

# 高温高圧水中 In-situ 実験による軽水炉用オーステナイト系鋼/合金の応力腐食割れに及ぼす表面酸化皮膜性状に関する研究

High temperature and high pressurized water in-situ characterization of the surface oxide films related to SCC on austenitic stainless steel/alloys for LWR

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)

オーステナイト系ステンレス鋼における応力腐食割れに先立つ表面酸化皮膜の形成の詳細についてこれまで調べてきた。その一環として本課題では、加圧水型軽水炉一次系模擬水中の溶存水素濃度を 5 cc/Kg (H<sub>2</sub>O) → 30 cc/Kg (H<sub>2</sub>O) → 5 cc/Kg (H<sub>2</sub>O) と 1 から 2 ヶ月間隔で変化させた場合について、表面酸化皮膜の積層構造がどのように変化するかを高温高圧水中 In-situ の放射光 X 線回折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、溶存水素濃度を変化させると一旦確立していた酸化皮膜の積層構造がゆっくり変化していく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および Ni 基合金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、本研究グループは、これまでに国内外の 12 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 SPring-8 での実験として、In-situ の XRD 測定により各種条件での酸化皮膜生成について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て実験を続けている。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、高温高圧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、オーステナイト系 316L ステンレス鋼の表面に生成する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明らかにしてきた。次いで、昨年度から加圧水型軽水炉一次冷却水模擬環境中で酸化皮膜の積層構造を X 線回折により測定する手法を確立し、いくつかの溶存水素濃度条件で基礎データの収集を試みてきた。本課題では、軽水炉の運転条件に変化する範囲内で溶存水素濃度を連続して変化させた場合に酸化皮膜の積層構造がどのように変化するか継続的な観測を試みた。

## 2. 方法

実験は SPring-8/BL22XU で行い、入射 X 線は 20 keV、ビームサイズは約 50 x 1000 μm<sup>2</sup> 程度に絞り、測定に用いた。高温高圧水 In-situ 測定のためには、4 軸回折計の χ、φ 軸を撤去し、そのスペースに専用オートクレーブを回折計に搭載している。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、GT試験片のノッチ底部に設けられた  $3 \times 3 \text{ mm}^2$  の平面部分の表面で回折し、反対側のダイヤモンド窓から出射する構造となっている。回折角は  $25^\circ$  程度までとることができる。測定の前には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で溶存水素濃度を  $5 \text{ cc/Kg (H}_2\text{O)}$   $\rightarrow$   $30 \text{ cc/Kg (H}_2\text{O)}$   $\rightarrow$   $5 \text{ cc/Kg (H}_2\text{O)}$  と1から2ヶ月間隔で変化させた場合について測定を行った。

### 3. 結果及び考察

得られたピークを同定したところ、すべての条件下でスピネル系酸化物のピークであった。一度目の溶存水素濃度が  $5 \text{ cc/Kg (H}_2\text{O)}$  の条件下ではX線の侵入深さに応じてピークプロファイルの系統的变化が見られ、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ などの存在比が深さに応じて変化していることが確認された。次いで、同じ試験片をそのまま溶存水素濃度が  $30 \text{ cc/Kg (H}_2\text{O)}$  の条件に浸漬した後に再度、同じ観測をしたところ、ピークプロファイルの系統的变化が見られなくなり、各侵入深さでのピーク形状は若干乱れたものとなった。これは溶存水素濃度を変えたことにより、積層構造の再構成が進みつつある途中段階であると解釈される。さらに、溶存水素濃度が  $5 \text{ cc/Kg (H}_2\text{O)}$  の条件に戻して浸漬を続けた場合、一度目の  $5 \text{ cc/Kg (H}_2\text{O)}$  の条件下での結果とほぼ同様の結果を得た。一度変化が始まった酸化皮膜の積層構造も溶存水素濃度を元に戻せば、2ヶ月以内に再び元の積層構造に戻ることが明らかになった。