

沸騰水型および加圧水型軽水炉用合金材料における応力腐食割れに関する高温 高圧水中 In-situ 実験

In-situ study on stress corrosion cracking of austenitic stainless steels for light water reactors (BWR and PWR) in high temperature and high pressure water environments.

米澤 利夫¹⁾ 渡邊 真史¹⁾ 庄子 哲雄¹⁾ 菖蒲敬久²⁾
Toshio YONEZAWA Masashi WATANABE Tetsuo SHOJI Shobu TAKAHISA

¹⁾東北大学 ²⁾原子力機構

(概要)

これまで、沸騰水型および加圧水型軽水炉用合金材料であるオーステナイトステンレス鋼について、高温高圧水環境下での応力腐食割れの機構解明に資する基礎的知見を得ることを目的として、これまで開発してきた放射光回折実験専用オートクレーブと BL22XU の回折計を使って In-situ 環境下 X 線回折実験を行ってきた。今回の 2011A 期では、沸騰水型炉の高温高圧水環境下における「鋭敏化によらない応力腐食割れ」について、Normal Water Chemistry 水質環境 (NWC) を、Hydrogen Water Chemistry 水質環境 (HWC) に変更した場合にどのような表面酸化皮膜の性状の変化が起きるか検討を行った。その結果、一旦 NWC 環境で安定に生じた酸化皮膜であっても、HWC 環境に変えることで酸化皮膜中の酸化物の種類の存在比が変化することが確かめられた。

キーワード：非鋭敏化、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

近年、軽水炉におけるオーステナイト系ステンレス鋼及び Ni 基合金について「鋭敏化（粒界 Cr 欠乏層生成に伴う粒界近傍での腐食に対する鋭敏化）」によらない応力腐食割れが発見されて以来、そのメカニズムの解明が強く望まれている。本研究グループは、これまでに独自の解析技術により応力・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を示し、き裂先端応力場と固体酸化反応、拡散場を練成させた理論式を確立するべく、実験／理論両面にわたる研究を推進中である。

このためには、まず X 線回折および蛍光 X 線測定による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明らかにすることが必要になる。大抵は、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 実験が行われることになるが、Ex-situ 実験自体は軽水炉実機とは大きく異なる状態での事後的な解析であり、単独ではいわゆる「死体解剖」である点は否めない。結局、高温高圧水中の応力負荷環下での In-situ 実験と対照をしてはじめて信頼に足る議論が可能となる。そこで、我々はこれまで 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測定を重ねてきた。本課題では、水質と形成される酸化皮膜の関係を探る実験の一環として、Normal Water Chemistry 水質環境 (NWC) を、Hydrogen Water Chemistry 水質環境 (HWC) に変更した場合にどのような表面酸化皮膜の性状の変化が起きるか検討を行った。

2. 方法

BL22XU 専用オートクレーブに計測の対象となるノッチ付きの試験片収め、まず、沸騰水型原子炉の NWC 環境を模擬した状態であらかじめ 46 日間酸化した後、オートクレーブごと回折計に搭載して最初の計測を行うこととした。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から試験片に入射し、回折 X 線が下流側の人工ダイヤモンド製窓から出射す

る構造となっている。この専用オートクレーブを搭載するために、水平振り4軸回折計から χ クレイドルと ϕ 軸を撤去し、 ω 軸ステージ上に x y 並進ステージを増設した状態で使用している。入射X線は、エネルギーは20 keV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に応じて適宜調整した。 ω 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。

さらに、この最初の測定の後、水質をHWC環境(溶存酸素濃度を下げ、溶存水素濃度を上げた環境。D02 < 5 ppb、DH2 0.5 ppm程度)に変更し、そのまま35日間の酸化を行い、再びほぼ同様のIn-situ計測を行った。

3. 研究成果

これまでの我々の測定によって、In-situでも結晶系の異なる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などが観測されている。さらに、これらの存在比には水質依存性がある可能性が認められ、より詳しい系統的測定が必要となっていた。本研究で用いているオートクレーブは、通常によく使用されるステンレス製ではなく、Ni基合金製である。そこで本課題では、前回までの知見を元にNWC、HWCともに、Feイオン源としてステンレス鋼メッシュを試験片とともに同梱することとした。その結果、まず、NWC環境においては前回までの実験のとおり、In-situにおいても2種類の表面酸化物が安定して存在することが確認された。

また、前回までの実験において、2種類の表面酸化物のうち一方は、Feイオン源を追加した場合や、溶存酸素を通常の2 ppmからより高濃度の13 ppmとした場合に存在比が増大する傾向が見られていた。さらに、この酸化物は、高温高圧水中での酸化条件によっては大気中に取り出すと水中より存在比が大きくなる場合があることなどもこれまで観測されてきたが、本課題において、この酸化物は水質をHWCにした場合には不安定となり35日後には消滅すること、また、これを大気中に取り出して改めて測定しても、存在が確認できるようにはならないことなどがあきらかになった。

4. 考察

応力腐食割れの防止策の一つであるHWCの水質条件では、腐食電位の変化等により表面酸化皮膜の中の各種酸化物の存在比がNWC環境とは異なることがIn-situ実験において確認することができた。