

高温高压水中 In-situ 実験による沸騰水型および加圧水型軽水炉用合金材料における 応力腐食割れの研究

High temperature and high pressure in-situ study for SCC in the materials for BWR and PWR

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)

オーステナイト系ステンレス鋼に軽水炉冷却水環境下で発生することのある「鋭敏化(Cr 欠乏層の生成)に起因しない応力腐食割れ」に関する研究の一環として、応力腐食割れに先立つ表面酸化皮膜の形成の詳細をこれまで調べてきた。本課題では、加圧水型軽水炉一次系模擬水中の溶存水素濃度を変えた場合に、オーステナイト系ステンレス鋼表面の酸化皮膜を積層構造がどのように変化するか、を SPring-8/BL22XU の X 線回折計を用いて高温高压水中 In-situ 実験により測定した。計測された酸化物はスピネル系酸化物であったが、溶存水素濃度が 15 cc/kg (H₂O) と 30 cc/kg (H₂O) とでは複数のスピネル系酸化物からなる積層構造が異なることを示唆するデータが得られた。

キーワード：非鋭敏化、加圧水型軽水炉、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鋼、In-situ 実験、X 線回折、溶存水素

1. 目的

近年、オーステナイト系ステンレス鋼に軽水炉冷却水環境下で発生することのある「鋭敏化(Cr 欠乏層の生成)に起因しない応力腐食割れ」のメカニズムについて、原子炉の一層の安全性の向上と長寿命化ため学術的な見地からの解明が急務となっている。その一環として、各種の水質条件や浸漬時間との関係を実験的に明らかにしていく必要が生じている。本研究グループは、これまでに国内外の機関の支持のもと、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てきた。これを受けて本課題では、き裂先端応力場と固体酸化反応、拡散場を練成させるための系統的な基礎データを得て、本メカニズム解明に資することを目的とした。

事後的な解析である大気中の Ex-situ 実験だけでは、計測環境が応力腐食割れの起きる環境と大きく異なりいわゆる「死体解剖」となることは避けられない。得られたデータの信頼性確保のためには、高温高压水中の応力負荷環境下での In-situ 実験と対照することが必要となる。これまでの JAEA との共同研究では、In-situ 実験のための BL22XU 専用オートクレーブを開発し、実験手法の確立と基礎的なデータの収集に努めてきた。その結果、一部の表面酸化皮膜については沸騰水型軽水炉模擬環境下と大気中では存在比率あるいは存在形態が大きく異なる可能性を見だし、その酸化被膜は沸騰水型軽水炉冷却水模擬環境中の酸素濃度、鉄イオン濃度などにも大きな影響を受けることが次第に明らかになりつつある。

また、昨年度にはこれらと比較検討するため加圧水型軽水炉一次冷却水模擬環境中で溶存水素濃度を 5cc/kg とした実験条件で酸化皮膜の積層構造を測定することを試みた。その結果、積層構造を反映していると思われる回折ピークプロファイルの X 線入射角依存性を測定し、さらに溶存水素濃度を変化させると積層構造に変化が生じる可能性が示唆された。

この結果を理解するため、本課題では初めから溶存水素濃度を 5 cc/kg, 15 cc/kg, 30 cc/kg とした条件での結果を比較し、溶存水素濃度によって積層構造が変化する可能性があるかを確かめることとした。

2. 方法

測定は、入射 X 線は 20 keV とし、ビームサイズは水による散乱を最小限に抑えるために集光およびスリットで約 $50 \times 1000 \mu\text{m}^2$ 程度に適宜、絞っている。高温高圧水 In-situ 測定のためには専用オートクレーブを用いていた。X 線は上流側に設けられた人工ダイヤモンド製の窓から入射し、人工ダイヤモンド製の窓から反対側の出射する構造となっている。回折角は 25° 程度までとることができる。上記の専用オートクレーブを搭載するために、BL22XU 備え付け水平振り 4 軸回折計から χ 、 ϕ 軸を撤去し、 ω 軸ステージ上に並進ステージを増設した状態で使用した。

オートクレーブ内のオーステナイト系ステンレス鋼 316L CT試験片のノッチ底部には表面を鏡面研磨した平面部分が設けてあり、この表面を測定対象部分とした。測定の前にあらかじめ加圧水型原子炉の一次冷却水環境を模擬した状態 (DH 15 cc/Kg (H_2O)) として 57 日間酸化したもの、DH を 30cc/Kg (H_2O) として 27 日間酸化したもの、それぞれについて計測を行っている。

3. 研究成果と考察

両条件とも、スピネル系の酸化物のみが観測された。さらに酸化物の積層構造を調べるために 044 反射のピークプロファイルの X 線入射角依存性 (すなわち X 線侵入深さ依存性) を調べ、酸化皮膜のうち粗大粒に起因すると思われる寄与を慎重に取り除いたところ、DH を 15 cc/Kg (H_2O)) にしたものは 5 cc/kg の結果と近い変化を見せ、15 cc/Kg (H_2O)) にしたものは異なるピークプロファイルの変化を得た。それぞれの変化は、深さによって種類の異なるスピネル系酸化皮膜 (たとえば、 NiFe_2O_4 や FeCr_2O_4 , Fe_3O_4) の存在比が異なるためと考えられ、その侵入深さ依存性が異なるということは積層構造が溶存水素濃度によって変化することを示している。ピークの回折角の範囲からみて、スピネル系の酸化物のうち、 FeCr_2O_4 , Fe_3O_4 およびこれらの混晶がメインであると考えられ、溶存水素濃度の違いによって水の電位が異なり安定なスピネル酸化物の種類が変わったためと推定される。今後、ex-situ での XRD 実験や蛍光測定の結果と組み合わせてさらなる詳細を詰めてゆく予定である。