

女川原子力発電所で発見された SCC 破面上の酸化皮膜評価

Evaluation of Oxide Film on the Surface of SCC at Onagawa Nuclear Power Plant

東北電力(株)	田附 匡	Tadashi TATSUKI
東北電力(株)	小山 健	Ken OYAMA
東北電力(株)	遠藤 利浩	Toshihiro ENDO
東北大学	甲斐 彰	Akira KAI
東北大学	庄子 哲雄	Tetsuo SHOJI

Characterization of oxide film on the SCC fracture surface was examined by using TEM and Micro Raman Spectroscopy. The SCC sample cut from cracked component of the Onagawa Nuclear Power Plant was compared to CT-type laboratory samples. The α -Fe₂O₃ distribution in the outer layer of the oxide film was the most characteristic of crack growth rate. The enrichment of Cr was observed at crack tip and inner layer of all SCC samples with TEM.

Keywords: Stress Corrosion Cracking, Surface Film, Stainless Steel, TEM, Raman Spectroscopy

1. 緒言

国内 BWR において低炭素ステンレス鋼の応力腐食割れ (SCC) が顕在化して以降、これまでに増して機構解明などに関する研究報告が多数行われている。筆者らも、女川原子力発電所 1 号機において発見されたシュラウドおよび PLR 配管の SCC 部の破面上に生成した酸化皮膜に対するラマン分光等を用いた調査により、き裂内の化合物分布と進展挙動の関連性について報告してきた[1]~[3]。CT 試験片を用いた実験室におけるラボ試験結果と比較することにより、き裂内の酸化物の種類と分布は実機とラボとにおいて類似性が多く認められ、CT 試験片を用いたラボ試験片による評価が実機挙動を十分模擬していることを確認した。PLR 配管における調査では、SCC は深さ方向より周方向へ優先的に進展している傾向が認められた。シュラウドにおける SCC は深さ方向への進展傾向が確認されたが周方向への進展に関する知見は得られていない。進展性は α -Fe₂O₃ (ヘマタイト) の分布との関連性が高く、進展速度が大きいほどき裂先端に α -Fe₂O₃ が確認されない領域が広い傾向が認められている。 α -Fe₂O₃ は高酸素濃度下で安定な化合物であることから、進展するき裂先端には炉水と比較し酸素濃度が低下した水

環境が形成されていることになる。進展性き裂、すなわちき裂進展速度がある程度大きなき裂については、き裂先端は鋭く、鈍化しないことは破壊力学的な解析より確認されており、炉水によるき裂内水環境の希釈が少ないため、 α -Fe₂O₃ が生成しない領域が広いと推定される。

本研究では、これまで得られた知見の確認・適用拡大を目的に、実機シュラウドおよびラボ試験片の破面上酸化皮膜に対し、ラマン分光や TEM 等を用いた分析を実施した。

2. SCC 破面上の酸化皮膜評価

2.1 試料および評価法について

本研究で使用したサンプルの化学組成を Table 1 に、ラボ試験の試験条件を Table 2 に示した。実機サンプルは定格負荷相当年数 14.55 年の SUS304L 製シュラウドに発生した SCC 部より採取した。採取時における同部位における UT による最大深さは 17mm と測定されており、試験片は比較的浅い深さ 5mm 程度の部位より採取している。Table 2 に示した試料 No.1~No.5 の試験条件としては、1TCT を用い大気中疲労予き裂を導入後、溶存酸素量 20ppm のオートクレーブ中で 2 段階の疲労予き裂を導入した後、定荷重で 250~2327h 保持した。定荷重中は定期的な抜重は実施していない。試料 No.6 は停止き裂における酸化皮膜挙動の調査を

連絡先: 田附 匡、〒981-0952 仙台市青葉区中山 7-2-1、東北電力(株)研究開発センター、電話: 022-278-0356、e-mail:w930043@tohoku-epco.co.jp

目的とした試料で、高温水中で疲労き裂を進展させた後、荷重を1/4程度まで低下させて1463h保持した。

評価としては、破面観察にはSEMを用い、酸化皮膜分析には、TEM, TEM-EDX, EPMA, SEM-EDX, およびラマン分光を使用した。TEMは皮膜の断面方向から観察を実施し、SEMとラマン分光は破面表面から分析を行っている。分析位置についてはき裂先端部からの距離をパラメータとして整理した。

Table 1 本研究で用いた試料の化学成分

	鋼種	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	N
実機シュラウド	SUS304L	0.01	0.49	0.9	0.028	0.007	10.05	18.32	-
ラボサンプル	SUS304L	0.01	0.51	1.27	0.038	0.02	9.49	18.29	0.04
	SUS304	0.05	0.45	0.85	0.026	0.001	8.21	18.16	-

Table 2 進展試験条件・結果

試料 No.	鋼種	腐蝕化条件	SCC試験条件(時間, 最大K値)			試験結果	進展速度算出法 ^{*1}
			三角波 0.01Hz R=0.5	三角波 0.001Hz R=0.5	定荷重		
1	304L	620°C/24h	100h 約28MPam ^{0.5}	100h 約28MPam ^{0.5}	1000h 28.5MPam ^{0.5}	4.3x10 ⁻⁸	A
2	304L	620°C/24h	100h 約20MPam ^{0.5}	100h 約20MPam ^{0.5}	1000h 20.8MPam ^{0.5}	1.4x10 ⁻⁸	A
3	304L	なし	100h 約27MPam ^{0.5}	100h 約27MPam ^{0.5}	2327h 27.7MPam ^{0.5}	9.7x10 ⁻⁹	B
4	304L	なし	100h 約27MPam ^{0.5}	100h 約27MPam ^{0.5}	250h 27.6MPam ^{0.5}	1.5x10 ⁻⁸	B
5	304	620°C/24h	25h 約34MPam ^{0.5}	25h 約34MPam ^{0.5}	259h 34.5MPam ^{0.5}	2.5x10 ⁻⁷	B
6	304L	なし	100h 約27MPam ^{0.5}	100h 約27MPam ^{0.5}	1463h 7.5MPam ^{0.5}	SCC破面認められず	

*1 進展速度算出法について

A: 直流電位差法の試験後半部の傾きより算出
B: SCC面積を用いた全定荷重時間の平均速度

2.2 結果

SCC進展速度の試験結果をTable 2内に示した。進展速度算出法としては、表中に示したように2種の手法を併用している。試料No.1~5においてはそれぞれの定荷重保持時間で深さ50~数百μm程度の明瞭なIGSCC破面が観察されている。定荷重保持時の荷重を7.5MPam^{0.5}とした試料No.6ではIGSCC破面が全く観察されなかった。

試料No.3におけるTEM観察結果をFig.1に示した。試料はき裂先端から3mm位置の空气中予き裂部よりFIB加工により採取した。Fig.1(c)に示したTEM試料採取後のSEM写真のようにサンプリングは5μm前後の粒状酸化物が析出している破面側より実施している。Fig.1(a)には断面のTEM写真を、(b)には各分析点において回折像より決定した構造とEDXによるFe, Cr, Niの濃度比を示した。Fig.1(a)(b)より酸化皮膜の厚さは数μmであり、点6の母材部の元素濃度は

Table 1の成分値と大きくは異なることが確認される。皮膜厚さが数μm程度であったことから、Fig.1(c)で見られる粒径5μm程度の酸化物は観察範囲には含まれておらず、Fig.1(a)では‘下地’のみを観察していると推定される。皮膜内では5箇所に対して分析を実施したが、母材直上の点5では高いCr濃度が検出され、点1~4ではほぼFeのみが分析されている。回折像より決定したこれらの構造は点4だけが立方晶(Cubic)で他の4箇所は六方晶(Hexagonal)であった。ステンレス鋼に生成する皮膜に含まれる酸化物として、立方晶は、α-Fe₂O₃とCr₂O₃が、六方晶はFe₃O₄, NiFe₂O₄等のスピネル型化合物がある。EDXと回折像の結果を合わせて生成している化合物を推定した模式図をFig.1(d)に示した。点1~3はα-Fe₂O₃, 点4はFe₃O₄と同定され、点5は(Fe, Cr, Ni)₂O₃と表記できる。これらの化合物の積層順は皮膜内の電位勾配を反映したものととして解釈できる。点5はFig.1(a)の母材直上数百nmの灰色の帯状部内に観察されることから、この領域においてCrが濃化した皮膜が生成していると推定される。点4でFe₃O₄と同定された箇所は、同じ結晶構造・元素濃度を有するγ-Fe₂O₃の可能性も含ま

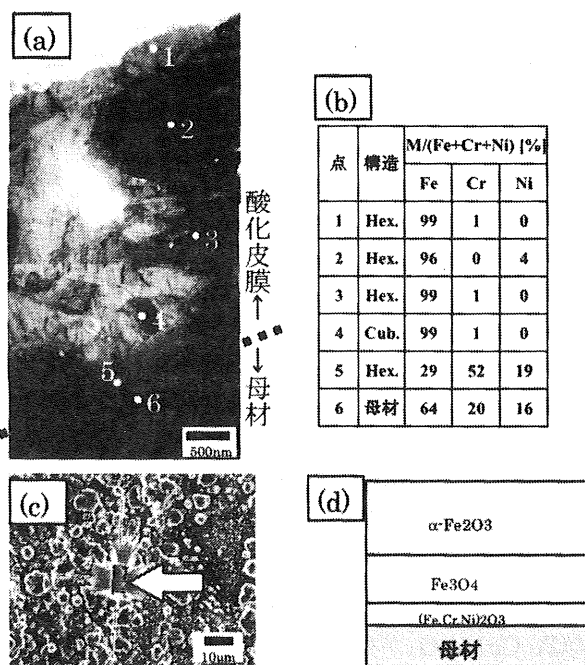


Fig.1 試料 No.3 き裂先端から3mm位置の酸化皮膜の断面TEM分析結果、(a)観察写真、(b)回折およびEDX分析結果、(c)サンプリング個所のSEM写真、(d)模式図

れているが TEM 観察結果からは判別不可能である。同試料においてき裂先端から 2~5mm 離れた位置において 1mm ピッチで TEM 観察を実施したが、結果はほぼ類似していた。他の分析点における違いとしては、2mm, 4mm および 5mm 位置では Ni を含んだスピネル化合物が、4mm と 5mm 位置では Cr を 10~20% 含んだスピネル化合物が確認されていることが挙げられる。2~5mm 位置において TEM 観察結果からは先端からの距離に依存した化合物の分布や元素濃度分布の傾向は把握できなかった。よって Fig.1 の 3mm 位置ではスピネル化合物として Fe_3O_4 のみが検出されているが、全体的に $NiFe_2O_4$ や $FeCr_2O_4$ も混在していると推定される。Fig.1(d)の模式図も 3mm 位置の結果を表したものであり、先端から 2mm 以上はなれた皮膜全体では中間層として $(Fe,Cr,Ni)_3O_4$ と表記されるスピネル化合物が形成していた。

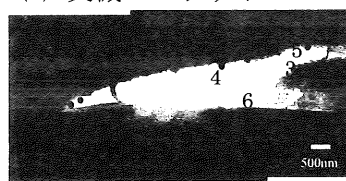
Fig.2 には実機シュラウドおよびラボ試験片のき裂先端部を TEM 観察した結果を示した。サンプリング方法としては、実機シュラウドでは、破面の開口加工を施さず断面を鏡面研磨した断面観察試料から試料採取を行っている。このため観察部位は主き裂先端部ではない可能性もあるが、採取はき裂の最深部近傍から行っているため、進展停止後長時間が経過した「枝状き裂」である可能性は低いと考えられる。ラボサンプルのサンプリング方法は Fig.1 同様に破面表面側から FIB 加工を実施しており、IGSCC が確認された「進展性き裂」である試料 No.3 は、SCC 破面上からの観察試料採取を、SCC の進展が認められなかった「非進展性き裂」の試料 No.6 は疲労破面上から観察試料を採取している。疲労破面では母材表面に転位が多数導入されていることから、母材側の金属元素の拡散挙動の変化が皮膜性状へ影響を及ぼす可能性があることが予測されるが、本研究ではこの影響は無視して考察した。

Fig.2(a)では 5 個所の皮膜部の測定を実施しているが、全ての個所で立方晶が確認されており、元素濃度は母材濃度とほぼ同等の値が得られている。このことからき裂先端部では Fe, Cr, Ni が混合したスピネル型の $(Fe,Cr,Ni)_3O_4$ が生成していると同定される。これに対し Fig.2(b)の進展性き裂のラボサンプルでは、先端から 100 μ m 以内の 2 個所の観察結果を示しているが、立方晶と六方晶の両者が確認されており、元素濃度は全ての部位で母材より Cr 濃度が増加している。このことから生成化合物は $(Fe,Cr,Ni)_3O_4$ と

$(Fe,Cr,Ni)_2O_3$ と同定される。試料 No.3 以外の進展性試料 (No.1,2,4,5) 全てのき裂先端部において母材以上の Cr の濃化が確認されており、構造も No.1,2 の 2 試料では立方晶と六方晶の両者が確認されている。しかし、試料 No.1~5 の試験条件の違い (荷重値, 試験時間, 鋼種, 進展速度) に依存した皮膜性状の違いは認められていない。これらのラボサンプルと比較すると、シュラウド先端部は、六方晶が観察されない、Cr 量が若干低いなどの違いがあるが、前述したように採取方向が異なり、また観察試料も 1 試料しか採取していないため、明確な違いを見出すには至っていない。

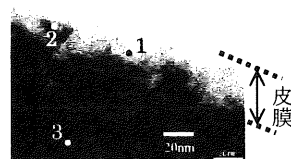
Fig.2(c)の「非進展性き裂」では皮膜部から 2 個所の分析を実施しているが、1 個所は立方晶が観察されたが、もう 1 個所は結晶構造の同定ができなかった。また元素濃度結果が、シュラウド材や進展性ラボサンプルと大きくことになっており、2 個所ともほぼ Fe しか検

(a) 実機シュラウド

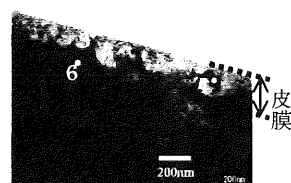


点	構造	M/(Fe+Cr+Ni) [%]		
		Fe	Cr	Ni
1	Cub.	68	20	11
2	Cub.	67	26	7
3	Cub.	81	16	3
4	Cub.	67	26	8
5	Cub.	72	22	5
6	母材	74	22	4

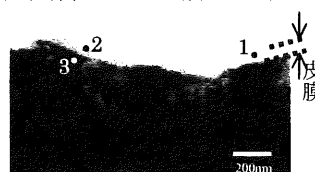
(b) 試料 No.3 (進展性ラボサンプル)



点	構造	M/(Fe+Cr+Ni) [%]		
		Fe	Cr	Ni
1	Hex.	56	31	13
2	Hex.	52	36	12
3	母材	69	19	12
4	Cub.	29	48	23
5	Cub.	42	52	6
6	母材	69	20	11



(c) 試料 No.6 (非進展性ラボサンプル)



点	構造	M/(Fe+Cr+Ni) [%]		
		Fe	Cr	Ni
1	Cub.	98	2	0
2	?	88	8	4
3	母材	69	19	12

Fig.2 き裂先端部における TEM 分析結果

出されていない。この部位の化合物は Fe_3O_4 が主体と推定される。

ラボサンプル間の比較により、き裂先端部に生成した酸化物の結晶構造では進展性の有無による違いは観察されていないが、元素濃度に特徴的な変化が確認されている。進展性の先端には母材以上に Cr の濃化傾向が顕著に見られて、非進展性の先端では Fe 以外の元素はほとんど観察されていない。この傾向をシュラウドに照合すると、今回観察したシュラウド部は母材以上の Cr 濃度は認められていないが、Fe 以外の Cr, Ni が確認されていることから進展性のある部位であると推定される。

Fig.3 にラマン分光分析装置を用いて、実機シュラウド、進展性き裂(試料 No.3,4,5)および非進展性き裂(試料 No.6)のラボサンプルを分析した結果を示した。分析は試料の破面より実施し、各図の最上部にき裂先端における結果を示し、下方に開口側方向の結果を示した。全試料において $200\sim 400\text{cm}^{-1}$ 付近に 3 本のメインピークが存在する $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ と $600\sim 700\text{cm}^{-1}$ 付近にメインピークが存在するスピネル化合物が観察される。スピネル化合物 (Fe_3O_4 , NiFe_2O_4 , FeCr_2O_4) のピーク位置は非常に近接しており判別が容易ではないことから本研究では区別は行わなかった。実機シュラウドおよびラボサンプルにおいて生成している化合物の種類および分布が類似していることから、CT 試験片を用いた SCC の評価は実機のき裂内環境を十分模擬できていることが確認できる。

Fig.3(b)と(d)に示した試料 No.3 と試料 No.5 は、Table 2 に示した様に荷重条件はほぼ同様であるが鋼種が SUS304L と SUS304 と異なることから前者は比

較的遅めの進展速度($9.7\times 10^{-9}\text{mm/s}$)で、後者は速めの進展速度($2.5\times 10^{-7}\text{mm/s}$)を有するものである。両者の破面に生成した皮膜中の化合物を比較すると、(b)の進展の遅いき裂ではき裂先端から 1.5mm 以上離れた位置で明瞭な $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が検出されるのに対し、(d)の速いき裂では先端から 3.0~5.0mm 離れた位置においても $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が観察されていない。このような進展速度と化合物分布の関係を(a)の実機き裂に照合すると、実機き裂では 4.5mm 以上離れた位置から明瞭な $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が見られることから、この試料を採取した実機シュラウドき裂部位は進展性が高い位置であったと推定される。

皮膜中の化合物に影響を及ぼす因子としては、水質、時間、温度が主要因であるが、上述した(b)と(d)は定荷重保持時間が、2327h と 259h と 10 倍程度異なっていることから、進展速度の影響に加え、高温水に晒された時間の影響も重畳されてしまう。そこで試験時間の影響調査を目的に、(b)と同様な荷重条件で、定荷重保持を 250 h で中断したのが(c)に示した試料 No.4 である。この試料 No.4 においても、明瞭な $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ はき裂先端に比較的近い 2.0mm 位置から観察され始めることから、試験時間の影響は小さく進展速度との相関関係が強い傾向が確認される。

Fig.3(e)に示した試料 No.6 は荷重が極端に低いため SCC 破面が見られていない非進展性のき裂であるが、他の結果とは異なる様子が観察されている。これまで得られた傾向から、非進展性のき裂では $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が開口側からき裂先端付近まで広範囲に分布していることが予測されたが、明瞭な $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ は 3.0mm 位置およびき裂外部の機械加工スリット部でのみしか観察されな

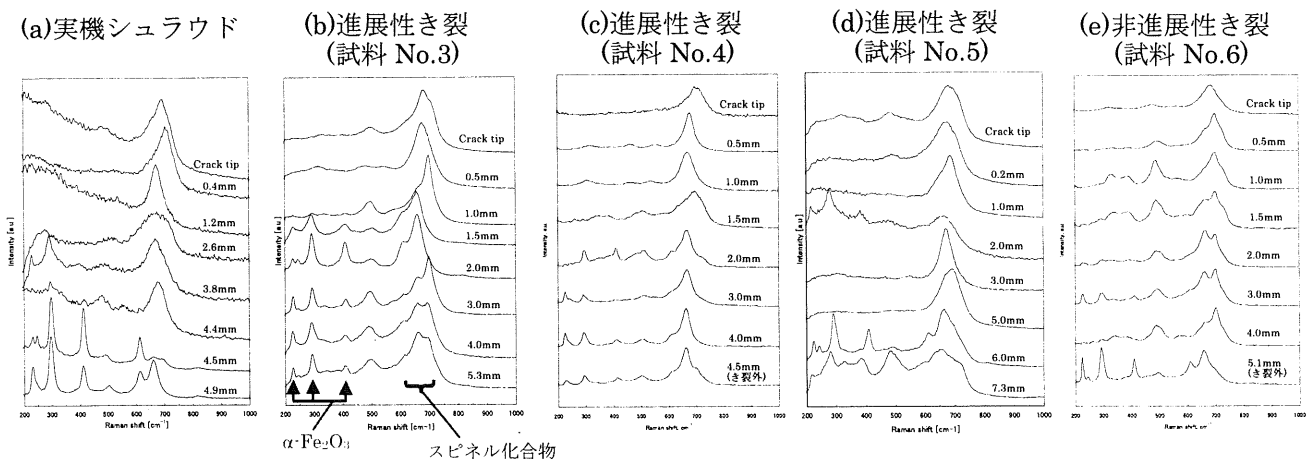


Fig.3 各試料のラマン分光分析結果

かった。さらに、1.0~1.5mm 位置において 300~400 cm^{-1} 付近にブロードなピークが観察されており、さらにスピネル化合物のピークにおいて 700 cm^{-1} より高波数側にシヨルダーピークが見られる。これは、 γ - Fe_2O_3 の生成に起因すると推定されるが、通常、高温水中において γ - Fe_2O_3 の安定性は低いと考えられるため、非進展性き裂において γ - Fe_2O_3 と思われる化合物が検出された原因は今後の課題として残されている。

Fig.4 に実機シュラウドおよび試料 No.3 に対し試料の破面の元素濃度を EPMA および SEM-EDX で分析した結果を示す。分析は、50 μm 四方の面分析を実施し、得られた値の Fe, Cr, Ni の濃度比を算出し、Fe と Cr の結果のみを図に示した。(b)の試料 No.3 ではき裂先端から 5mm までがき裂内で、それ以上のデータは機械加工によるスリット部を分析している。(a)の実機

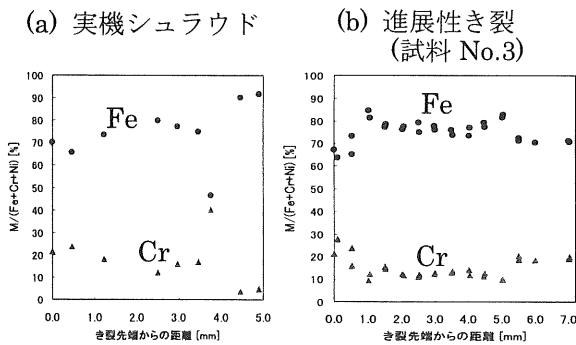
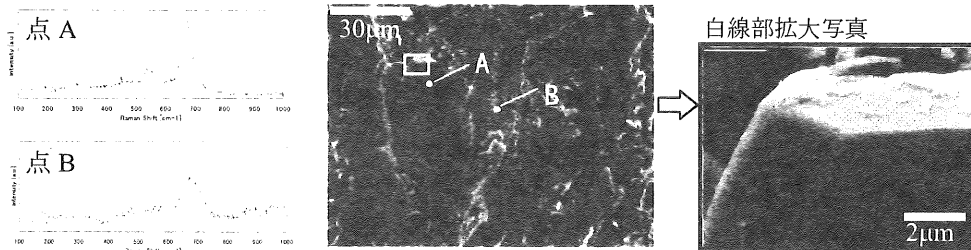


Fig.4 元素濃度分析結果
(a)EPMA, (b)SEM-EDX

シュラウドの結果では 4.5~5.0mm 位置で Fe の濃化と Cr の低下傾向が確認され、(b)の試料 No.3 では 1.0~5.0mm まで同様な傾向が見られる。この元素濃度の変化は α - Fe_2O_3 の生成に起因すると推定され、Fig.3 と Fig.4 とを比較すると、ラマン分光により α - Fe_2O_3 のピークが明瞭に見られる位置と、元素分析により Fe 濃度が増加している位置が一致していることが確認される。

Fig.5 に試料 No.3 におけるき裂先端から 0.5mm 位置と 1.0mm 位置におけるラマン分析結果と分析位置の SEM 写真を示した。分析には SEM チャンバー中でのラマン分光を可能とした SEM ラマン装置を使用した。本装置では、SEM 中に設置したサンプルに対し顕微ラマン装置から光ファイバーを介してレーザー光の入射および試験片からの散乱光の受光を可能としたもので、SEM による高深度観察下においてラマン分析を行うことができる。Fig.5 中央部の SEM 写真に示したように、先端から 0.5mm 位置、1.0mm 位置ともに破面上には数十 μm 程度の多面体の酸化物と数 μm 程度の粒状酸化物が観察され両位置とも同様な外観となっている。この多面体上と粒状酸化物上にレーザーをあてラマン分光を測定したところ、酸化物の形状によらず、0.5mm 位置では 600~700 cm^{-1} にピークを有するスピネル型化合物が観察され、1.0mm 位置では 200~400 cm^{-1} にシャープなピークが数本観察される α - Fe_2O_3 が観察された。Fig.5 の右側に白線で囲んだ多面体状酸化物の一部の拡大写真を示した。0.5mm 位置

(a) き裂先端から 0.5mm 位置



(b) き裂先端から 1mm 位置

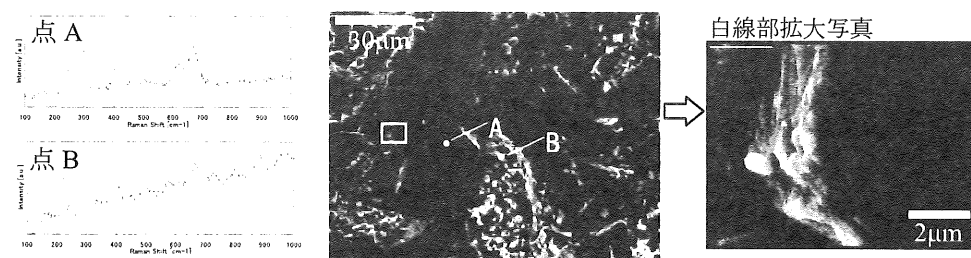


Fig.5 試料 No.3 におけるラマン分光結果と観察位置の SEM 像

では多面体表面に析出物がほとんど観察されないのに対し、1.0mm 位置では多面体粒子がサブマイクロオーダーの細かい酸化物に覆われているのが確認される。この結果より、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ はサブマイクロオーダーの細かい粒子形状をしていると考えられる。さらに多面体の酸化物と数 μm 程度の粒状酸化物の両者はスピネル型化合物であると推定される。

1.0mm 位置のラマン分光結果が Fig.3 と Fig.5 とで異なっているが、これは、前者では He-Ne、後者では Ar のレーザー源を用いていることなど使用した装置が異なり、後者で $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の感度が高いためと推定される。ラマン分光装置は使用する装置・レーザー源によりピーク強度比などが若干異なることが知られているため、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が検出され始める閾値がシフトする可能性はあるが、前述した進展性との関連性は装置に依存するものではないと考えられる。

Fig.6 にはラマン分光より観察された $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が認められない領域の長さや進展速度との関係を示した。図示したように進展速度を対数表示した場合、ほぼ直線関係にある傾向が確認された。これまで実施した PLR 配管のラマン分光結果では深さ方向の先端部では $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が認められない領域が 1mm 程度であり、周方向の先端部においても 2mm 程度である。この傾向よりこれまで PLR では周方向へ優先的に進展していることを推定してきたが、Fig.6 より周方向の先端においても進展速度はそれほど大きくないことが推定される。さらにシュラウドでは $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が認められない領域が深さ方向に 4mm 程度あることから比較的大きな

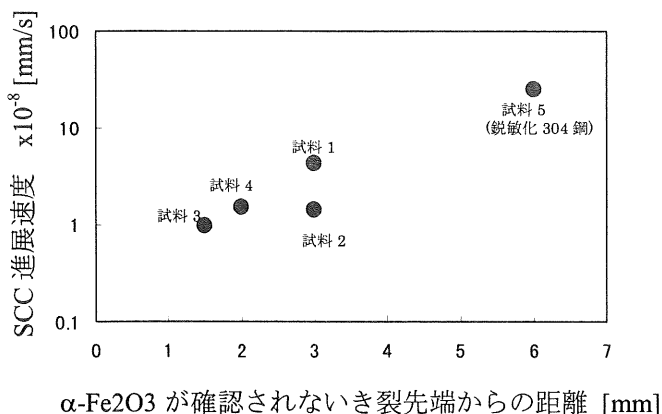


Fig.6 進展性試験片における $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が観察されないき裂先端からの距離と進展速度の関係

進展速度で進展していた部位であったことが推定される。しかし、前述したようにシュラウドのサンプリング部位が最大深さ 17mm に対し、深さ 5mm 程度の部位を評価していることから、最大深さ位置における進展挙動については本研究では言及できない。

3. 結言

- 1) TEM 観察より進展性を有するラボ試験片のき裂の先端には立方晶と六方晶が混在しており、Cr が母材以上に濃化している傾向が確認された。
- 2) TEM 観察より非進展性ラボ試験片のき裂の先端には Fe のみが観察された。シュラウドのき裂先端部においても比較的高い Cr 濃度が確認されたことから、進展性を有していると推定された。
- 3) ラマン分光より実機シュラウドと種々の試験条件で実施したラボサンプルにおけるき裂内の皮膜に含まれる化合物分布が類似していることから、CT 試験片を用いたラボ試験の妥当性が確認された。
- 4) ラマン分光より、き裂内の $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の存在領域と進展性の関連性が確認された。
- 5) ラマン分光より非進展性のき裂内には $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が広く存在せず、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ と思われるピークが確認された。 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の生成と進展性との関連は今後の課題として残された。
- 6) き裂先端付近の $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ はサブマイクロオーダーの粒子でスピネル型化合物の表面上に析出していた。

謝辞

本研究の分析にあたり、東北発電工業株式会社 相澤威一郎氏および東北緑化環境保全株式会社 網田真一郎氏の協力を得ました。感謝致します。

参考文献

- [1] A.Kai, M. P. Short, Y. Terayama, T. Tatsuki, T. Watanabe, T. Shoji, Proc. 12th Int. Conf. Nuclear Engineering, Arlington, Virginia USA ICONE12-49400(2004)
- [2] 田附匡, 渡辺剛史, 相澤威一郎, 甲斐彰, 寺山雄一郎, 庄子哲雄, 材料と環境 2004, B-110
- [3] 田附匡, 渡辺剛史, 小林隆, 寺山雄一郎, 甲斐彰, 庄子哲雄, 材料と環境 2005, A-303