

JAERI-Tech
2001-079

JP0250006



ステンレス鋼における表面酸化皮膜の 微細構造観察に関する検討

2001年12月

根本 義之・三輪 幸夫・塚田 隆・菊地 正彦・辻 宏和

日本原子力研究所
Japan Atomic Energy Research Institute

本レポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。
入手の問合せは、日本原子力研究所研究情報部研究情報課（〒319-1195 茨城県那珂郡東海村）あて、お申し越しください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-1195 茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費頒布をおこなっております。

This report is issued irregularly.

Inquiries about availability of the reports should be addressed to Research Information Division, Department of Intellectual Resources, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 〒319-1195, Japan.

©Japan Atomic Energy Research Institute, 2001

編集兼発行 日本原子力研究所

ステンレス鋼における表面酸化皮膜の微細構造観察に関する検討

日本原子力研究所東海研究所エネルギーシステム研究部

根本 義之・三輪 幸夫・塚田 隆・菊地 正彦・辻 宏和

(2001年10月29日受理)

現在、軽水炉の高経年化との関連において重要な検討課題とされているオーステナイト・ステンレス鋼の照射誘起応力腐食割れ (IASCC: Irradiation Assisted Stress Corrosion Cracking) の基礎的な研究のため、表面酸化皮膜の解析技術の検討および解析を行った。酸化皮膜の微細構造観察用の薄膜試料の作製を集束イオンビーム加工法(FIB: Focused Ion Beam)によって行い、加工の際の表面酸化皮膜の保護方法などについて検討した。断面観察用試料作製時の酸化皮膜の保護方法として、Ni(ニッケル)メッキとCu(銅)メッキの比較を行った。その結果、表面酸化皮膜が合金から剥離せず、破壊されない状態で観察可能な薄膜試料にまで仕上げる方法を得た。またその方法によって試料を作製し、SUS304およびSUS304Si(シリコン)添加材の表面に288°C、飽和溶存酸素濃度の高温高压水中で生成させた酸化皮膜の断面の微細構造観察および化学組成分析を行った。酸化皮膜は厚いところで約1μmの厚さで、酸化スケールは直径約100nm程度の微細なFe(鉄)酸化物の析出物で構成されていた。また合金素地との境界には厚さ10nm程度のCr(クロム)酸化物の不動態皮膜が生成していた。

Development of Analytical Method for Microstructure Observation of
Oxide Film on Stainless Steel

Yoshiyuki NEMOTO, Yukio MIWA, Takashi TSUKADA, Masahiko KIKUCHI
and Hirokazu TSUJI

Department of Nuclear Energy System
Tokai Research Establishment
Japan Atomic Energy Research Institute
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received October 29,2001)

Development and research about analytical method for the study of oxide film on austenitic stainless steel had been conducted from the point of view for basic study of IASCC (Irradiation Assisted Stress Corrosion Cracking). Nickel plating and copper plating had been compared as the oxide film protection while the fabrication for cross sectional observation. And thin film specimens for microstructural observation were fabricated using FIB (Focused Ion Beam) technique. Microstructure of oxide film on stainless steel had been observed with FE-TEM (Field Emission gun - Transmission Electron Microscope), and the chemical composition was analyzed with EDS (Energy dispersed X-ray Spectrometer). The oxide film had been formed in high pressure (8MPa) and high temperature (288°C) water, contains saturated oxygen. The thickness of oxide film was about 1 μ m as maximum. Micro grains of Fe oxide with 100nm in diameter were formed in the oxide film. On the boundary with alloy, there was about 10nm thickness of passive film formed with Cr oxide.

Keywords: Irradiation Assisted Stress Corrosion Cracking, Austenitic Stainless Steel, Oxide Film, Microstructure, Focused Ion Beam

目次

1.序論-----	1
2.実験方法-----	2
2.1 供試材および酸化皮膜生成条件-----	2
2.2 観察試料の作製方法および観察方法-----	2
3.結果と考察-----	4
3.1 酸化皮膜の表面観察結果および化学分析結果-----	4
3.2 酸化皮膜の断面観察結果-----	4
3.3 酸化皮膜の微細構造観察および化学分析結果-----	5
4.まとめ-----	7
謝辞-----	7
参考文献-----	8

Contents

1.Introduction-----	1
2.Experiment-----	2
2.1 Specimens and Oxide Film Formation-----	2
2.2 Fabrication and Observation of Thin Film-----	2
3.Results and Discussions-----	4
3.1 Observation and Chemical Analysis on Surface of Oxide Film-----	4
3.2 Observation of Cross Section of Oxide Film -----	4
3.3 Microstructure Observation and Chemical Analysis of Oxide Film-----	5
4. Summary-----	7
Acknowledgements-----	7
References-----	8

This is a blank page.

1.序論

照射誘起応力腐食割れ (IASCC: Irradiation Assisted Stress Corrosion Cracking) は軽水炉の高経年化に関連して大きな問題であり[1, 2]、国際熱核融合炉 (ITER: International Thermonuclear Experimental Fusion Reactor) の工学設計活動などにおいても考慮すべき課題の一つである [2]。IASCC はステンレス鋼などの材料が中性子やイオンの照射を受けることにより高温高压水中で応力腐食割れ (SCC : Stress Corrosion Cracking) 感受性を持つようになる現象である。構造材料の溶接部近傍などでは、熱鋭敏化により高温水に対する粒界の耐食性が劣化し残留応力によって粒界割れ型の SCC(IGSCC: Inter Granular SCC)が発生する。中性子やイオンの照射環境下においては本来 SCC 感受性を持たないような溶体化処理材においても、材料の照射損傷や高温水中でのラジカルの生成などの影響により SCC 感受性を持つようになる場合がある[1-2]。

IASCC 現象は炉内構造材料及び機器の信頼性や耐久性の点から近年重要視されているが、その発生機構は未だ解明されていない。その理由としては IASCC には多くの要因が関与し、かつ照射材の試験を要するため、試験を行うこと自体が難しく、またその結果を踏まえての機構解明を行うことが難しい、ということが挙げられる。そのため一層基礎的な観点の研究を進めることが IASCC の機構解明には不可欠である。

SCC 現象は材料の耐食性の局所的な劣化により発生すると考えられている。耐食性は一般に材料表面の酸化皮膜の保護性により保持されるため、酸化皮膜の微細構造、厚さ、化学組成などを調べることは SCC 研究において最も重要である。軽水炉環境中でのステンレス鋼の酸化皮膜に関する研究はこれまでにいくつか行われているが[3-8]、その多くは試料表面からの観察や分析であり、酸化皮膜の断面に関する研究はほとんど行われていないのが現状である。その理由としては非常に薄い酸化皮膜断面の微細構造観察用の試料の作製が困難であることが挙げられる。また IASCC に関しては中性子照射後の試料を扱うため、試料作製と観察はさらに困難である。

SCC に関する、これまでに Cunha Belo ら[5]が SUS316L に生成させた表面酸化皮膜の微細構造について研究を行っている。Cunha Belo らは酸化皮膜を生成させた試験片 2 枚を表面同士で接触させた状態で固定し、断面から機械的研磨により薄片化し、その薄片に対して低角度方向からのスパッタリング加工（イオンミリング）を行い薄膜試料とし、微細構造観察を行っている。しかしこの方法では表面酸化皮膜の最表面がどこであるかが不明となり、酸化皮膜の厚さや微細構造、化学組成などの位置依存性を評価することはできない。また試験片作製の成功率は低く、試験片作製時の酸化皮膜の剥離や破壊が多い。そのため、より詳細な研究のためには新しい試料作製方法の開発が必要である。

本研究はオーステナイト・ステンレス鋼の酸化皮膜断面の微細構造観察試料の作製方法の開発を目的として研究を行った。またそれによって作製した試料の微細構造観察および化学組成分析を行った。

2. 実験方法

2.1 供試材および酸化皮膜生成条件

使用した材料はオーステナイト・ステンレス鋼 (SUS304) およびそれに Si (シリコン) を添加した合金を 1050°C で 30 分間熱処理した溶体化処理材である。Table1 に供試材料の化学分析値を示す。SUS304 は最も汎用的な構造材料であり、添加元素の影響が腐食・IASCC 挙動に現れやすいため、試料として選定した。また従来の研究において SUS304 への Si 添加が IASCC 感受性を増加させる可能性が指摘されているため、1.4wt.%Si 添加材を用いて比較を行った。これらの材料を機械加工により直径約 3mm、厚さ約 0.3mm の円盤形試料とした。その後、試料表面をエメリーペーパーおよび 0.3 μm のダイヤモンドペーストで研磨し、さらに電解研磨により表面を鏡面状態とした。電解研磨液にはリン酸 54%、硫酸 36%、メチルアルコール 10% を混合した溶液を使用し、液温約 5°C、電圧 18V で約 10 秒間電解研磨した。

これらの試料を室温で大気に曝し表面に酸化皮膜を生成させた。また低ひずみ速度試験 (SSRT : Slow Strain Rate Test) 装置のオートクレーブ中で沸騰水型軽水炉 (BWR: Boiling Water Reactor) 運転条件である 288°C、8MPa の高温高压水中に 24 時間浸し表面に酸化皮膜を生成させた。高温高压水中での酸化皮膜生成条件を Table 2 に示す。高温高压水中の溶存酸素濃度は約 200ppb および飽和濃度 (約 32ppm) の 2 種類とした。200ppb の溶存酸素濃度は BWR 条件の模擬であり、飽和濃度の溶存酸素濃度を採用したのは出来るだけ短時間で厚い酸化皮膜を生成させ、酸化皮膜の観察を容易にするためである。またオートクレーブ内での試料の位置はほぼ中央とし、試料をテフロンチューブで作製したバスケットに入れ、オートクレーブ中にステンレス線で釣り下げた。それにより、試料はオートクレーブから電気的に絶縁した。その模式図を Fig. 1 に示す。試料表面での高温高压水は滞留し流速はほとんどないものと考えられる。

2.2 観察試料の作製方法および観察方法

Fig. 2 に本研究における試料の加工および観察の概要を流れ図で示す。まず酸化皮膜表面の観察を光学顕微鏡、電界放出型走査電子顕微鏡(FE-SEM: Field Emission gun- Scanning Electron Microscope, Philips 社製 SUPERSCAN 339 FEG/TMP)、および原子間力顕微鏡 (AFM: Atomic Force Microscope、Thermo Microscopes 社製 Explorer SPM システム) を用いて行った。光学顕微鏡は酸化皮膜の生成による色彩の変化や、大まかな表面状態の変化を観察するために有効である。FE-SEM はより高倍率での観察が可能である。また AFM を使用することによって酸化皮膜の表面形状についてナノオーダーで詳しく調べることが可能となる。また X 線光電子分光分析法 (ESCA: Electron Spectroscopy for Chemical Analysis、島津製作所製 ESCA-3200) を用いて酸化皮膜の化学組成分析を行った。

また試料の断面を研磨し、酸化皮膜断面の光学顕微鏡、FE-SEM による観察を行った。

その際、酸化皮膜が加工によって損なわれることを防止するため、試料表面に Ni（ニッケル）および Cu（銅）によるメッキ処理を施した。またメッキ処理を行う際には試料表面が導電性であることが必要である。そのため Ni メッキを施す試料には真空チャンバー内で Pt（白金）を蒸着し、Cu メッキを施す試料には Cu を蒸着した。メッキ液には Ni メッキでは NiSO_4 240g、 NiCl_2 45g、 H_3BO_3 30g を純水に溶解し 1 リットルとした水溶液、Cu メッキでは CuSO_4 90g と H_2SO_4 15ml を純水 475ml に溶かした水溶液を使用した。それぞれ攪拌しながら室温で、Ni メッキは約 30mA、Cu メッキは約 10mA の電流を流してメッキ処理を施した。対極には Ni メッキの場合は純 Ni 板を使用し、Cu メッキの場合は純 Cu 板を使用した。メッキを施した後、試料を樹脂中に埋め込み、断面の研磨を自動研磨装置によって 0.05 μm のダイヤモンドペーストによるバフ研磨まで行い、断面を鏡面状態にまで仕上げ、断面観察用の試料とした。

さらに酸化皮膜の断面の薄膜試料の作製を集束イオンビーム（FIB: Focused Ion Beam、日立製作所製 FB-2000A）装置を用いて行い、電界放出型透過型電子顕微鏡（FE-TEM: Field Emission gun -Transmission Electron Microscope、日立製作所製 HF-2000、加速電圧 200kV）による微細構造観察を行った。またその際にエネルギー分散型X線分析装置（EDS : Energy Dispersed X-ray Spectrometer）を用いて化学組成分析を行った。Fig.3 に FIB 加工法の一般的な加工手順を示す。FIB 加工法とは、試料表面に集束させた Ga^+ （ガリウム）イオンビームを照射しスパッタリングによって加工を行う方法であり、従来のイオンミリングなどの方法に比べて加工精度が高く、試験片から 10 μm 角程度の微小な領域を任意に選択して薄膜試料に加工することが出来る。

3.結果と考察

3.1 酸化皮膜の表面観察結果および化学分析結果

光学顕微鏡により表面に酸化皮膜を生成させた試料の表面状態を観察した。Fig. 4 に光学顕微鏡観察結果を示す。200ppb の溶存酸素濃度の高温高圧水中で処理した試料はいずれも灰色に変色していたが、金属光沢はあった。一方、飽和溶存酸素濃度の高温高圧水中で処理した試料はいずれも表面が赤褐色に変色し、金属光沢は失われていた。いずれの試料も結晶粒ごとに酸化皮膜の生成の状態が異なり、色が変化していることが観察された。

次に FE-SEM を用いてより高倍率で試料の表面状態の観察を行った。Fig. 5 にその観察結果を示す。いずれの試料においても表面に大小の塊状の析出物が生成していることが観察された。このことはこれまでに報告されている、SUS304 に生成した酸化皮膜の表面観察結果に一致している[6, 7]。また 200ppb の溶存酸素濃度で処理した試料に比較して、飽和溶存酸素濃度で処理した試料の表面において析出物は多く観察され、大小の析出物が折り重なって生成していることが観察された。

次に飽和溶存酸素濃度の高温高圧水中で処理した試料について AFM により表面状態を観察した。Fig. 6 にその結果得られた AFM 像を示す。酸化皮膜の生成した表面は数 100nm 程度の大きさの大小の山が折り重なるような状態で形成されている様子が観察された。

また室温の大気中で生成させた酸化皮膜について表面から ESCA による化学組成分析を行った。その結果、SUS304 においては Cr_2O_3 、 FeO 、 Fe_2O_3 (Cr:クロム、Fe:鉄、O:酸素) が検出され、SUS304Si 添加材においては Cr_2O_3 、 FeO が検出された。また Si 酸化物および Ni 酸化物は検出されなかった。

3.2 酸化皮膜の断面観察結果

Fig. 7 にメッキ処理の後、断面を鏡面にまで研磨した試料の光学顕微鏡による断面観察結果を示す。メッキを行った際、Ni メッキは厚くなるにつれて剥離しやすくなつたため、約 3 分で約 $1 \mu\text{m}$ 程度のメッキ層を生成させた。断面観察の結果、部分的にメッキが剥離している様子が観察された。一方、Cu メッキは約 180 分で $200 \mu\text{m}$ 程度のメッキ層を生成したが、剥離は観察されず、試料表面との密着性がよかつた。この結果から、Ni メッキは密着性が悪く、厚いメッキ層を作ることが困難であり、一方で Cu メッキは密着性も良く、厚いメッキ層の生成も容易であることが明らかになった。また、合金とメッキ層の間に存在する酸化皮膜の断面の様子は明確には観察されなかつた。理由は酸化皮膜が薄かつたためと考えられる。

つぎに Fig. 8, 9, 10 に FE-SEM による断面観察結果を示す。いずれの試料においても合金とメッキ層の間に塊状の析出物が観察された。これらの析出物の形態は表面からの観察の際に見られたものと一致しており、その断面をとらえたものであると考えられる。この観察結果はこれまでの研究において報告されている酸化皮膜の SEM による断面観察結果

と一致している[6]。また Cu メッキを施した試料では試料よりも Cu メッキ層のほうが優先的に研磨されていた。Fig. 11 に FE-SEM 観察結果から得られた大まかな酸化皮膜厚さの溶存酸素濃度依存性を示す。溶存酸素濃度の上昇に伴って酸化皮膜の厚さは増加していた。また SUS304 への Si 添加によって、同じ溶存酸素濃度で生成する酸化皮膜の厚さは薄くなっていた。このことからこれまでに報告されている Si 添加による SUS304 の IASCC 感受性の変化[2]は、生成する酸化皮膜の厚さの違いによるものである可能性が考えられる。

3.3 酸化皮膜の微細構造観察および化学分析結果

FE-TEM 観察用の酸化皮膜断面の薄膜試料は FIB を用いて作製した。使用した試料は、より厚い酸化皮膜が生成していると考えられる、飽和溶存酸素濃度の高温高圧水中で処理し酸化皮膜を生成させた SUS304 および SUS304Si 添加材である。

まず SUS304 の試料を用いて FIB 加工を試料の表面から行い、薄膜試料を作製した。その作製の手順を Fig. 12 に示す。FIB 加工では、試料表面への Ga⁺イオンの衝突により発生する二次電子による画像を観察しながら加工を進める。その際、観察するだけでも試料表面においてスパッタリングが起き、試料表面が損傷する。そのため、加工を始める前に、最終的に観察用の薄膜試料とする目的箇所の表面を、W 蒸着により保護した。そのようにして作製した薄膜試料の FE-TEM 観察結果を Fig. 13 に示す。酸化皮膜は明確には観察されなかった。表面の酸化皮膜は W 蒸着を行うまでの FIB チャンバー中の観察中に、スパッタリングにより損なわれてしまったと考えられる。観察中のスパッタリングによる表面の損傷の程度については評価されていないが、試料表面を構成している元素によっては、短時間の観察で 1 μm 程度の深さまでがスパッタリングにより損傷してしまう可能性も考えられる。また、FIB 装置では全く観察を行わないで W 蒸着を行うことは出来ない。よって、FIB チャンバーに試料を入れる以前に、酸化皮膜に対して何らかの保護を行っておく必要があると考えられる。またこの薄膜試料を用いて EDS 分析を試みたが、メッシュシートに使用した Mo による特性 X 線のピークが Si、P（りん）、S（硫黄）などのピークと重なり、分析は困難であった。

そこで次に SUS304 および SUS304Si 添加材を飽和溶存酸素濃度で処理した試料の表面をメッキによって保護し、断面を鏡面研磨した試料を用いて、試料の断面から FIB 加工を行った。加工手順については Fig. 14 に模式図を示した。メッシュシートは EDS 分析の際に、目的とするいずれの元素とも特性 X 線のピークが重ならないと予測される Cu 製とした。この加工方法では、FIB 加工は酸化皮膜に対して横方向から行うため、加工中に酸化皮膜がなくなってしまう可能性は小さくなると考えられる。また酸化皮膜の最表面はメッキによって保護されており、薄膜試料作製後も表面の位置を正確に知ることが出来ると考えられる。また酸化皮膜の厚さが厚い領域を選択して加工することが可能となる。

Fig. 15 に SUS304 を飽和溶存酸素濃度で処理した試料の表面を Ni メッキにより保護し断面を鏡面研磨した試料を用いて作製した薄膜試料の FE-TEM 観察結果を示す。試料表面

に生成した酸化皮膜断面の微細構造が観察された。この観察結果から飽和溶存酸素濃度の高温高圧水中で酸化皮膜を生成させたSUS304では、数100nmから1000nm程度の厚さの酸化スケールが生成しており、それらは微細な析出物で形成されている事が明らかになった。析出物の大きさは試料表面に近い領域で比較的大きく直径約100nmであり、合金素地に近づくにしたがって小さくなり、直径約50nmであった。以上の結果はFE-SEMおよびAFMによる表面観察結果と一致している。またEDSによる酸化皮膜の化学組成分析を行ったが、メッキに使用したNiが合金および酸化皮膜中のNiの分析の妨げとなった。またメッキ前に表面に蒸着したPtのピークはSi、P、Sなど他の元素のピークに重なり、分析の妨げとなった。そのため化学組成分析の結果は得られなかった。そこで次にFIB加工を行ったSUS304Si添加材にはEDS分析の際にピークが他の元素の分析の妨げとなりにくくと予測されるCuを蒸着及びメッキに使用した。

Fig.16にSUS304Si添加材を飽和溶存酸素濃度で処理した試料の表面をCuメッキによって保護し、断面を鏡面研磨した試料を用いて、同様の方法で酸化皮膜の断面からFIB加工を行い、作製した薄膜試料のFE-TEM観察結果を示す。酸化皮膜の一部は加工中破壊したが、観察可能な部分も得られた。こちらの試料においても酸化スケールは約100nm程度の微細な析出物で構成されている様子が観察された。全体の厚さはSUS304の場合よりも薄く、数100nm程度であった。また、酸化スケールと合金素地の境界に何らかの酸化皮膜と考えられる層が観察された。次にこれらの酸化皮膜の化学組成を明らかにするため、EDSによる化学組成分析を行った。Fig.17にその結果を示す。分析はFig.17の写真中の5つの点で行った。その結果、それぞれの位置で特徴的な化学組成の変化が分析された。この結果から考えられる、SUS304Si添加材を飽和溶存酸素濃度の高温高圧水中で処理した試料における酸化皮膜の構造をFig.18に示す。合金素地の上に厚さ10nm程度のCr酸化物の不動態皮膜が生成し、その上に塊状のFe酸化物からなる析出物が生成して酸化スケールを構成し、それらの上にSi酸化物の層が生成していると考えられる。また先に述べたESCAによる化学分析結果から、これらのCr酸化物は Cr_2O_3 でありFe酸化物は FeO であると考えられる。

4.まとめ

本研究ではステンレス鋼の酸化皮膜の断面観察用試料の作製方法を検討し、作製した試料を用いてその微細構造観察および化学組成分析を行った。

- (1) 表面酸化皮膜の観察試料作製において、その保護のため試料表面に Cu を蒸着し、Cu メッキを行うことが有効である。Ni メッキに比較して試料との密着性がよく、厚いメッキ層を生成させることができるのである。また断面を機械研磨する際にも充分に表面酸化皮膜を保護していた。さらに EDS 分析においても、分析の目的とする元素と特性 X 線のピークが重なりにくく、分析が容易である。
- (2) 表面酸化皮膜の微細組織観察用の薄膜試料の作製には FIB 加工法を用いることが有効である。またその際、表面をメッキにより保護した試料の断面を研磨し、その断面から FIB 加工を行うことにより、FIB 加工中の酸化皮膜の欠損の可能性は小さくなる。また表面酸化皮膜の最表面はメッキによって保護されているので、酸化皮膜の微細構造、化学組成などについて厚さ方向の位置依存性を知ることが出来る。
- (3) SUS304 および SUS304Si 添加材の表面に飽和溶存酸素濃度の 288°C の高温高圧水中で酸化皮膜を生成させた試料の断面観察を行った。その結果、酸化皮膜の微細構造が明らかになった。また EDS 分析および ESCA 分析の結果、SUS304Si 添加材では合金素地の上に厚さ 10nm 程度の Cr₂O₃ からなる不動態皮膜が生成し、その上に FeO の直径 100nm 程度の塊状の微細な析出物で構成される酸化スケールが生成しており、それらの上を Si 酸化物が覆っている、ということが明らかになった。

謝辞

本研究におけるメッキや試料断面の研磨などについては、耐食材料研究グループの鈴木富男氏に多くの助言とご指導をいただきました。FIB 加工法については材料照射解析グループ（現核融合炉開発推進室）の谷川博康氏に多くの助言とご指導を賜りました。また蒸着装置の取り扱いについては同じく材料照射解析グループの深井勝磨氏に助言をいただきました。またオートクレーブによる高温高圧水中での試料の処理については耐食材料研究グループの橋勝美氏に助言をいただきました。また ESCA による化学組成分析法については同じく耐食材料研究グループの加藤千明氏に多くの助言とご指導を賜りました。以上の方々に対し、ここに感謝の意を表します。

参考文献

- [1] Kodama, S. Suzuki et al., Proc. 6th Int. Symp. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems- Water Reactors, TMS, (1993) 583
- [2] 塚田隆「オーステナイトステンレス鋼の中性子照射誘起応力腐食割れに関する研究」
JAERI-Research 98-007
- [3] 本田卓、大橋健也、樋村栄二、古谷保正 “BWR 環境において鉄鋼材料表面に形成した酸化皮膜のキャラクタリゼーション” 防食技術, 37 (1988) 278-285
- [4] J. Robertson “ The mechanism of high temperature aqueous corrosion of stainless steels”
Corrosion Science, Vol. 32, No.4 (1991) 443-465
- [5] M. Da. Cunha Belo, M. Walls, N.E. Hakiki, J. Corset, E. Picquenard, G. Sagon and D. Noel
“ Composition, structure and properties of the oxide films formed on the stainless steel 316L in a primary type PWR environment” Corrosion Science, Vol. 40, No. 2/3 (1998) 447-463
- [6] Bjorn Beverskog and Kari Makela “Activity pickup in zinc doped PWR oxide” Proceedings of 1998 JAIF International Conference on Water Chemistry in Nuclear Power Plants, WATER CHMISTRY '98, 89-96
- [7] C. C. Lin, F. R. Smith “Electrochemical Potential Measurements Under Simulated BWR Chemistry Conditions” EPRI NP-6732, Project 2295-3, Interim Report March 1990
- [8] 平山秀雄、山科泰之、中村新一、川久保隆、菱田護 “高温純水中の電位制御下における 304 鋼の SCC 感受性と皮膜性状” 防食技術 34 (1985) 86-91

Table 1 試料の化学分析値 (wt.%)

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo
SUS304	0.051	0.52	1.51	0.021	0.002	10.19	18.4	0.01
Si添加材	0.056	1.42	1.48	0.017	0.002	9.93	18.35	<0.01

	V	Cu	Al	O	N	Ti	Nb	Co	B
SUS304	0.006	<0.01	<0.001	0.004	0.034	0.001	0.003	0.01	<0.0001
Si添加材	0.01	<0.01	0.002	0.003	0.034	0.003	0.002	0.01	<0.0001

Table 2 高温高压水中での酸化皮膜生成条件

	温度	圧力	時間	流速	溶存酸素濃度
条件1	288°C	8MPa	24時間	~0	200ppb (BWR条件)
条件2	288°C	8MPa	24時間	~0	~32ppm (飽和濃度)

オートクレーブ

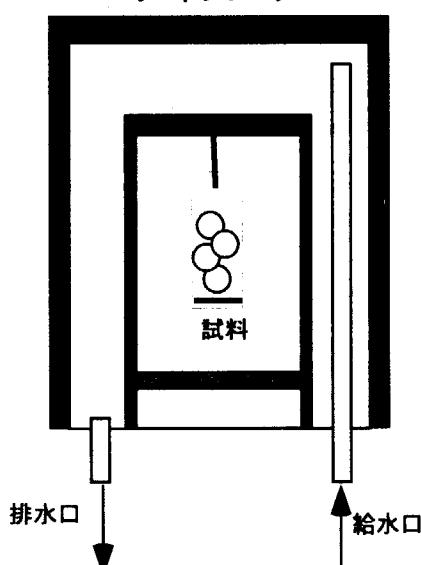
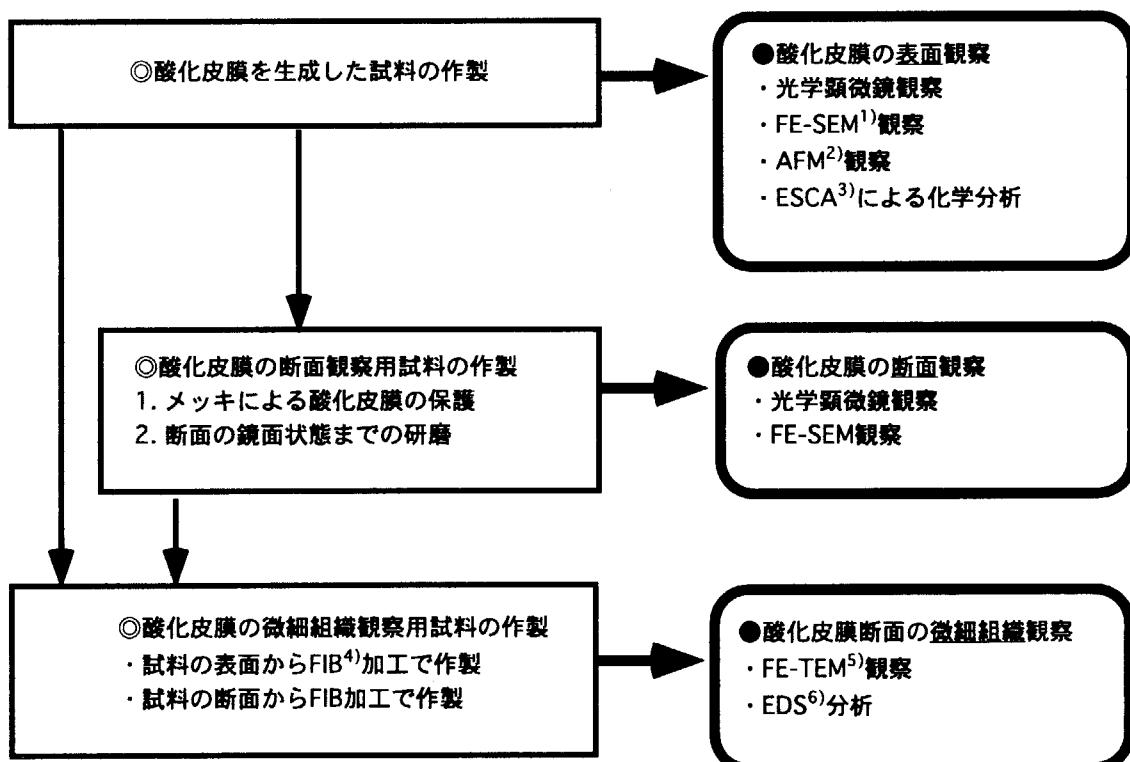


Fig. 1 オートクレーブ内での試料位置の模式図



1) FE-SEM : Field Emission gun - Scanning Electron Microscope

2) AFM : Atomic Force Microscope

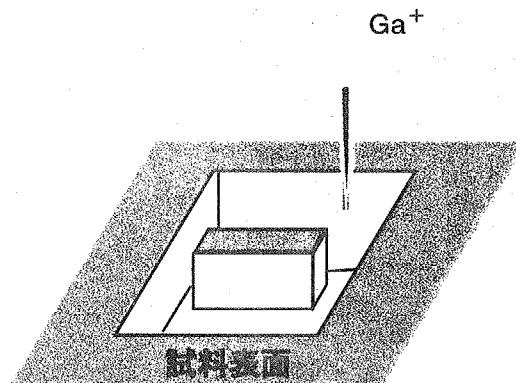
3) ESCA : Electron Spectroscopy for Chemical Analysis

4) FIB : Focused Ion Beam

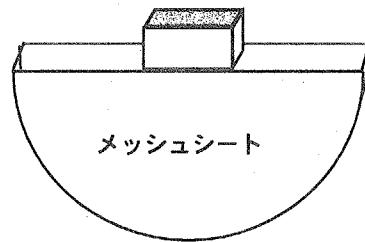
5) FE-TEM : Field Emission gun - Transmission Electron Microscope

6) EDS : Energy Dispersed X-ray Spectrometer

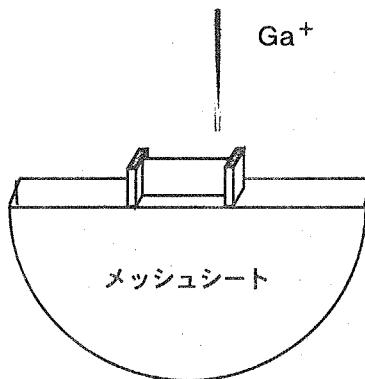
Fig. 2 試料作製、加工、観察の流れ図



(1) 試料表面の目的とする箇所の周囲をスパッタリング加工で掘り、
目的とする部分を掘り出す。

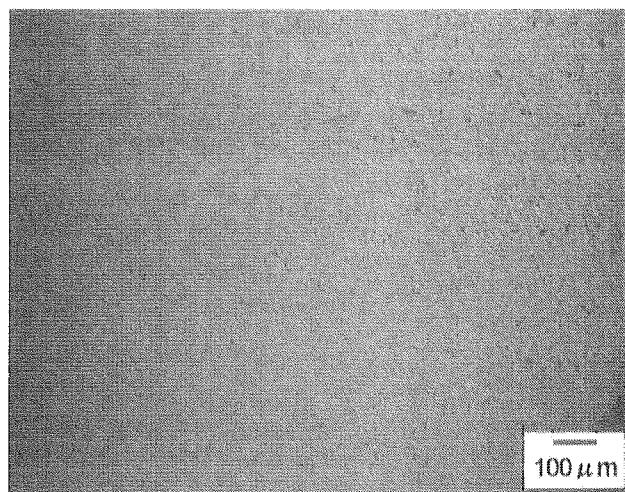


(2) 掘り出した試験片をメッシュシートに固定する。

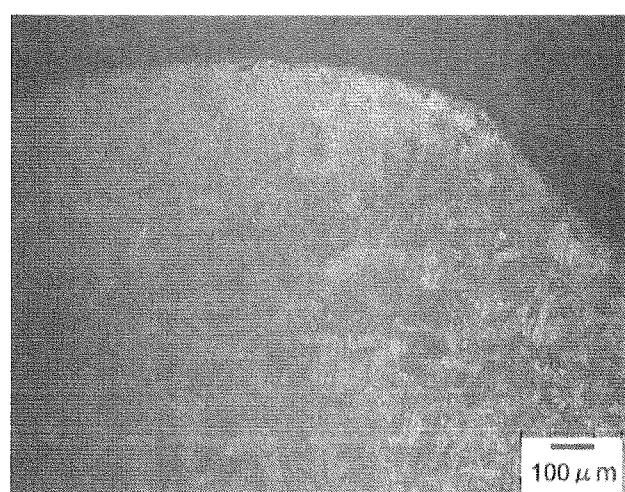


(3) 試験片をスパッタリング加工により薄膜化し、FE-TEM観察試料とする。

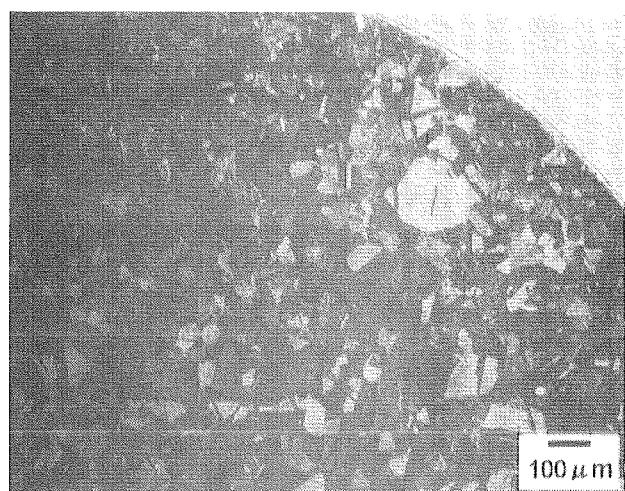
Fig. 3 FIB加工法による薄膜試料の作成方法



(a) 研磨直後の試料表面

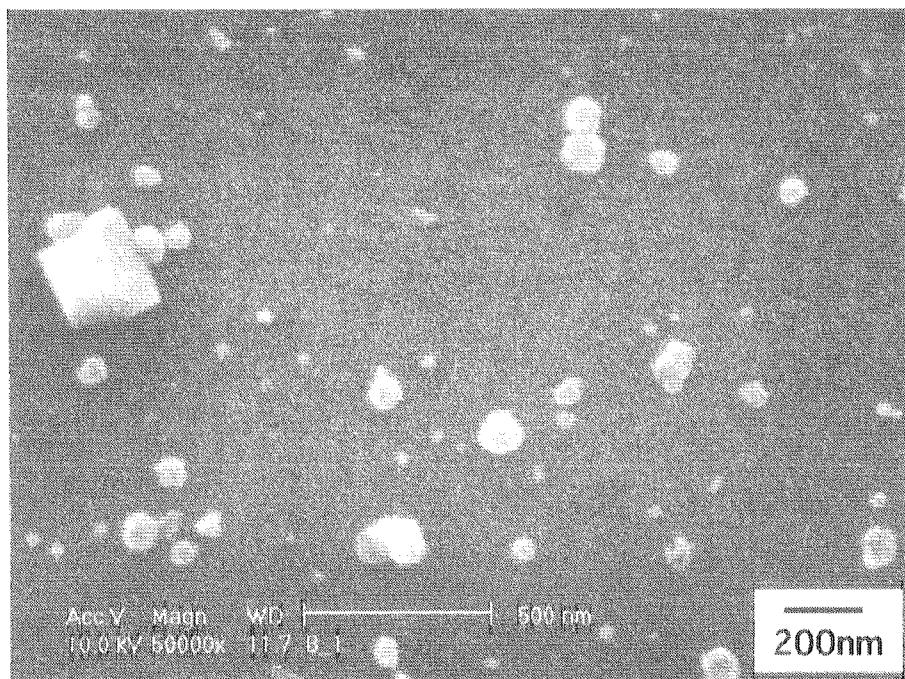


(b) 溶存酸素濃度200ppbの高温高圧水中で酸化皮膜を生成させた試料表面

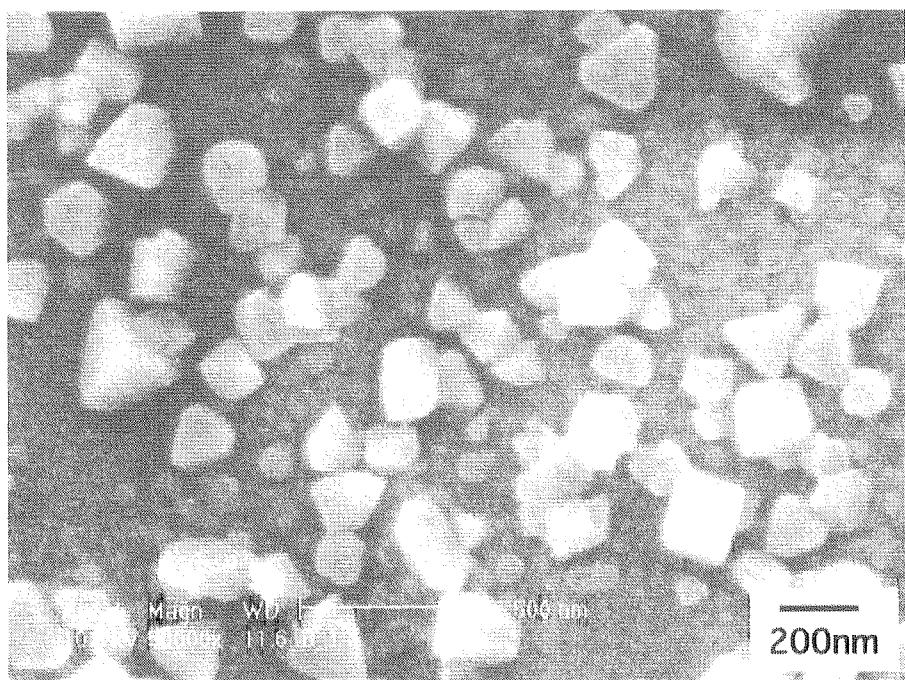


(c) 溶存酸素濃度が飽和濃度の高温高圧水中で酸化皮膜を生成させた試料表面

Fig.4 試料表面の光学顕微鏡観察結果



(a) 溶存酸素濃度200ppbの高温高圧水中で酸化皮膜を生成させた試料表面



(b) 溶存酸素濃度が飽和濃度の高温高圧水中で酸化皮膜を生成させた試料表面

Fig.5 試料表面のFE-SEM観察結果

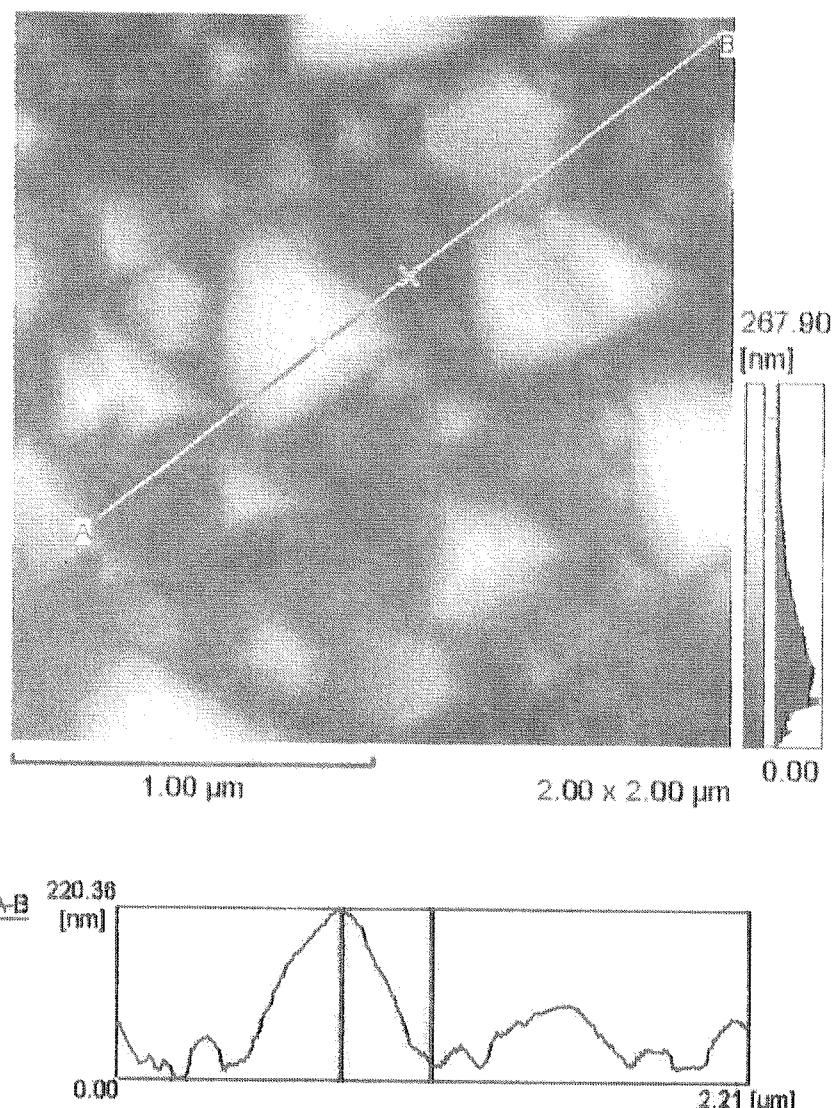
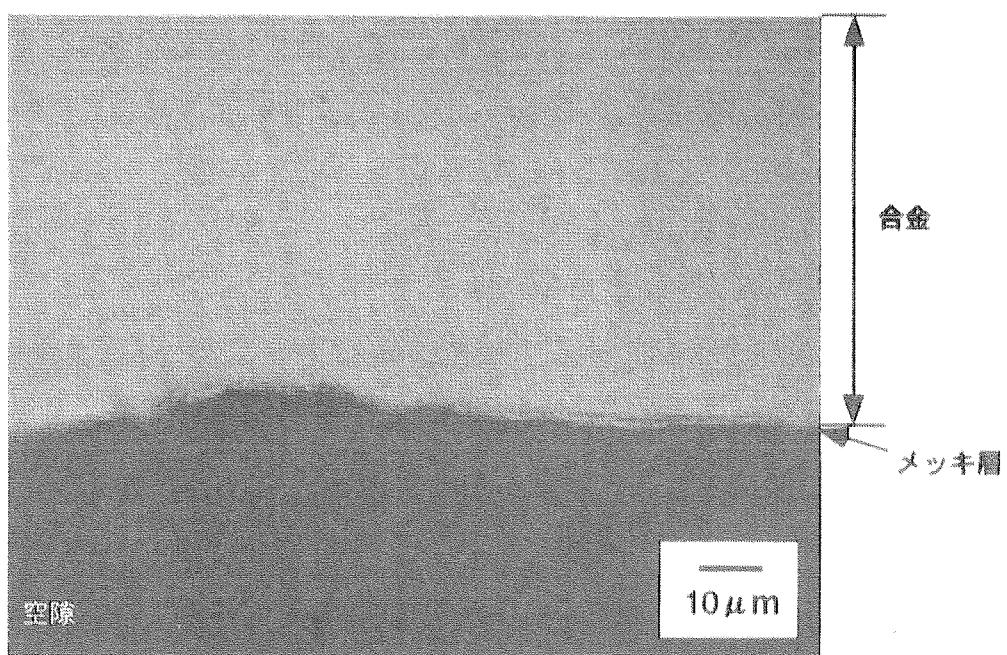
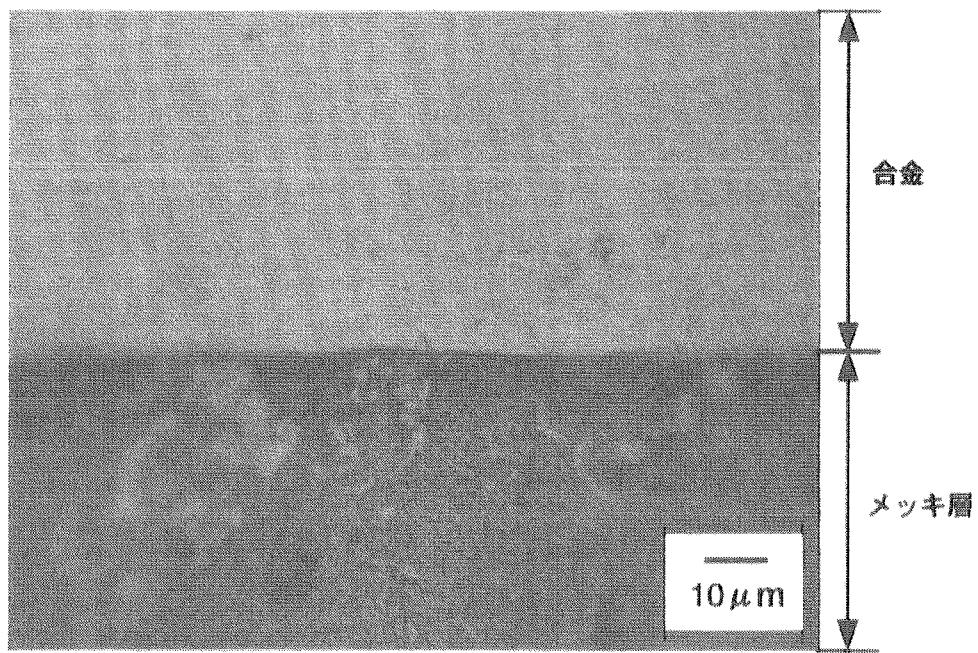


Fig.6 試料表面のAFM観察結果（飽和溶存酸素濃度の高温高圧水中で処理したSUS304）



(a) Niメッキで酸化皮膜を保護した試料



(b) Cuメッキで酸化皮膜を保護した試料

Fig. 7 試料の断面の光学顕微鏡観察結果

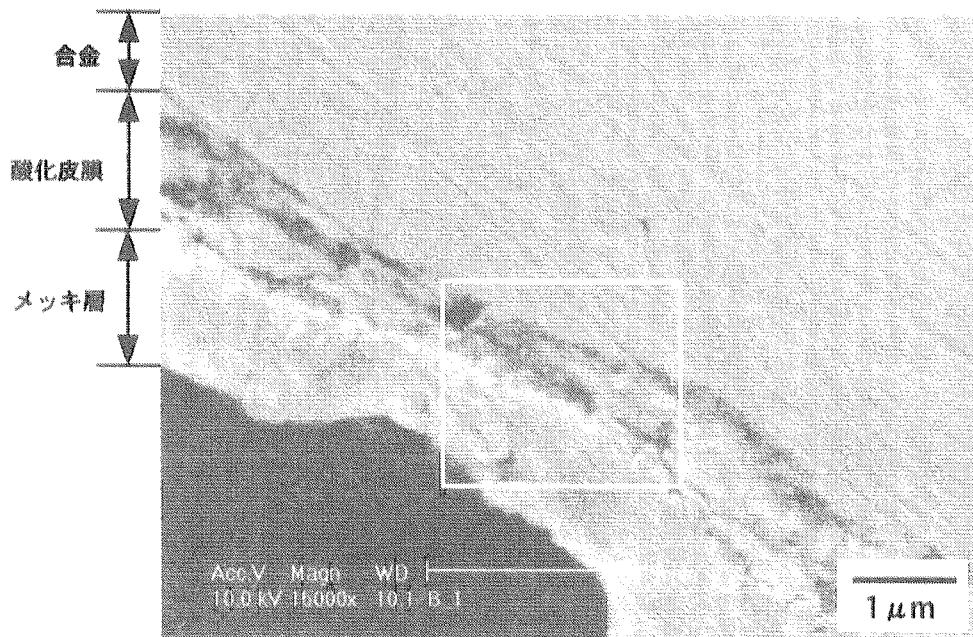


Fig.8(a) 飽和溶存酸素濃度の高溫高圧水中でSUS304に生成させた
酸化皮膜断面のFE-SEM観察結果 (Niメッキした試料)

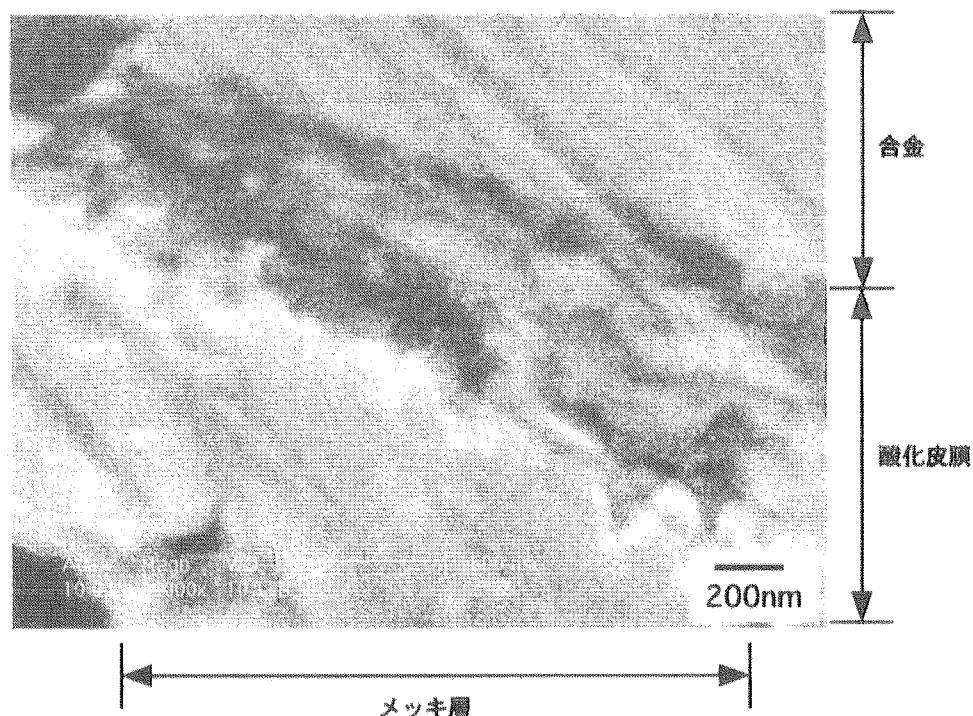


Fig.8(b) (a)の白枠内の拡大図

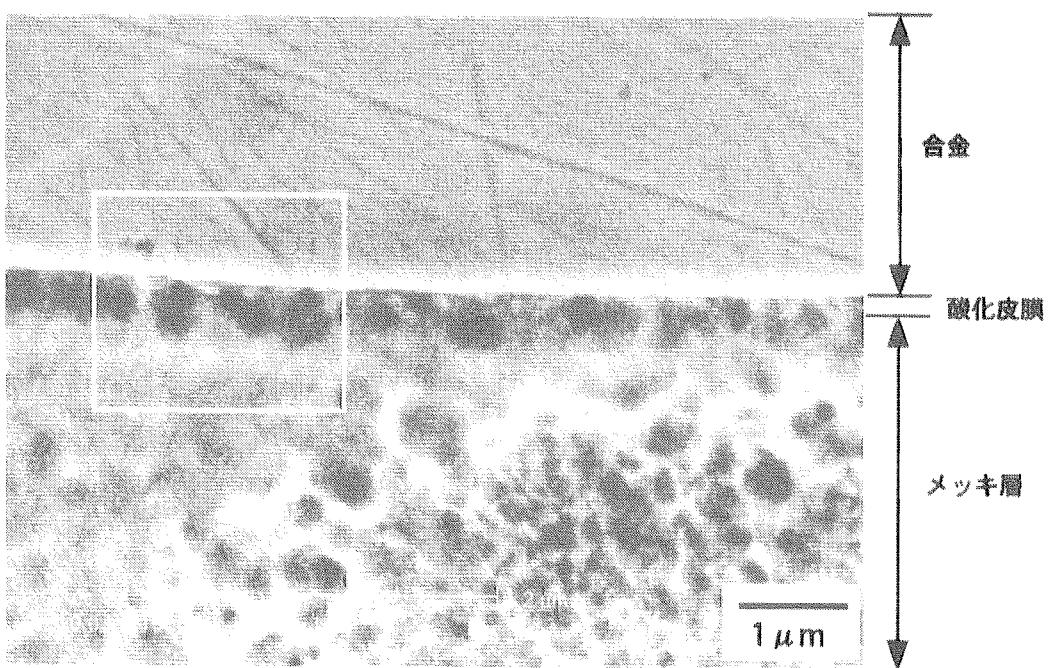


Fig.9(a) 200ppbの高温高圧水中でSUS304Si添加材に生成させた
酸化皮膜断面のFE-SEM観察結果 (Cuメッキした試料)

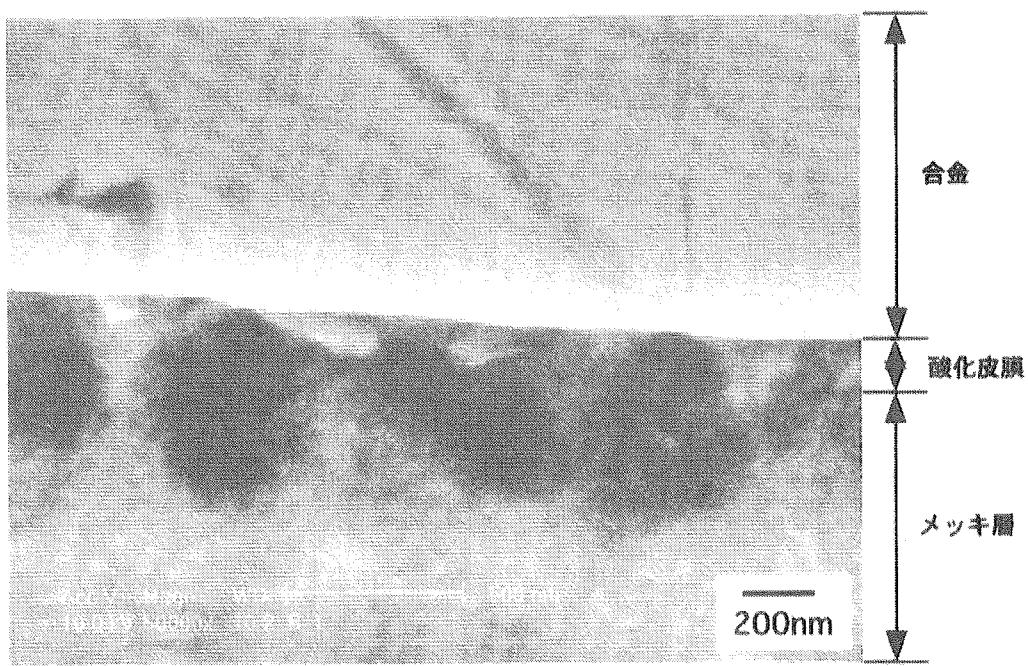


Fig.9(b) (a)の白枠内の拡大図

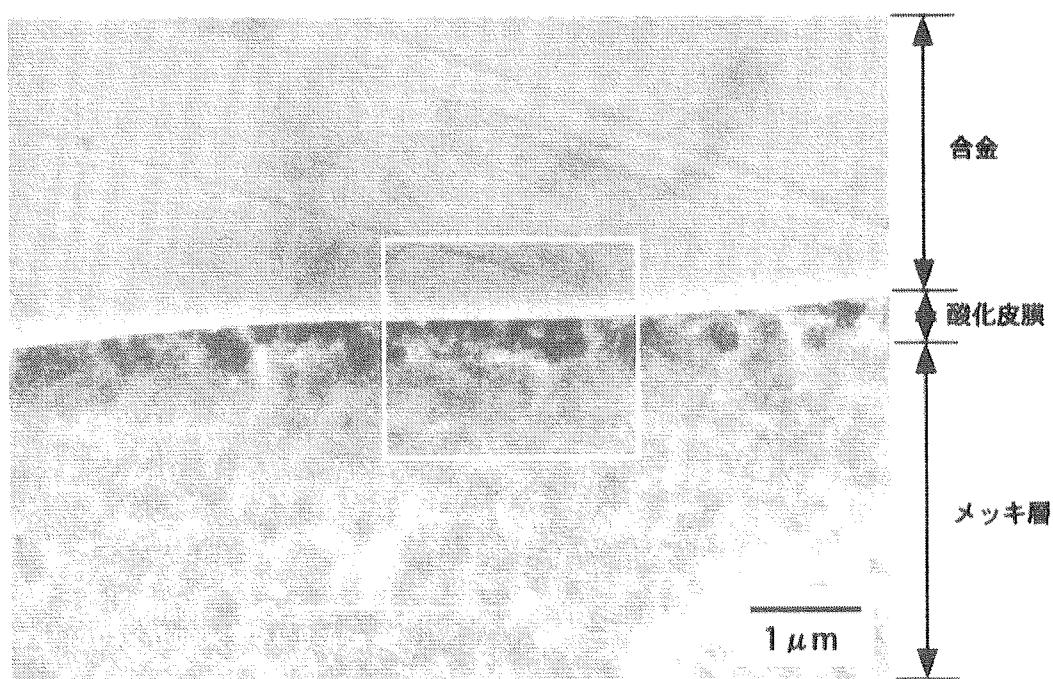


Fig.10(a) 飽和溶存酸素濃度の高温高圧水中でSUS304Si添加材に生成させた
酸化皮膜断面のFE-SEM観察結果 (Cuメッキした試料)

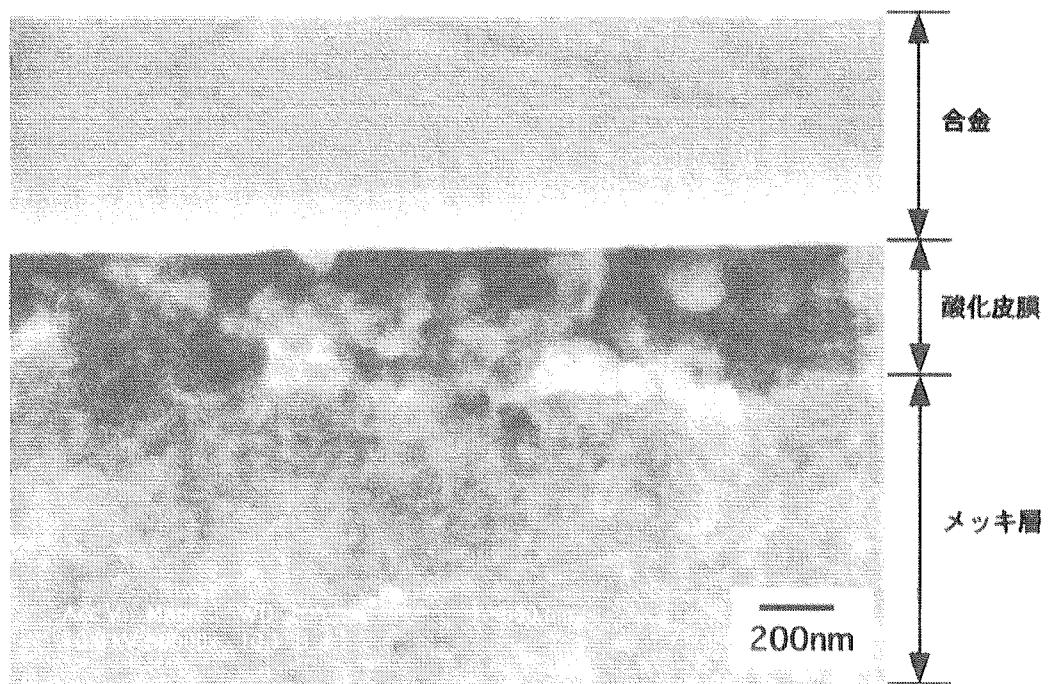


Fig.10(b) (a)の白枠内の拡大図

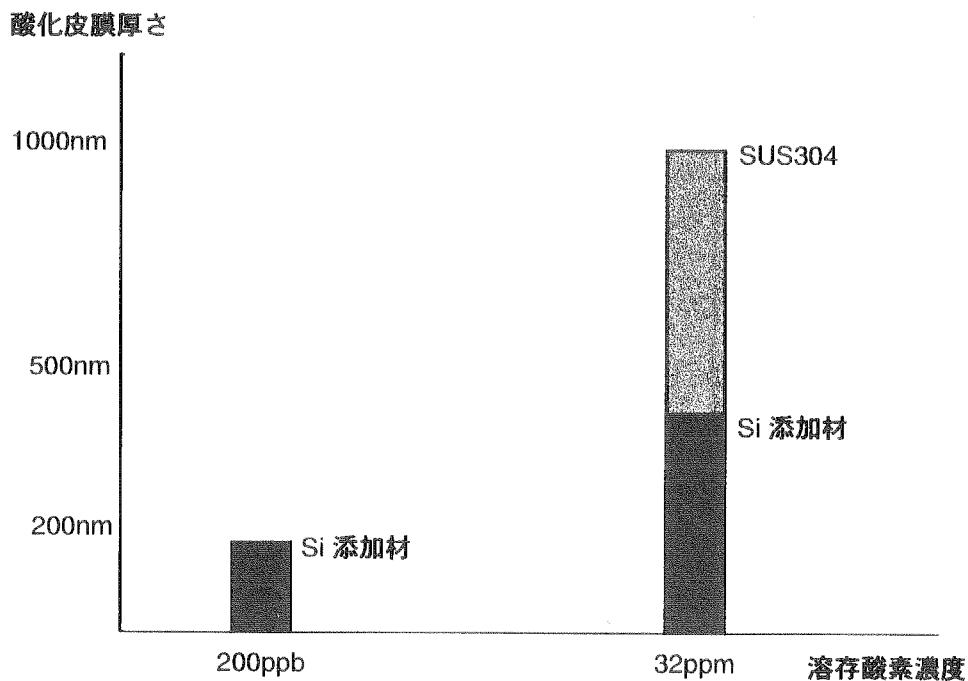


Fig.11 酸化皮膜厚さの溶存酸素濃度依存性

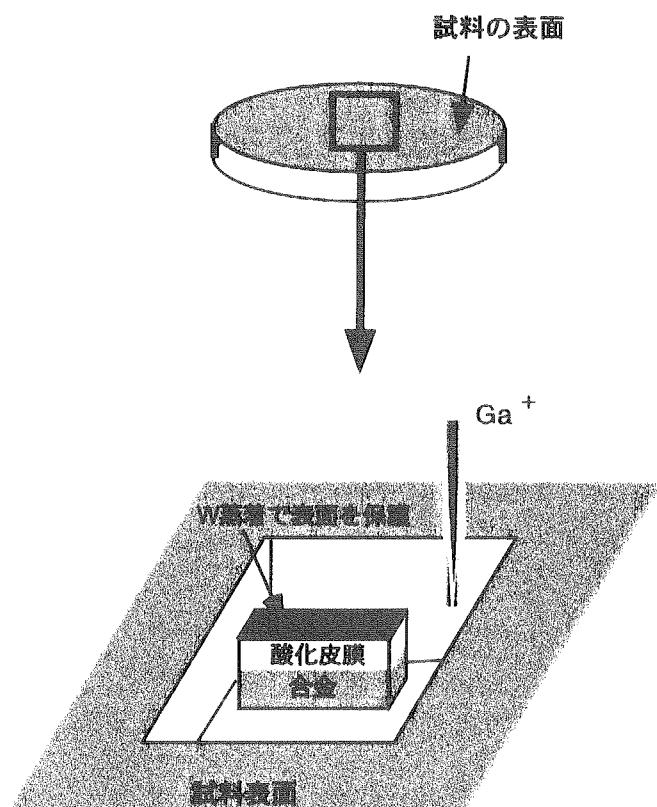


Fig.12 試料の表面からのFIB加工

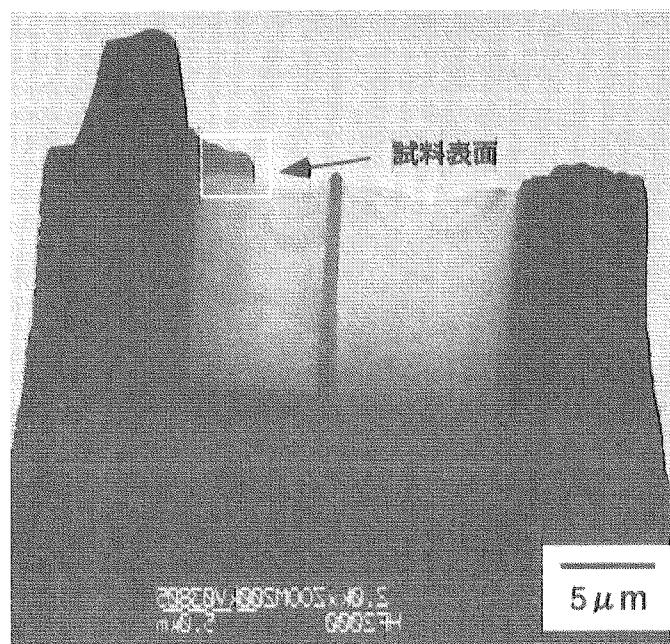


Fig13(a) 試料の表面からFIB加工した薄膜試験片のFE-TEM観察結果

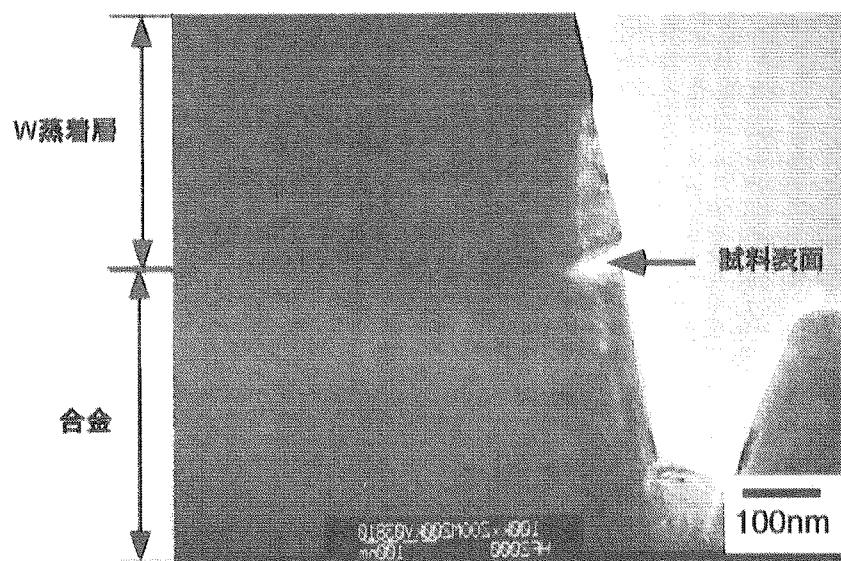


Fig13(b) (a)の白枠内の拡大図

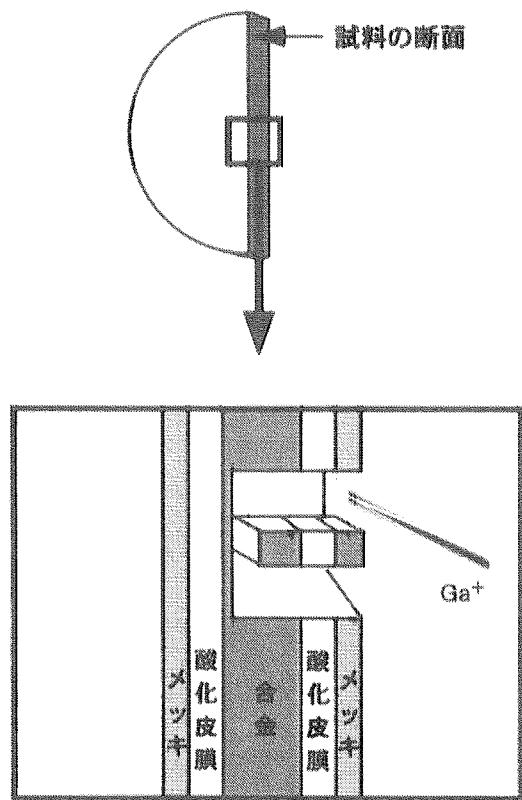


Fig.14 試料の断面からのFIB加工

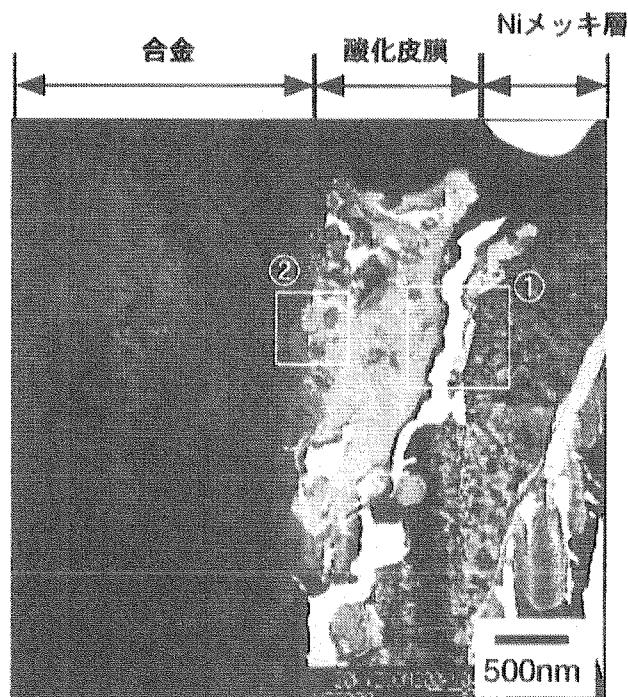


Fig15(a) 試料の断面からFIB加工した薄膜試験片のFE-TEM観察結果 (SUS304を飽和溶存酸素濃度の高温高圧水中で処理した試料)

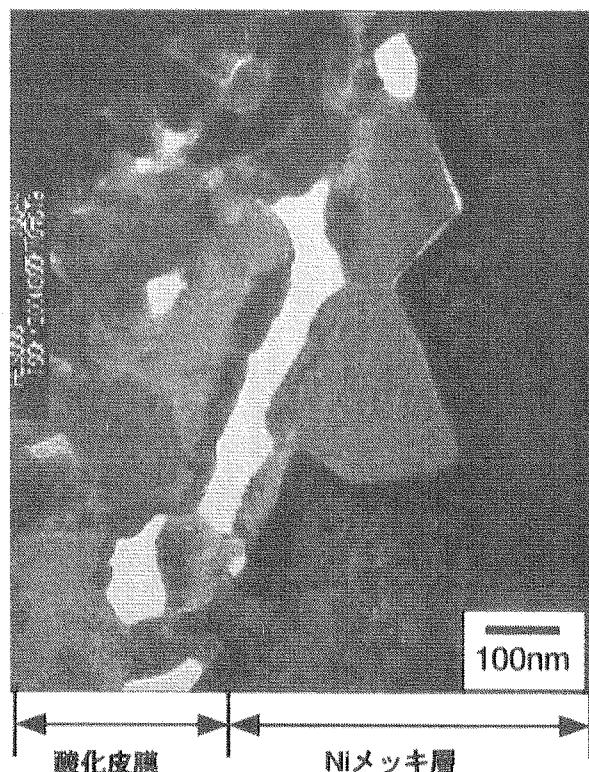


Fig15(b) (a)の白枠①内の拡大図

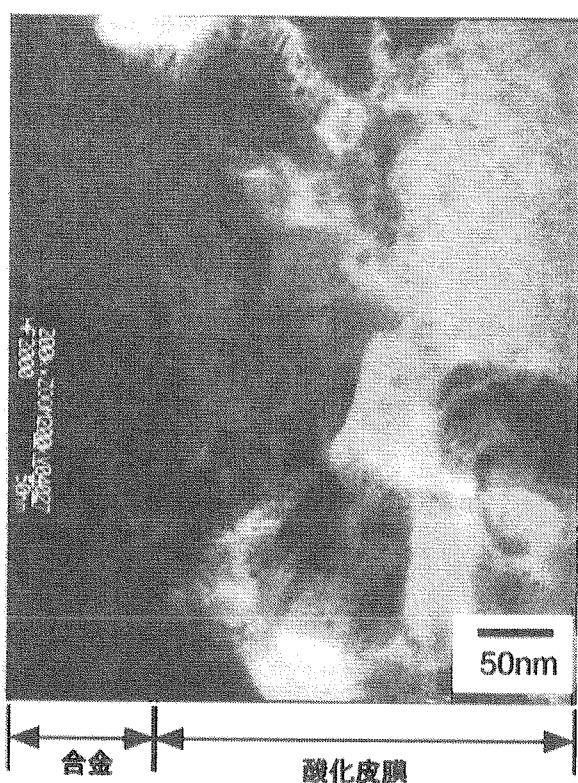


Fig15(c) (a)の白枠②内の拡大図

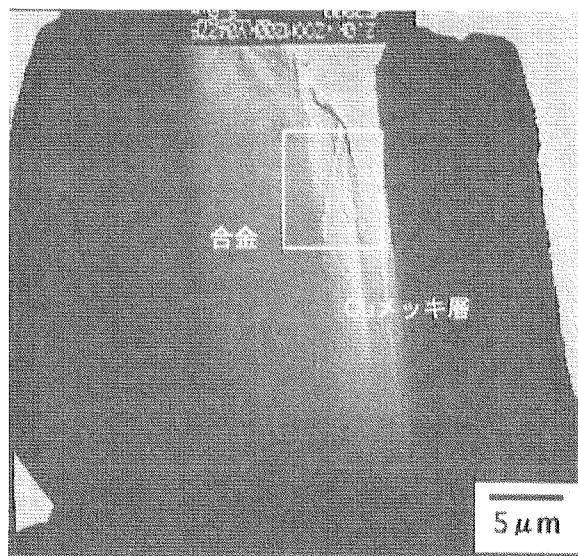


Fig16(a) 試料の断面からFIB加工した薄膜試験片のFE-TEM観察結果
(SUS304Si添加材を飽和溶存酸素濃度の高温高圧水中で処理した試料)

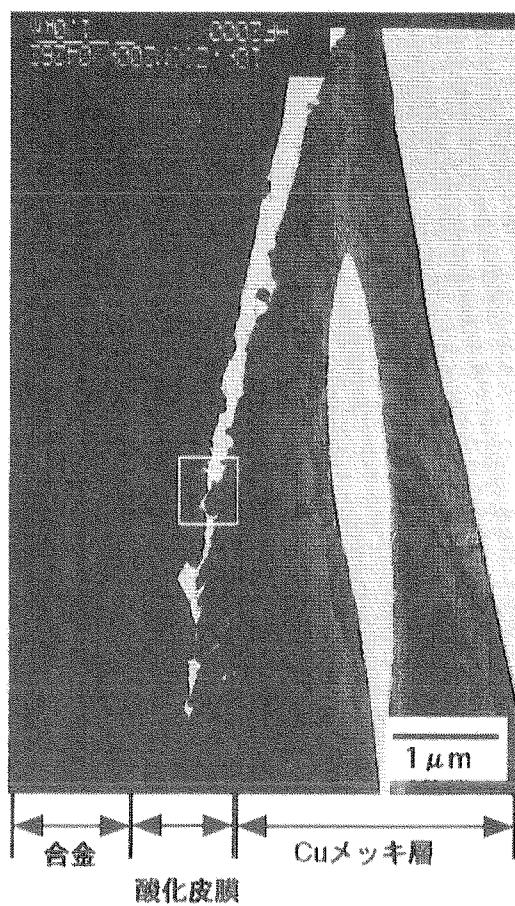


Fig16(b) (a)の白枠内の拡大図

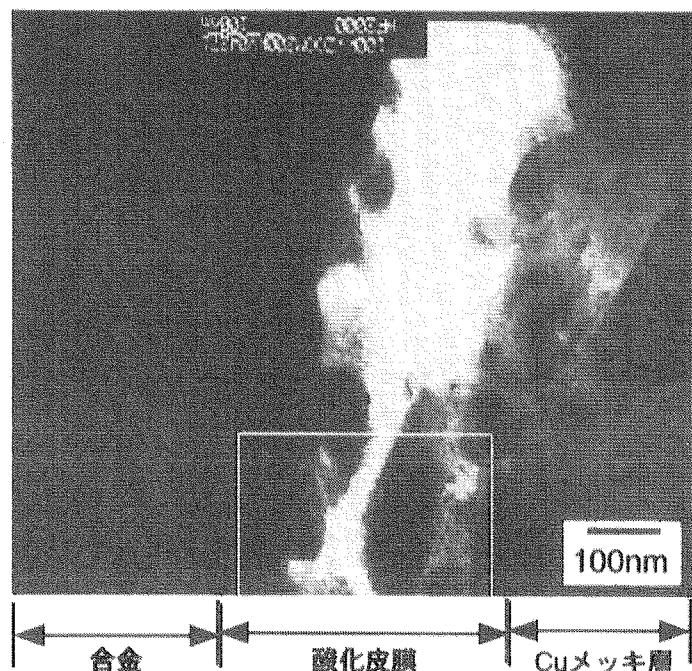


Fig16(c) (b)の白枠内の拡大図

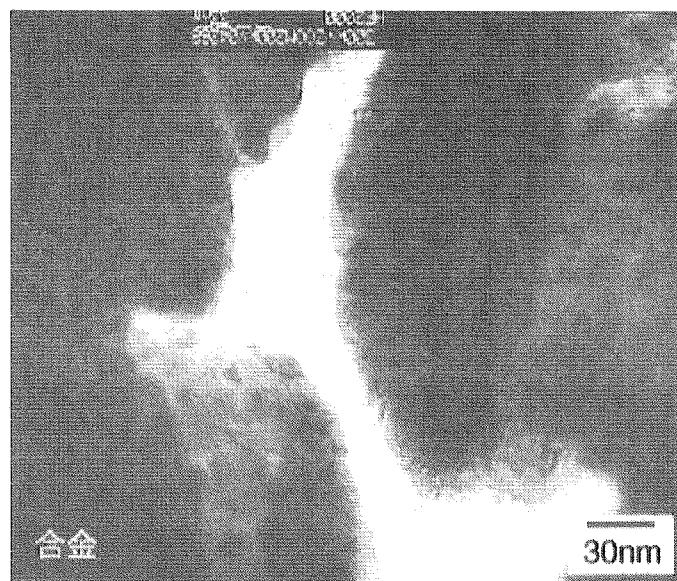


Fig16(d) (c)の白枠内の拡大図

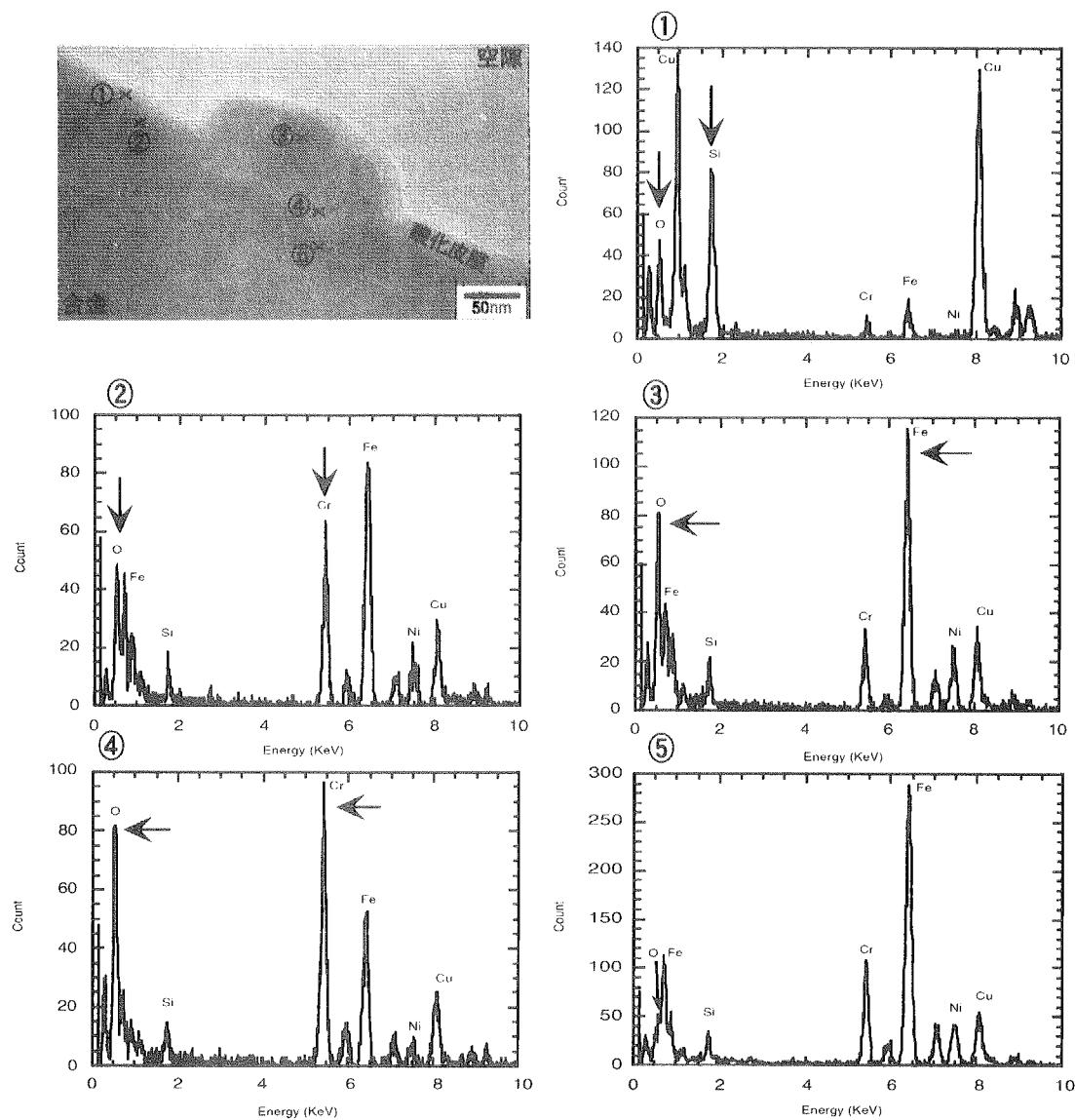


Fig.17 EDS分析結果；①でSi, Oが増加、②,④でCr, Oが増加、③でFe, Oが増加している。
⑤は通常のSUS304の合金組成だった。

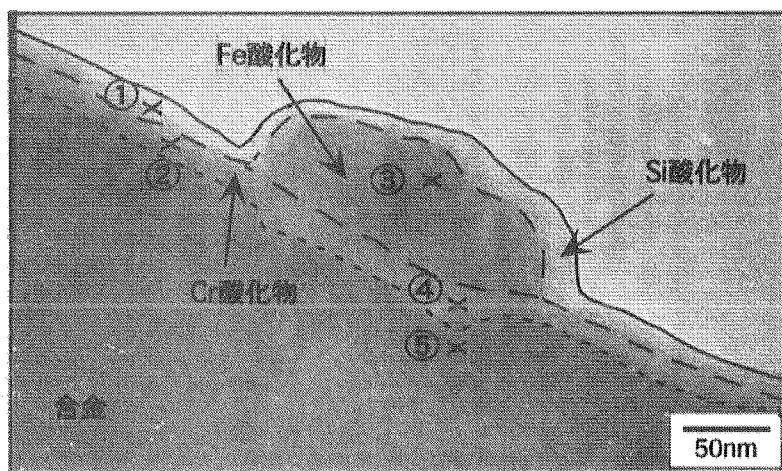


Fig.18 EDS分析結果から予測される酸化皮膜の構造

This is a blank page.

国際単位系(SI)と換算表

表1 SI基本単位および補助単位

量	名称	記号
長さ	メートル	m
質量	キログラム	kg
時間	秒	s
電流	アンペア	A
熱力学温度	ケルビン	K
物質量	モル	mol
光强度	カンデラ	cd
平面角	ラジアン	rad
立体角	ステラジアン	sr

表3 固有の名称をもつSI組立単位

量	名称	記号	他のSI単位による表現
周波数	ヘルツ	Hz	s ⁻¹
力	ニュートン	N	m·kg/s ²
圧力、応力	パスカル	Pa	N/m ²
エネルギー、仕事、熱量	ジュール	J	N·m
功率、放射束	ワット	W	J/s
電気量、電荷	クーロン	C	A·s
電位、電圧、起電力	ボルト	V	W/A
静電容量	ファラード	F	C/V
電気抵抗	オーム	Ω	V/A
コンダクタンス	ジーメンス	S	A/V
磁束	ウェーバ	Wb	V·s
磁束密度	テスラ	T	Wb/m ²
インダクタンス	ヘンリー	H	Wb/A
セルシウス温度	セルシウス度	°C	
光束	ルーメン	lm	cd·sr
照度	ルクス	lx	lm/m ²
放射能	ベクレル	Bq	s ⁻¹
吸収線量	グレイ	Gy	J/kg
線量当量	シーベルト	Sv	J/kg

表2 SIと併用される単位

名称	記号
分、時、日	min, h, d
度、分、秒	°, ′, ″
リットル	L, L
トントン	t
電子ボルト	eV
原子質量単位	u

$$1 \text{ eV} = 1.60218 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$1 \text{ u} = 1.66054 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

表5 SI接頭語

倍数	接頭語	記号
10 ¹⁸	エクサ	E
10 ¹⁵	ペタ	P
10 ¹²	テラ	T
10 ⁹	ギガ	G
10 ⁶	メガ	M
10 ³	キロ	k
10 ²	ヘクト	h
10 ¹	デカ	da
10 ⁻¹	デシ	d
10 ⁻²	センチ	c
10 ⁻³	ミリ	m
10 ⁻⁶	マイクロ	μ
10 ⁻⁹	ナノ	n
10 ⁻¹²	ピコ	p
10 ⁻¹⁵	フェムト	f
10 ⁻¹⁸	アト	a

(注)

- 表1～5は「国際単位系」第5版、国際度量衡局1985年刊行による。ただし、1eVおよび1uの値はCODATAの1986年推奨値によった。
- 表4には海里、ノット、アール、ヘクトルも含まれているが日常の単位なのでここでは省略した。
- barは、JISでは流体の圧力を表わす場合に限り表2のカテゴリーに分類されている。
- EC関係理事会指令ではbar、barnおよび「血圧の単位」mmHgを表2のカテゴリーに入れている。

換算表

力	N(=10 ³ dyn)	kgf	lbf	圧	MPa(=10 bar)	kgf/cm ²	atm	mmHg(Torr)	lbf/in ² (psi)
	1	0.101972	0.224809		1	10.1972	9.86923	7.50062 × 10 ³	145.038
	9.80665	1	2.20462		0.0980665	1	0.967841	735.559	14.2233
	4.44822	0.453592	1		0.101325	1.03323	1	760	14.6959
					1.33322 × 10 ⁻⁴	1.35951 × 10 ⁻³	1.31579 × 10 ⁻³	1	1.93368 × 10 ⁻²
					6.89476 × 10 ⁻³	7.03070 × 10 ⁻²	6.80460 × 10 ⁻²	51.7149	1

エネルギー・仕事・熱量	J(=10 ⁷ erg)	kgf·m	kW·h	cal(計量法)	Btu	ft · lbf	eV	1 cal = 4.18605 J(計量法)	
								1	= 4.184 J(熱化学)
	1	0.101972	2.77778 × 10 ⁻⁷	0.238889	9.47813 × 10 ⁻⁴	0.737562	6.24150 × 10 ¹⁸		= 4.1855 J(15 °C)
	9.80665	1	2.72407 × 10 ⁻⁶	2.34270	9.29487 × 10 ⁻³	7.23301	6.12082 × 10 ¹⁹		= 4.1868 J(国際蒸気表)
	3.6 × 10 ⁶	3.67098 × 10 ⁵	1	8.59999 × 10 ⁵	3412.13	2.65522 × 10 ⁶	2.24694 × 10 ²⁵		
	4.18605	0.426858	1.16279 × 10 ⁻⁶	1	3.96759 × 10 ⁻³	3.08747	2.61272 × 10 ¹⁹		仕事率 1 PS(仮馬力)
	1055.06	107.586	2.93072 × 10 ⁻⁴	252.042	1	778.172	6.58515 × 10 ²¹		= 75 kgf·m/s
	1.35582	0.138255	3.76616 × 10 ⁻⁷	0.323890	1.28506 × 10 ⁻³	1	8.46233 × 10 ¹⁸		= 735.499 W
	1.60218 × 10 ⁻¹⁹	1.63377 × 10 ⁻²⁰	4.45050 × 10 ⁻²⁶	3.82743 × 10 ⁻²⁰	1.51857 × 10 ⁻²²	1.18171 × 10 ⁻¹⁹	1		

放射能	Bq	Ci	吸収線量	Gy	rad	照射線量	C/kg	R	線量当量	Sv	rem
	1	2.70270 × 10 ⁻¹¹		1	100		1	3876		1	100
	3.7 × 10 ¹⁰	1		0.01	1		2.58 × 10 ⁻⁴	1		0.01	1

(86年12月26日現在)

ステンレス鋼における表面酸化皮膜の微細構造観察に関する検討

R100

古紙配合率100%
白色度70%再生紙を使用しています。