

# 軽水炉冷却水環境下での合金材料の応力腐食割れのメカニズムに関する研究 -高温高圧水 In-situ 環境下実験-

Study on the mechanism of stress corrosion cracking in the alloys under the environment of the light water reactors.  
-In-situ experiments under high temperature and high pressure water environment-

米澤 利夫<sup>1)</sup>

Toshio YONEZAWA

渡邊 真史<sup>1)</sup>

Masashi WATANABE

庄子 哲雄<sup>1)</sup>

Tetsuo Shoji

菖蒲 敬久<sup>2)</sup>

Shobu TAKAHISA

<sup>1)</sup> 東北大学<sup>2)</sup> 原子力機構

## (概要)

軽水炉用一次冷却水環境下での「鋭敏化によらない応力腐食割れ」の機構解明のためには、まず高温高圧水環境下での表面酸化皮膜の生成状態を実験的に解明する必要がある。本課題では、昨年までに改良を加えた放射光回折実験専用オートクレーブとBL22XUの設備を使い、さらなるIn-situ実験を行い、必要な測定ノウハウの向上を図った

## キーワード:

鋭敏化、応力腐食割れ、軽水炉用材料、オーステナイト系ステンレス、In-situ 実験、X線回折

## 1. 目的

清浄な大気中環境下では極めて腐食を生じにくいオーステナイト系ステンレス鋼やNi基合金であっても、原子力発電用軽水炉の一次冷却水環境下では応力腐食割れが生じる事がある。その機構としては、これまで合金中の結晶粒界におけるCr炭化物の析出とそれに伴う周辺領域でのCr欠乏層生成に伴う粒界腐食、すなわち「鋭敏化による応力腐食割れ」が注視され、「鋭敏化」を起こしにくい対策材の開発が進められてきた。しかしながら、近年、軽水炉一次冷却水環境下での応力腐食割れには「鋭敏化」に依らないものがあることが発見され、以来、その発生機構について強い関心が集まっている。そこで我々は、これまで明らかにしてきた応力・動的ひずみ加速酸化機構がき裂進展の本質である可能性に基づき、実験/理論両面にわたる研究を推進しつつ、応力場、固体酸化反応、拡散場等を練成させた理論式を確立するべく努力を続けてきた。

実験的研究における更なる進展のためには、表面酸化被膜の構造やその形成過程の観察、酸化皮膜が母相に及ぼす力学的影響などを可能な限り現実の状況に近い条件下かつ非破壊で観測する実験手法の開発は、避けて通ることができない。もちろん、非破壊という点では、あらかじめ酸化を済ませた試験片を大気中で計測するいわゆるEx-situ実験の方が、計測はより容易である。しかし、Ex-situ実験だけの知見では、応力腐食割れが起きる環境下とは大きく異なる状態にしてしまった後の事後的な解析となってしまう、その妥当性や信頼性には一定の留保をつけざるを得ない。従って、高温高圧水中の応力負荷環下でのIn-situ実験を行いEx-situ実験と対照することは、誤った解釈や無意味に錯綜した議論を避ける上でも不可欠である。そこで、我々はこれまでにJAEAのBL22XUで軽水炉冷却水模擬環境下In-situ実験を実現するべくBL22XUで装置の開発・改良および実験ノウハウの蓄積を行いつつ、テスト計測を行ってきた。本稿では、2010A期における進展について報告する。

## 2. 方法

本課題では、BL22XUの水平振り4軸回折計を用い、X線回折実験の他に蛍光X線スペクトル測定を試みた。実験に際しては、水平振り4軸回折計から $\chi$ クレイドルと $\phi$ 軸を撤去し、 $\omega$ 軸ステージ上に $x$  $y$ 並進ステージを増設した上で、専用オートクレーブを搭載して使用した。専用オートクレーブ内部には、0.3kN程度の引張り応力が負荷されたノッチ付きの試験片が納められ、沸騰水型原子炉の一次冷却水が循環するようになっている。入射X線としては、エネルギーは20keVのものをミラーで集光し、さらにビームサイズを発散スリットで約 $50 \times 1000 \mu\text{m}^2$ 程度に制限して使用している。なお、ビームサイズは入射角および試験片のノッチ底部の計測対象エリアのサイズなど応じて適宜調整した。入射X線は専用オートクレーブの上流側に設けられた人工ダイヤモンド製の窓を通じて、試験片に入射する。回折X線あるいは蛍光X線は、下流側人工ダイヤモンド製窓から出射し、 $2\theta$ アーム状の2段組の受光スリットの後に設けられたディテクタで計測される。 $\omega$ 軸を調整することにより、試験片表面へのX線入射角を変えることができ、これによりX線の試験片への侵入深さを変化させている。また、蛍光測定時にはディテクタを載せた $2\theta$ 軸を $\omega$ 軸の回転と同じだけ回転させ、出射X線の光路長が変化しないように配慮した。なお、本研究課題では、オートクレーブ内部の水質と温度は、循環高温高圧水は沸騰水型原子炉の一次冷却水を模擬したものを基本として、一部、酸素濃度変えるなどしてその影響を調べるための予備測定も行っている。

### 3. 研究成果

昨年度の実験で回折計を静止しているにも関わらず、回折X線の強度が周期的に振動することが見いだされたため、実験を続けながらトライアンドエラーで原因の特定と対策を進めてきた。オートクレーブ内部の水の循環・対流の抑制、MOSTABプログラム制御による光学系のゆらぎの抑制などの対策を施した結果、ほとんど振動が起きないか、極まれに位置の揺れに換算して $5 \mu\text{m}$ 以下程度の振動にまで改善することができている。さらに、本課題では、実験開始前にあらかじめ引張り応力負荷軸の周囲の水の対流をより抑制するための改良を施し、ほぼ振動を抑制できることが確かめられた。

これまでの測定によって、In-situでも結晶系の全く異なる2種類の表面酸化物の存在を確認することができ、大気中とIn-situでは2種類の酸化物の間での強度比に変動が起きる場合があることなどが観測されている。本課題で系統性や再現性の確認を試みたところ、一部の測定では再現性を検証することに成功したものの、強い水質依存性や試験片依存性が認められ、整合性のある系統的測定ができたとはいいがたい状況となった。さらに続けて実験を行い、諸要素の関係を整理する必要がある。また、軽水炉一次冷却水をより正確に模擬したはずの実験では、2種類のうち一方の強度が弱く、よいS/N比では測定することが難しいという問題に直面した。この点ではさらなる改善が必要であることが判明し、現在、対策を準備中である。

また、これらのX線回折実験に加えて、本課題では、表面が酸化することによって生じた金属元素の密度の深さ方向の変化を観測するための第一歩として、斜入射X線を使った蛍光X線測定のテストを行った。その結果、Cr, Fe, Niの元素が発する蛍光のうち、Crについてはエネルギーが低いために水やダイヤモンド窓などに吸収されてしまい、定量的な比較は困難であるが、他のFe, NiについてはIn-situ測定の可能性を確認することができた。ただし、定量的な議論のためには、さらなる精密や吸収補正や実験精度の向上などの工夫が必要である。この点については、順次向上させていく予定である。

### 4. 結論・考察

X線回折実験と蛍光X線測定とが比較的短時間で切り替える実験ノウハウが得られた。両者の測定手法が完全に確立すれば、表面酸化皮膜の種類とその積層構造についてより相補的かつ詳細な情報が得られることが期待される。また、一部の回折実験では、結晶系の全く異なる2種類の表面酸化物の存在比が環境によって著しく変化を受けている可能性がますます高まってきた。現段階ではその影響を系統的に整理するには到っていないものの、少なくともEx-situ実験だけでは応力腐食割れについての直接的な知見を与えていない可能性があることを示唆しており、将来の実験的研究の方向性について重要な端緒を与えていると考えるべきである。この点に留意しつつ、今後のさらなる実験手法の開発とデータの蓄積を行っていく予定である。