

600合金の応力腐食割れき裂先端部の分析

Characterization of SCC Crack Tip and Hydrogen Distribution in Alloy 600

藤井 克彦 (Katsuhiko Fujii)* 中島 宣雄 (Nobuo Nakajima)*
福谷 耕司 (Koji Fukuya)* 波多野 雄治 (Yuji Hatano)†

要約 加圧水型原子炉(PWR)1次冷却材中における応力腐食割れ(SCC)のメカニズム究明に資するために、600合金のSCCき裂先端部を直接ミクロ組織観察するとともに、き裂先端の水素の分布を観察した。集束イオンビーム加工装置(FIB)を用いて、き裂先端組織を損なうことなく透過電子顕微鏡(TEM)用薄膜試料を作製する技術を他の研究者に先駆け確立し、き裂先端部を観察した結果、き裂先端ならびに先端より先の結晶粒界にはCr酸化物と金属Ni相が存在することを確認した。また、直接断面観察した材料表面の酸化膜もCr酸化物と金属Ni相から形成されていたことから、き裂先端が表面と同一の酸化機構であることが推測された。トリチウム・オートラジオグラフィを用いた水素分布観察の結果、き裂先端周辺に水素の集積サイトは認められず、き裂先端部の組織が水素に対して特に強い捕獲サイトではないことが確認できた。

キーワード SCC, き裂先端, TEM, FIB, 600合金, トリチウム・オートラジオグラフィ

Abstract In order to identify the mechanism of primary water stress corrosion cracking (SCC), direct observations of SCC crack tip microstructure and hydrogen distribution in alloy 600 were carried out. A new technique has been developed to prepare electron transparent foils including the crack tip using focused-ion beam (FIB) micro-processing technique. Cr-rich oxide and metal-Ni phase were identified in the crack tip and grain boundary ahead of the crack. From the fact that similar microstructure was observed in the surface oxide layer, it is suggested that the oxidation mechanism is identical at the crack tip region and the surface. It became clear that the crack tip region and the oxidized grain boundary don't work as strong trapping sites of solute hydrogen under unloaded condition, because a homogeneous hydrogen distribution around the crack tip region was detected by tritium microautoradiography.

Keywords SCC, Crack tip, TEM, FIB, Alloy 600, Tritium microautoradiography

1. 緒言

加圧水型原子炉(PWR)1次冷却材中における600合金の応力腐食割れ(SCC)は、重要な経年劣化事象の一つである。このため、SCCの発生・進展予測に関する多くの研究⁽¹⁾⁻⁽⁵⁾が行われ、材料および水環境に依存した割れ感受性やき裂進展速度の変化が報告されるとともに、現象論に基づくSCCメカニズムが提案されている⁽⁶⁾⁻⁽¹⁰⁾。これらのメカニズムの主なものには、結晶粒界の優先的な溶解に伴いSCCが発生・進展するという説(溶解説)⁽⁶⁾⁽⁷⁾

や、材料中に吸収された水素がSCCを引き起こすとする説(水素脆化説)⁽⁸⁾⁽⁹⁾、結晶粒界の優先的な酸化によりSCCが生じるとする説(内部酸化説)⁽¹⁰⁾があるが、未だ定説を得ていない。これは、SCCメカニズムの究明には、材料因子や環境因子を変えた感受性評価のようなマクロなアプローチのみならず、き裂先端部の直接観察やき裂先端組織と水素の相互作用の可視化といった機構論に基づくミクロなアプローチが不可欠なためである。

最近、イオンミリングを用いてき裂を含む透過電子顕微鏡(TEM)用薄膜試料を作製する新しい技術

* (株)原子力安全システム研究所 技術システム研究所
† 富山大学 水素同位体科学研究センター

が開発された⁽¹¹⁾⁽¹²⁾。Thomasら⁽¹³⁾により始めて600合金のSCCき裂先端部のミクロ組織が観察され、き裂先端部に酸化組織が形成されていたことが示された。しかし、Thomasらの薄膜試料作製法には、観察面にイオンを照射するためき裂先端組織に損傷を与えやすいとの問題が指摘されている。き裂先端の直接評価は取り組み始められたばかりであり、SCCメカニズムを究明するためには、き裂先端部の挙動に関するより多くのデータが必要である。

本研究では、き裂先端組織を損なわない集束イオン加工装置(FIB)による薄膜試料作製技術を他の研究者に先駆け確立し、600合金のSCCき裂先端部を電界放射型透過電子顕微鏡(FEG-TEM)で直接ミクロ観察するとともにエネルギー分散型X線分析法(EDS)を用いて化学組成分析を行った。また、材料表面の酸化膜の断面ミクロ観察・化学組成分析を行い、き裂先端部との酸化機構の関係を調べた。さらに、トリチウム・オートラジオグラフィによりき裂先端部の水素分布を観察し、き裂先端組織と水素との相互作用を調べた。

2. 実験

2.1 試料へのSCCき裂の導入

供試材には、ミルアニール処理(980℃, 45min)を施した炭素含有量0.03%の600合金を用いた。化学組成を表1に示す。

PWR 1次冷却材模擬環境中で定荷重SCC試験を行い、SCCき裂を試料に導入した。用いた試験片形状を図1に示す。SCC試験は温度360℃のPWR 1次系模擬水(500 ppmB + 2ppm Li + 2.75 ppmH₂)中で、0.2%耐力以上の一定荷重35kgf/cm²で5,000時間行った。試験片の平行部に発生したき裂を断面観察した一例を図2に示す。

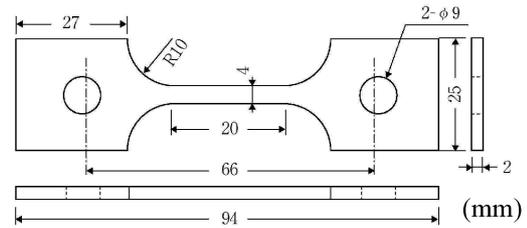


図1 試験片の形状

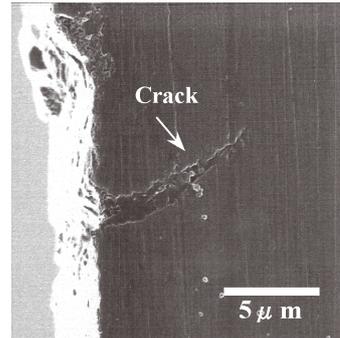


図2 断面観察したSCCき裂の一例

2.2 き裂先端部の組織観察

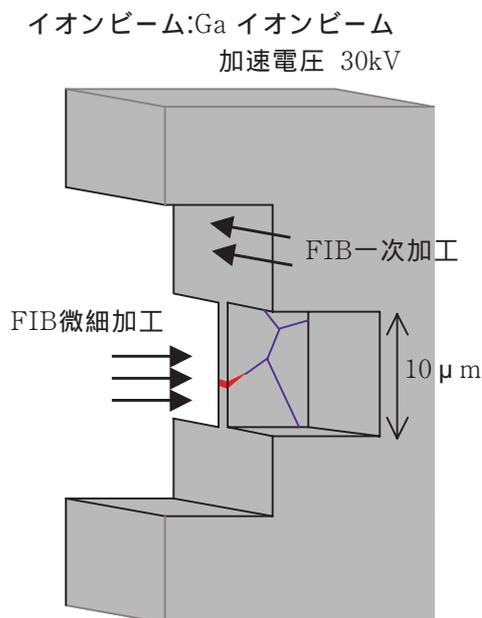
2.2.1 き裂先端部の薄膜化

Gaイオンビーム(加速電圧30 kV)によるスパッタリング現象を利用して試料を加工するFIB加工装置を用いて、き裂先端部の領域をTEM観察・分析用の薄膜試料に加工した。試料の作製手順は次の通りである。き裂先端の組織を傷つけないように注意深く低速ダイヤモンドカッターでき裂を含む試料片(2 × 1 × 0.3 mm)を切り出した。次に、試料の厚さが15 μm程度になるように、切断した面を機械研磨した。FIB加工は、目的の箇所を高精度で薄膜加工することができる反面、加工可能な領域は10 μm × 10 μmと比較的小さい。そこで、図3(a)に模式図で示したように、き裂先端の領域のみを残

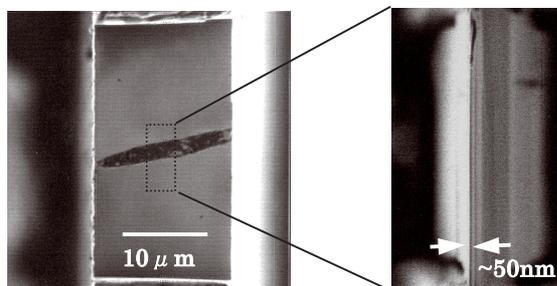
表1 試料の化学組成 (wt.%)

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Fe
0.030	0.35	0.36	0.009	0.001	74.85	16.16	8.64

すように試料をFIBで一次加工した。次に、図3(b)に示したように、FIB微細加工を行い、最終的には厚さ50nm程度の薄膜に仕上げた。



(a) 薄膜化手順の模式図



(b) FIB 微細加工

図3 FIBによるき裂先端部の薄膜化手順

2.2.2 組織観察

き裂先端部の高分解能組織観察には、加速電圧300kVのFEG-TEMを用いた。微小領域の化学組成は直径1 nm以下に絞った電子線を用い付設のEDSで分析した。

2.3 き裂先端部の水素分布観察

2.3.1 試料の調製

SCCき裂を導入した試験片から試料(4 × 2 × 1)をダイヤモンドカッターで切り出した。き裂を含む切断面をSiCエメリー研磨紙で研磨した後、粒度0.3 μmのAl₂O₃粉末を用いてバフ研磨し鏡面とした。

この試料に、陰極電解法によりトリチウムを吸収させた。電解装置の概念図を図4に示す。電解液には、トリチウム濃度 3.7×10^9 Bq/ccの0.5 N NaOH水溶液を用いた。試料の側面に直接スポット溶接したPt線と電極(Pt線)をつないで試料への導通を確保した後、試料を電解液中に浸した。試料が陰極となるようにPt電極との間に約2 Vの直流電圧を印加して、電流密度200 A/m²で1時間電気分解を行い試料にトリチウムを吸収させた。

この試料を室温で大気のドラフトチャンバー内に1日放置して、拡散性のトリチウムを放出させた。この時点で試料表面近傍に存在するトリチウムの量を評価するために、同一条件で調製した別の試料について放射能を測定した。放射能は、試料をシンチレーション・カクテルに浸し、液体シンチレーションカウンターで測定した。トリチウムの放射能は約1 Bq/μ²であった。

2.3.2 オートラジオグラフィ

試料を構成する金属元素による写真乳剤(AgBr粒子)の還元を防ぐために、乳剤膜を塗布する前にコロジオン薄膜を保護膜として試料面に塗布した。

乳剤には、イルフォード製L4(平均AgBr粒子径0.1 μm, 平均現像Ag粒子径0.2 μm)を用いた。これをワイヤーループ法と呼ばれる方法で試料面に塗布した。ワイヤーループ法とは、Pt線等で作った輪で乳剤をすくい取り、試料を輪の中央に通すことによって乳剤膜を塗布する方法である。

乳剤を塗布した後、暗所で室温において7日間AgBr粒子をトリチウムからの線(最大エネルギー18.6 keV, 平均エネルギー5.7 keV)で感光させた。その後、現像・定着処理を行った。

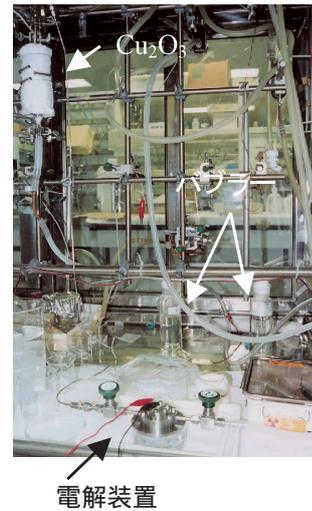
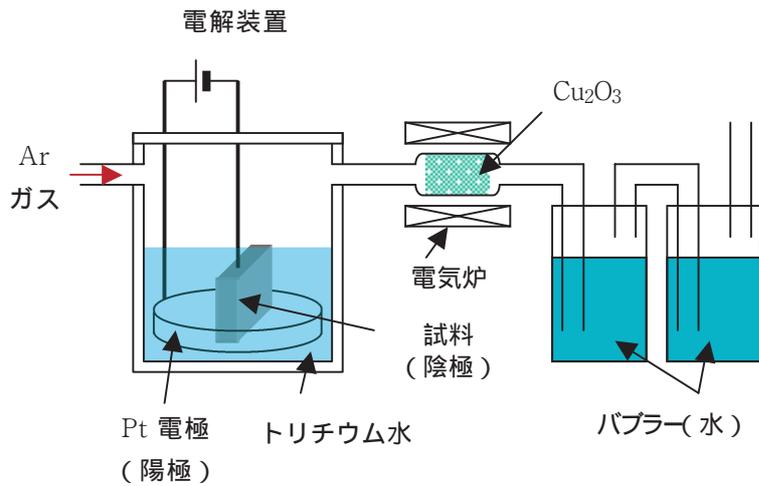


図4 トリチウム吸収装置の概念図

試料を大気中で室温において十分乾燥させた後、走査電子顕微鏡 (SEM) でき裂先端領域の Ag 粒子分布を観察した。

3. 結果および考察

3.1 き裂先端部の組織

600合金においては結晶粒界上の析出物の分布とその性質がSCC感受性を考える上で重要である。そこで、供試材の結晶粒界を観察した。図5に示すように、供試材中の結晶粒界上には、 Cr_7C_3 や M_{23}C_6 などの析出物は観察されなかった。一方、粒内には直径 $0.3 \sim 0.5 \mu\text{m}$ の Cr_7C_3 析出物が僅かに観察された。EDSによる組成分析では結晶粒界における元素の偏析もしくは欠乏は認められなかった。



図6 き裂先端の低倍率TEM像

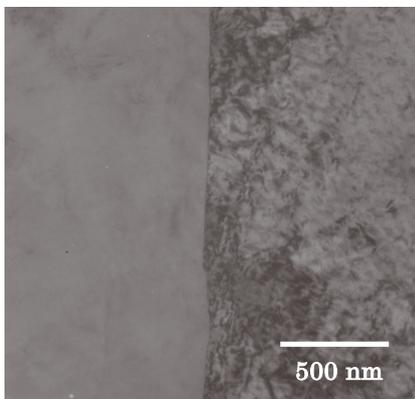


図5 供試材の結晶粒界

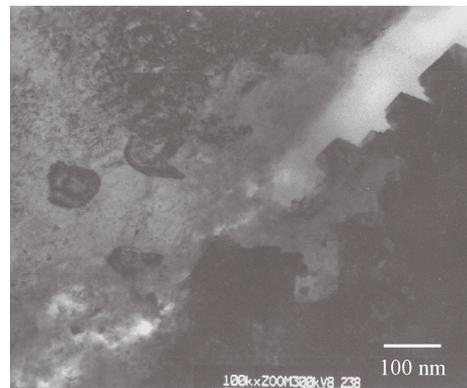


図7 き裂先端の高分解能TEM像

き裂先端の低倍率TEM観察例を図6に示す。き裂開口部の側面の一部がFIBによりスパッタされ失われているが、き裂の進展方向とFIB加工時のビーム方向をずらすことで、き裂先端部を損なわず、TEM観察・分析用の薄膜を作製することができた。図中で矢印を付けた部位が開口したき裂の先端である。先端より先の結晶粒界は、図5に示したき裂と関係のない結晶粒界に比べコントラストが幅広く組織の乱れが観察された。き裂先端を高倍率で組織観察したTEM像を図7に、STEM-EDSを用いた特性X線測定によるき裂先端の元素マッピング像を図8に示す。き裂先端は局所的にCrの濃縮した領域とNiの濃縮した領域に分かれていた。また、Crが濃縮した領域ではOが高濃度に検出され、Crリッチな酸化物の存在が示唆された。一方、Niが濃縮した領域ではO、Cr、Feが検出されず、Niが濃縮した金属の存在が示唆された。EDSによる化学組成分析の結果、き裂先端に Cr_2O_3 および $(\text{Cr,Fe})_3\text{O}_4$ のCrリッチな酸化物と金属Niが生成していることが明らかとなった。図7において、き裂先端まわりの白くコントラストの低い部位がCrリッチな酸化物に、黒い部位が金属Ni相にそれぞれ相当する。

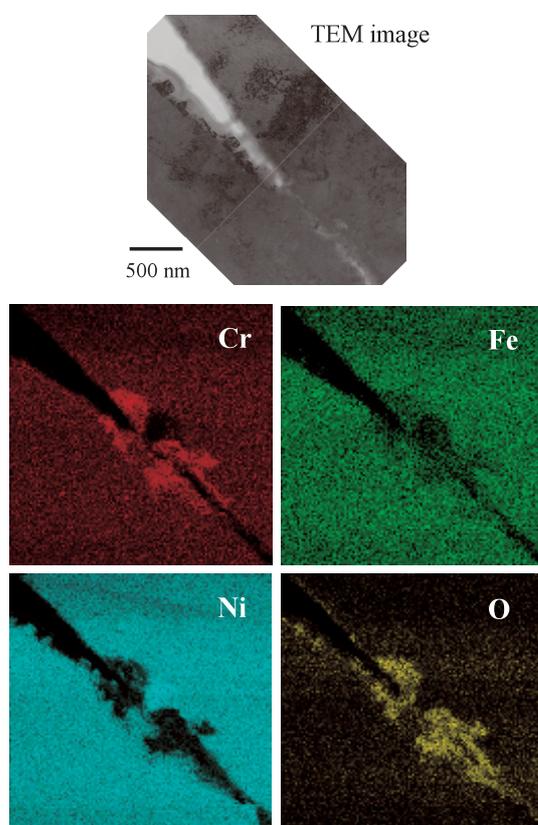


図8 き裂先端の元素マッピング像

き裂先端より先の結晶粒界のTEM観察例を図9に示す。図はき裂先端から約 $1.5\ \mu\text{m}$ 深さの結晶粒界である。EDS分析の結果、結晶粒界上に幅約100 nmで Cr_2O_3 および $(\text{Cr,Fe})_3\text{O}_4$ のCrリッチな酸化物と金属Niが生成し共存している構造となっている。また、酸化物には明確な結晶構造を示さないものが存在した。

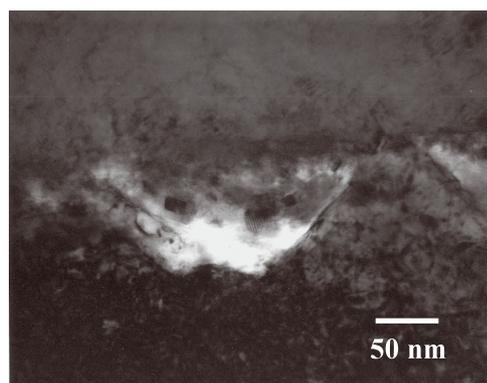


図9 き裂先端から $1.5\ \mu\text{m}$ 先の結晶粒界

このようなき裂先端部および結晶粒界の組織は、酸素が結晶粒界に沿って侵入し、酸化物ポテンシャルが低いCrがまず酸化物を形成して酸化しにくいNiがはきだされるように集まり形成したと考えられる。Ni-Cr合金においては粒界に沿ったCrの酸化が観察され選択内部酸化が報告されている⁽¹⁴⁾。また、結晶粒界での酸素の速い拡散機構として、酸化に伴い形成される空孔の濃縮により形成されるポーラス組織が提案されている⁽¹⁵⁾。本研究においては、き裂先端より先の結晶粒界においても明確な結晶構造を示さない酸化物の領域が観察されている。この領域が、酸化に伴うカーケンダル効果により粒界上に形成される空孔の濃縮によりポーラスな酸化組織として生成し、酸素が高速拡散するパスになっている可能性が考えられる。

開口して水に接しているき裂側面には粒状の酸化物が観察された。EDS分析の結果、この酸化物はNiOと同定された。また、き裂開口部の側面に生じた酸化膜を分析した結果を図10に示す。図はCr、Fe、Niの主要3合金元素とOの合計4元素でEDSスペクトルを解析し濃度変化を評価したものである。表層にのみ非常に薄い酸化物が約10 nmの厚さで存在することが分かった。

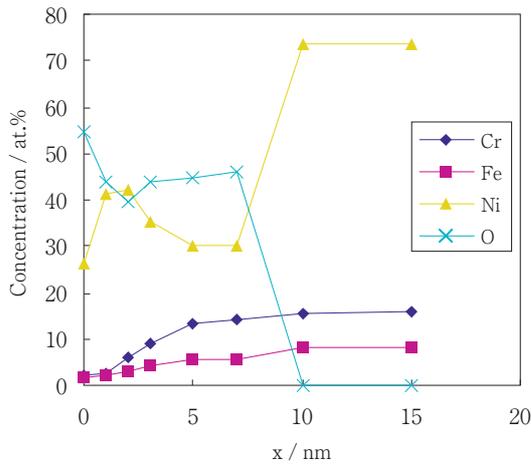


図10 き裂側面のEDS組成プロファイル

本研究でSCCき裂を導入したPWR 1次系模擬水環境は熱力学から評価されるNi/NiOの安定境界条件⁽¹⁶⁾でNiO安定側にある。き裂の開口の進展とともにCr酸化物は溶解し残った金属Niの酸化が進行して粒状のNiOがき裂側面に生成した可能性が考えられる。また、Thomasら⁽¹³⁾により報告されているNi/NiO境界のNi安定側条件でのき裂先端組織はCrリッチ酸化物、スポンジNi相であり、本研究で観察された組織と類似したものであった。このことは、水中のNi/NiOの平衡状態と関係なくき裂先端では酸素が結晶粒界に侵入して酸化が進行している可能性を示唆する。

3.2 材料表面の酸化膜組織

き裂先端部の酸化機構との関連を調べる目的で、材料表面の酸化膜を断面から直接観察しミクロ組織を調査した。酸化膜の断面薄膜試料の作製には、先に「2.2 き裂先端部の組織観察」で説明したFIBによる作製法を用いた。但し、FIB加工により材料表面が損なわれるのを防ぐ目的に加工前にAuを材料表面に蒸着した。

図11にTEMによる組織観察結果とEDSによる元素マッピング結果の一例を示す。酸化膜の厚さは約800 nmであった。酸化膜の最表面にはFe酸化物が存在し、その下にCr酸化物と金属Ni相が共存している組織であることが明らかとなった。EDS分析の結果、 Cr_2O_3 および $(\text{Cr,Fe})_3\text{O}_4$ のCrリッチな酸

化物と金属Ni相であることが示された。Cr酸化物と金属Ni相の共存している組織はき裂先端部と同じであった。この結果からき裂先端が材料表面と同一の酸化機構であることが推測される。

PWR 1次冷却材中で600合金表面に形成される酸化皮膜は、大別して外側の粗い皮膜と内側の緻密な皮膜の2相から構成される。本研究で観察した酸化皮膜はこのうち内側の緻密な皮膜に相当する。オージェ電子分光分析法(AES)や光電子分光分析法(ESCA)等を用いた従来の研究結果から、酸化皮膜の微細構造についていくつかの説が提案されているが定説を得ていない。これは、AESやESCAは分析する領域が大きいため得られるデータから微細組織を直接評価できないためであった。本研究において初めて皮膜内部のミクロ組織が直接観察され、Cr酸化物と金属Ni相の共存している組織であることが分かった。とはいえ、酸化機構に通ずる酸化皮膜の構造を究明していくためには、さらに環境因子や材料因子の影響も含めた多くのデータが必要である。

Hitachi HF3000
STEM mode SEM image

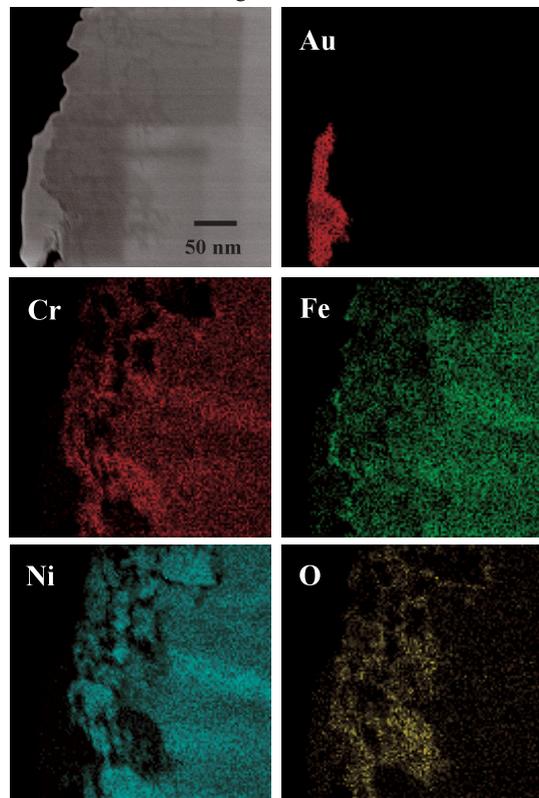


図11 酸化膜断面の組織と元素マッピング像

3.3 き裂先端部の水素分布

き裂先端部のオートラジオグラフィの一例を図12に示す。図中の白い点をEDSで分析した結果、測定したX線スペクトルのAgLのエネルギー位置にピークが見られ、白い点がAg粒子であると同定された。Ag粒子は均一に分布しており、き裂先端および結晶粒界にAg粒子が集積する傾向は見られない。このことから、トリチウムがき裂先端ならびに結晶粒界に集積していないことが分かる。

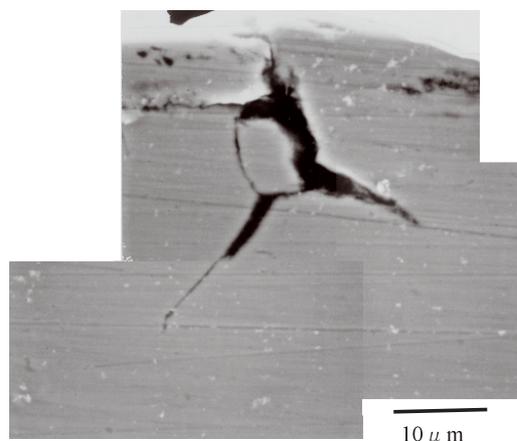


図12 き裂先端部のオートラジオグラフィ

600合金などのオーステナイト鋼では、拡散性水素は室温において試料から容易に抜け得る。本実験と同じ条件の電解チャージで1時間水素を600合金試料に吸収させた後、試料中の水素濃度の時間変化を調べたところ、吸収終了直後から減少し、2時間程度で吸収前の値となることを予備試験において確認している。本実験では、トリチウムを試料に吸収させた後試料を24時間室温に放置してオートラジオグラフィを実施しているため、非常に強く捕獲されたトリチウム以外は試料から抜けていると考えられる。

結晶粒界にCr炭化物が析出している場合、トリチウムは炭化物の界面に強く捕捉されることが示されている⁽¹⁷⁾。しかし、本実験の組織観察で見られたき裂先端より先の粒界の酸化物や金属Ni相の界面は特に強い水素の捕獲サイトにはなっていないということが確認できた。

4. まとめ

FIBを用いてき裂先端組織を損なうことなくTEM用薄膜試料を作製する技術を他の研究者に先駆け確立し、PWR 1次冷却材模擬環境中で発生させた600合金のSCCき裂先端部を薄膜化して直接ミクロ組織の観察を行った。また、トリチウム・オートラジオグラフィを用いたき裂先端部の水素分布観察を行い、以下の結果を得た。

- (1) き裂先端ならびに先端より先の結晶粒界にはCr酸化物(Cr_2O_3 , $(\text{Cr,Fe})_3\text{O}_4$)と金属Niの相が形成されていることが分かった。
- (2) 材料表面の酸化膜はCr酸化物(Cr_2O_3 , $(\text{Cr,Fe})_3\text{O}_4$)と金属Niの相で形成されていることが分かった。き裂先端部の組織と同一であることから、き裂先端が表面と同一の酸化機構であることが推測される。
- (3) き裂先端部に水素の集積は見られず、き裂先端および先端より先の結晶粒界の酸化物や金属Niの界面が水素に対して特に強い捕獲サイトにはなっていないことが確認できた。

文献

- (1) H. Coriou, L. Grall, Y. Le Gall and S. Vettier, 3ème Colloque de métallurgie sur la corrosion, North Holland Publishing Co, Amsterdam, The Netherlands, 161, 1959.
- (2) R.S. Pathania and A.R. McIlree, Proc. 3rd Int. Symp. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems water Reactors, AIME, Warrendale, Pa, 551, 1987.
- (3) T.B. Cassagne and A. Gelpi, Proc. 5th Int. Symp. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems water Reactors, Monterey (CA), 518, 1991.
- (4) R. Magdowski, F. Vaillant, C. Amzallag and M.O. Speidel, Proc. 8th Int. Symp. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems Water Reactors, TMS, 333, 1997.

- (5) F. Vaillant, C. Amzallag, J. Champredonde, Proc. 8th Int. Symp. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems water Reactors, TMS, 357, 1997.
- (6) F.P. Ford and P.L. Andresen, Proc. 3rd Int. Symp. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems water Reactors, AIME, 789, 1987.
- (7) J.R. Galvele, Corros. Sci. 27, 1, 1987.
- (8) N. Totsuka and Z. Szklarska-Smialowska, Corrosion-NACE 43, 734, 1987.
- (9) Z. Xia, W.K. Lai and Z. Szklarska-Smialowska, Corrosion 48, 173, 1991.
- (10) P.M. Scott and M.Le Calvar, Proc. 6th Int. Symp. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems water Reactors, TMS, 657, 1993.
- (11) N. Lewis, D.J. Perry and M.L. Bunch, Proc. Microscopy and Microanalysis 1995, Ed. G.W. Bailey et al., Jones and Begnell Publishing, New York, 550, 1995.
- (12) J.S. Fish, N. Lewis, W.J.S. Yang, D.J. Perry and C.D.Thompson, Proc. 8th Int. Symp. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems water Reactors, ANS, 266, 1997.
- (13) L.E. Thomas and S.M. Bruemmer, Proceedings of the International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems water Reactors, 41, 1999.
- (14) Y. Shida, G.C. Wood, F.H. Scott, D.P. Whittle and B.D. Bastow, Corr. Sci., 21, 581, 1981.
- (15) A.V. Katsman, H.J. Grabke, L. Levin and T. Werber, Mat. Sci. Forum, 207-209, 737, 1996.
- (16) J.W. Cobble, R.C. Murray Jr., P.J. Turner and K. Chen, EPRI Report NP-2400, 1982.
- (17) T. Yonezawa et al., Proc. Int. Symp. on Plant Life Predictions of Corrodible Structures, 567, 1995.