

# 流れ加速型腐食下で形成される酸化皮膜の特徴と減肉速度との関係

## Relation of Thinning Rate and Characterization of The Oxide Film Formed in Flow Accelerated Corrosion of Carbon Steels

東北大学	工学研究科	矢野 拓磨	Takuma YANO	Member
東北大学	工学研究科	阿部 博志	Hiroshi ABE	Member
東北大学	工学研究科	渡邊 豊	Yutaka WATANABE	Member
東北大学	工学研究科	宮崎 孝道	Takamichi MIYAZAKI	Non Member
電力中央研究所		藤原 和俊	Kazutoshi FUJIWARA	Non Member
電力中央研究所		稲田 文夫	Fumio INADA	Member

Pipe wall thinning is one of the important degradation phenomena taking place in the nuclear power plant. Major mechanism of the mainly pipe wall thinning is Flow Accelerated Corrosion (FAC), where chemical process plays the primary role. But mechanism of FAC is not yet fully understood. Especially characteristics of oxide film formed in FAC is not well known although oxide film property would be strongly related to thinning rate in FAC. The main objective of this work is finding characteristics of oxide film and examining a relationship between film characteristics and FAC rate. FAC experiments were conducted for carbon steels for high pressure service (JIS G 3455) which have different Cr contents and pH. For investigation of microscopic defect structure, it was found that Transmission Electron Microscope (TEM) observation using Fresnel contrast is useful. As a result of observation, the oxide layer which formed on the specimens was consisted of porous and compact oxides in nanometer-scale and it was indicated that thinning rate had close relation to the thickness of compact oxides.

**Keywords:** Pipe wall thinning, FAC, Characteristics oxide film, TEM, Fresnel contrast, Thinning rate, Thickness of compact oxides

## 1. 緒言

各種発電プラントにおける経年劣化事象の一つに、配管減肉現象が挙げられる。この現象は系統配管の肉厚が時間と共に減少するものであり、配管の破断・内部流体の漏洩を引き起こし、人身災害を伴う配管破断事故を発生させる原因となる。

日本機械学会、「配管減肉管理高度化に向けた最新技術知見適用化のための調査研究分科会成果報告書」によると配管減肉の原因は主に、腐食(コロージョン)が流れの作用により助長されるもの、あるいは侵食・壊食(エロージョン)によるものが考えられる。特に、前者のことを流れ加速型腐食 (Flow Accelerated Corrosion :FAC)という。FACは炉年あたりの配管破断率が $1 \times 10^{-2}$ と比較的高く、これまで

でも人身事故が経験されてきた<sup>[1]</sup>。よって、対策を早急に講じる必要があるが、メカニズムに不明な点が残っており、FAC 減肉速度予測モデルの精度と信頼性は不十分である。その原因のひとつとして、FAC で形成された酸化皮膜の詳細観察事例は限られており、特に皮膜中の空隙構造に関するデータがほとんどなかったことが考えられる。そのため、既存のFAC 減肉速度予測モデルの中で、空隙率など皮膜の特徴を考慮しているモデルは一部しか存在しない。また、考慮されていたとしてもフィッティングパラメータとしての導入や、簡略化した形でしか導入されていなかった。

そこで本研究ではFAC 試験により減肉速度が既知の試験片に形成された皮膜の特徴を抽出し、減肉速度との関連を考察することを目的とした。今回は皮膜の特徴のなかでも空隙構造に着目し、空隙の観察方法の検討を行った結果、フレネルコントラストを用いた透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope :TEM) 観察を行うこ

連絡先:矢野 拓磨、〒980-8579 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-01-2、東北大学 大学院工学研究科 量子エネルギー工学専攻、電話:022-795-7911、e-mail:takuma.yano@rbm.qse.tohoku.ac.jp

とにした。その後、FAC 試験で実際に形成された酸化皮膜の空隙構造と減肉速度との関係を考察した。

## 2. フレネルコントラストを用いた酸化皮膜空隙構造の TEM 観察

### 2.1 使用した FAC 試験片について

供試材は高压配管用炭素鋼鋼管(JIS G 3455)をベースとし、Cr 含有量を 6 レベル(0.003, 0.014, 0.043, 0.1, 0.42, 1.01wt%)に制御して溶製した実験用鋼である。各鋼の化学組成を Table.1 に示す。これらの Cr 含有量は、Cr による FAC 抑制効果が現れ始め、FAC が大きく減速する領域を広くカバーするように選ばれている。

これらの供試材を 9.5mm×15mm×2mm の板状に加工し、FAC テストベンチ試験装置のホルダーに固定するために 4.5mm の穴あけ加工を施した後、腐食試験に供した。試験条件を Table.2 に示し、試験後に算出した減肉速度を Fig.1 に示す。

これらの供試材に対して表面に形成された酸化皮膜をカーボンコーティングで保護してから収束イオンビーム(FIB)を用いてマイクロサンプリングを行い、厚さ 100nm 以下まで薄膜化した後、TEM で酸化皮膜の観察を行った。今回は皮膜の空隙構造の観察を行うために、フレネルコントラストを用いた TEM 観察を実施した。

Table.1 Chemical composition of the specimens

	Fe	C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr
CS0	Bal.	0.16	0.23	0.7	0.024	0.17	<0.20	0.003
CS01	Bal.	0.15	0.23	0.69	0.024	0.17	<0.20	0.014
CS04	Bal.	0.15	0.23	0.69	0.023	0.17	<0.20	0.043
CS1	Bal.	0.15	0.24	0.69	0.023	0.17	<0.20	0.1
CS4	Bal.	0.15	0.23	0.68	0.024	0.17	<0.20	0.42
CS10	Bal.	0.15	0.23	0.7	0.023	0.16	<0.20	1.01

Table.2 Condition of FAC experiments

Flow rate	3.0 m/s
pH	7.0, 9.07, 9.36
Dissolved oxygen	< 3 ppb
Temperature	150 °C
Pressure	1.5 MPa
Test time	325 h

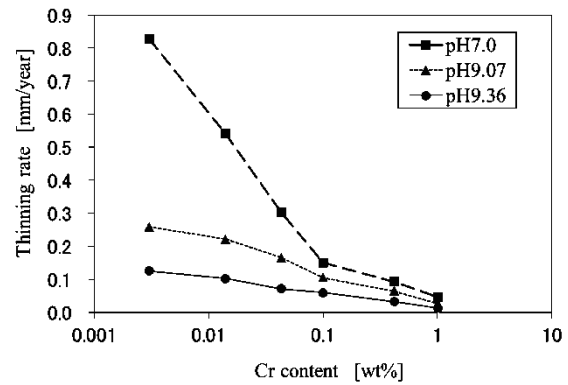


Fig.1 Relationship between Cr content and thinning rate

### 2.2 フレネルコントラストを用いる TEM 観察

フレネルコントラストによる TEM 観察は、焦点を正焦点から少しずらすことにより境界部の位相コントラストの変化量を強く生じさせ、皮膜中の空隙を際立たせることでナノスケールの空隙の識別も可能にする方法である。

Fig.2 に TEM における電子波の位相変化の様子を示す。平板試料に垂直に電子の平面波が入射すると、物質内部ではポテンシャルエネルギーの変化分だけ運動エネルギーが変わり、真空中と異なった波長を持つ。そのため物質を通過した電子波は真空のときと比べて位相が進み、物質の端部で不連続となる (Fig.2 中の①,②)。そして物質直下での電子波の位相は物質のあるところとないところと異なる。また、物質の直下では電子波の位相のとびも生じ (③)、物質から離れると端の付近では屈折や回折効果などにより電子波の位相は複雑に変化する (④)。正焦点で得られる像は、透過する電子線の強度分布(散乱コントラストや回折コントラスト)によるコントラストが強く出たため、位相の乱れがあっても振幅が一定であり、位相コントラストをあまり示さないが、焦点をずらすことにより位相の乱れをコントラストとして画像上で観察することが出来る。このコントラストをフレネルコントラストという。

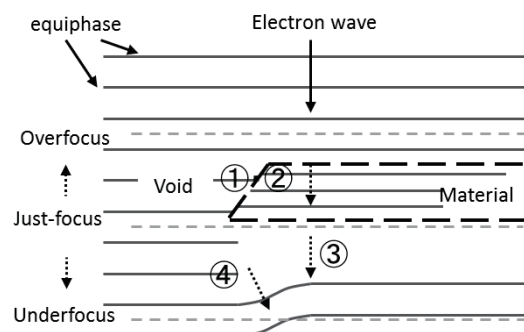


Fig.2 Schematic diagram of Fresnel contrast<sup>[2]</sup>

### 3. 観察結果及び考察

#### 3.1 酸化皮膜の空隙構造の特徴

用意した試験片 18 種類中、pH7.0 の CS0, CS04, CS10、pH9.07 の CS0, CS04, CS10、pH9.36 の CS0, CS01, CS04, CS10 の 10 種類の TEM 観察を行った。観察結果の一例として pH9.36, CS10 と pH7.0, CS0 の TEM 画像をそれぞれ Fig.3、Fig.4 に示す。観察結果からすべての酸化皮膜に共通して、表面側の空隙が存在する領域と、母材側の TEM レベルでは空隙が確認できない緻密な酸化皮膜の領域に明確に分けられることが判明した。そしてこの緻密な酸化皮膜が減肉速度に大きく影響を及ぼしていると考え、緻密な酸化皮膜の厚さについて画像編集ソフトを用いて計測した。その後、緻密な酸化皮膜の厚さと試験条件の関係について考察を行った。

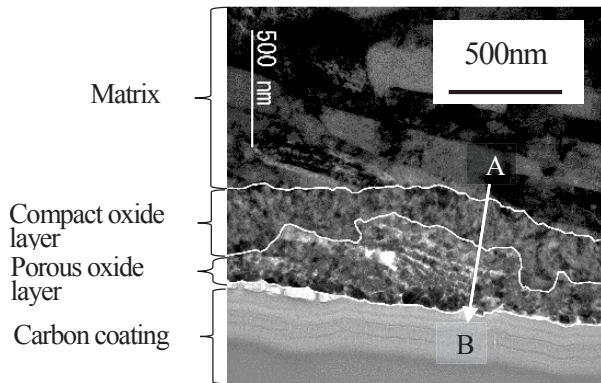


Fig.3 TEM cross-sectional image of oxide layers, pH9.36, CS10 (magnification ×50k)

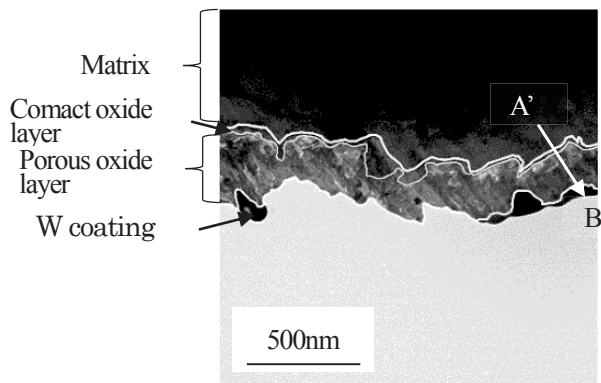


Fig.4 TEM cross-sectional image of oxide layers, pH7.0, CS0 (magnification ×50k)

#### 3.2 pH と Cr 含有量が酸化皮膜に及ぼす効果

緻密な酸化皮膜の厚さを計測した後、Cr 含有量との関係をまとめたものを Fig.5 に、pH と緻密な酸化皮膜の厚さの関係をまとめたものを Fig.6 に示す。Fig.5 の皮膜厚さの誤差範囲は、計測した緻密な酸化皮膜の厚さの最大値と最小値を表している。Fig.5 の結果から Cr 含有量が大きくなるとともに緻密な酸化皮膜の厚さが大きくなり、

また Fig.6 の結果から、pH が高くなることによっても緻密な酸化皮膜の厚さが大きくなる傾向が出ている。

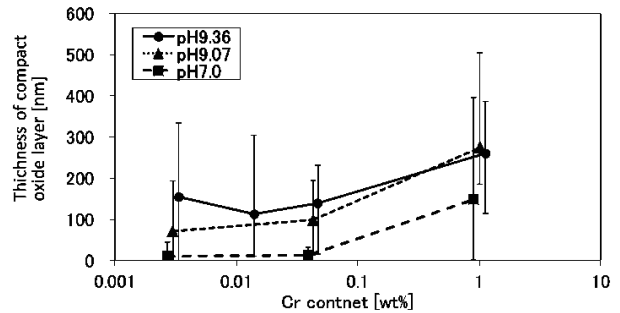


Fig.5 Relationship between Cr content and thickness of compact oxide layer

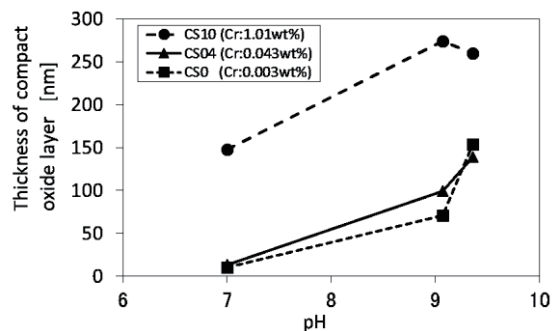


Fig.6 Relationship between pH and thickness of compact oxide layer

#### 3.3 緻密な酸化皮膜の厚さと減肉速度の関係

減肉速度と緻密な酸化皮膜の厚さの関係をまとめた結果を Fig.7 に示す。Fig.7 より緻密な酸化皮膜が厚いほど、減肉速度が小さくなる傾向が出ている。今回の結果だけでは、緻密な酸化皮膜が厚くなることによって腐食に対する保護性が高くなり、減肉速度が低下したのか、あるいは減肉速度が小さいことによって厚い緻密な酸化皮膜が形成されるようになったのか、因果関係は不明である。しかし、緻密な酸化皮膜の厚さと減肉速度は密接に関係していることが考えられる。

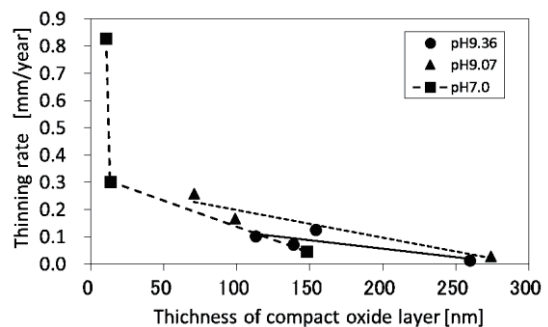


Fig.7 Relationship between thickness of compact oxide layer and thinning rate

### 3.4 酸化皮膜中のCr濃縮の有無

酸化皮膜中のCr濃縮の有無を調査するために、それぞれの試験片に対して、エネルギー分散型X線分析(EDX)の線分析をFe + Cr = 100[at%]として行った。Fig.3、Fig.4中の白の直線AB、A'B'部分に行った結果をそれぞれFig.8、Fig.9に、そのほかの試験片を含めたEDX線分析結果のまとめをTable.3に示す。その結果、Crを多く含むpH9.36、CS10では酸化皮膜の最表面付近にCr濃縮が確認できた。しかし、緻密な酸化皮膜の部分にCr濃縮は見られなかった。他の試験片についても同様に、皮膜全体の最表層でCr濃縮が確認できるものはあるものの、緻密な酸化皮膜部分でのCr濃縮はほとんどなかった。

CrによるFAC減肉速度の抑制効果については、形成される酸化皮膜の緻密性を向上させて、皮膜中でのイオンの拡散を抑制する説と、皮膜中にCrが濃縮することで皮膜の保護性を高めてFACを抑制する説の二つがある<sup>1)</sup>。今回の観察で、Cr含有量を増大させたことにより緻密な酸化皮膜が厚く形成されたこと、緻密な酸化皮膜の部分にCr濃縮が見られないことから、前者の説について支持する結果となった。しかし、Crが皮膜の緻密性を向上させるメカニズムについては依然不明なままなので、今後明らかにしていく必要がある。

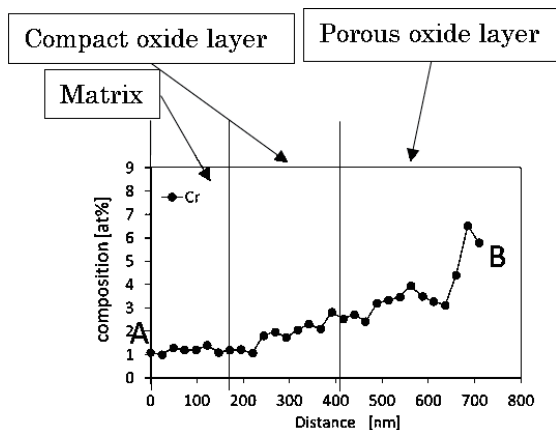


Fig.8 Cr profile of oxide layers, pH9.36, CS10

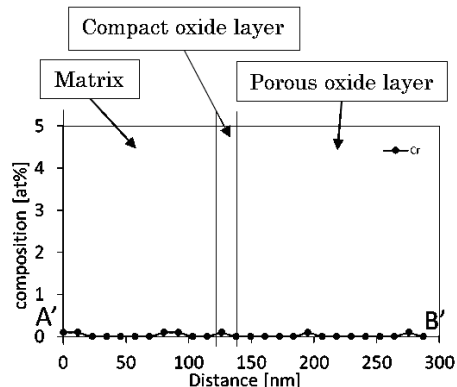


Fig.9 Cr profile of oxide layers, pH7.0, CS0

Tabl3. Summary of EDX analysis result

pH	Speciment	Cr enrichment	Cr-enriched location
7.0	CS0	x	—————
	CS04	O	Outermost surface of porous oxide layer
	CS10	O	Outermost surface of porous oxide layer and A part of outermost surface of compact oxide layer
9.07	CS0	Not analyzed	—————
	CS04	x	—————
	CS10	O	Outermost surface of porous oxide layer
9.36	CS0	Not analyzed	—————
	CS01	x	—————
	CS04	O	Outermost surface of porous oxide layer
	CS10	O	Outermost surface of porous oxide layer

### 4. 結言

本研究では過去にFAC試験を行った試験片についてフレネルコントラストを用いたTEM観察を行った。その結果、形成された酸化皮膜は空隙のある領域と緻密な領域の2層に分けられることが判明した。そして緻密な酸化皮膜の厚さを計測した結果、材料中のCr含有量の増大や、環境中のpHの上昇により、緻密な酸化皮膜は厚くなる傾向が見られた。また、緻密な酸化皮膜が厚くなるほど減肉速度は小さくなる傾向が見られた。よって、緻密な酸化皮膜の厚さと減肉速度には密接な関係があることが示唆された。

今後は流速や溶存酸素など、他のパラメータにも注目し、形成される酸化皮膜と減肉速度にどのような関係があるか調査する必要がある。最終的には皮膜観察により得られた機構論的成果を、FAC減肉速度予測モデルに反映することを目標としている。

### 参考文献

- [1] 日本機械学会, 「配管減肉管理に関する技術知見の現状」、配管減肉管理高度化に向けた最新技術知見適用化のための調査研究分科会成果報告書, P-SCCII-3, 第I部 (2012)
- [2] 例えば、物質からの回折と結像, 今野豊彦