条件については不明である。今後の課題として、まずは酸化局在化の原因について明らかにする必要がある。

質問8：き裂の発生と進展の時間を比較すると進展に要する時間は短いのか？

回答8：き裂発生までに長時間を要し、き裂進展は短時間で進行する。

以上の結果、3名の審査委員は申請者が大学院博士後期課程修了者として十分な学力と見識を有するものとして認め、博士(工学)の学位を与えるに足りる資格を有すると判定した。