課題番号　２０１３A—E０４

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合金の応力腐食割れに及ぼす表面酸化皮膜と水質の関係についての研究

High Temperature and High Pressure Water in-situ XRD Experiments about the Effect of the Surface Oxide Film Formation in various water chemistry on Stress Corrosion Cracking in the Austenitic Stainless Steel and Ni-base Alloys for Light Water Reactors

渡邉 真史 [1)]　米澤 利夫 [1)]　庄子　哲雄 [1)]　菖蒲敬久 [2)]

Masashi WATANABE　Toshio YONEZAWA　Tetsuo SHOJI　Takahisa SHOBU

[1)]東北大学　[2)]原子力機構

（概要）

加圧水型原子炉の一次冷却水模擬環境下において、Ni 基 600 合金の表面に生じる酸化皮膜について高温高圧水中 In-situ X 線回折実験を行った。運転状態の変化によって過渡的に生じうる変化について考察する際の基礎データを得ることを目的として、まず、溶存水素濃度を 30 cc/Kg(H_2O)とした場合について測定し、その後、溶存水素濃度下げ、溶存酸素濃度を 10 ppm 程度まで上昇させた状態でも測定を行い。両者の結果を比較した。その結果、酸化皮膜からの回折強度比に著しい変化が生じることが分かった。溶存水素濃度および溶存酸素濃度の変化によって電位が変化し、そのために新たな酸化物が生成したと考えられる。

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

東日本大震災後、加圧水型軽水炉（PWR）プラントの多くが長期の停止を余儀なくされているが、運転再開後の PWR プラントの寿命末期までの安全性信頼性確保に疑念が生じる事がないようにしなければならない。近年、加圧水型軽水炉一次冷却水環境下においては、「鋭敏化（Cr 欠乏領域の形成)に起因しない Ni 基合金やオーステナイト系ステンレス鋼の硬化部での応力腐食割れ」の学術的な見地からメカニズムの解明とき裂の発生や進展を予測する技術、およびそれを予防する技術の確立が強く求められている。当研究グループではこのテーマについて、2012 年度までの科研費基盤研究による優先利用課題のほか、国内や米国、欧州の電力関係機関、電力事業者、有力メーカー等の支援のもと、国際的な研究として多面的に取り組んできた。特にき裂先端応力場と固体酸化反応、拡散場の取り扱いを練成して確立しつつある理論式は内外から高い評価を受けている。BL22XU では、さらなる発展を目指して表面酸化皮膜形成と環境水質との関係、および応力腐食割れ発生との関係などについて高温高圧水中での In-situ 測定実験を進めてきている。従来の酸化皮膜の同定技術の多くが酸化終了後に大気中で断面を作成するなどしており、軽水炉中の状態と本当に同じかどうかについては別途 In-situ 実験で調べる必要があるからである。

これまでの In-situ 実験の結果、オーステナイト系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が大きく異なる可能性を見いだした他、加圧水型軽水炉一次冷却水模擬環境中においては溶存水素濃度によって酸化皮膜の積層構造が変化する等、基礎データの収集を試みてきた。本課題では、Ni 基合金についても測定対象を拡げ、加圧水型軽水炉一次冷却水模擬環境下での範囲内で溶存水素濃度と溶存酸素濃度を変化させた場合に酸化皮膜がどのように変化するか観測を試みた。

２．方法

試験片は Ni 基の 600 合金で CT 試験片を作成し専用オートクレーブにセットして、ビームタイム開始までに１．５ヶ月程度、加圧水型軽水炉一次冷却水模擬環境下であらかじめ酸化して置いた。CT 試験片ノッチ底部には 3 x 3 mm^2 の平面部分を設けてあり、この部分に X 線を照射して X 線回折

実験を行った。入射 X 線は 20 keV、ビームサイズは約 50 x 200 μm^2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、CT 試験片のノッチ底部の平面部分で回折し、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° 程度までとることができる。測定の前にあらかじめ加圧水型原子炉の一次冷却水模擬環境下で溶存水素濃度を 30 cc/Kg(H_2O)とした状態で測定を行い、続けて溶存水素濃度下げ、溶存酸素濃度を 8 ppm 程度まで上昇させて X 線回折ピークの変化を調べた。

３．結果及び考察

溶存水素濃度を 30 cc/Kg(H_2O)とした状態でも、溶存水素濃度下げ、溶存酸素濃度を 8 ppm 程度まで上昇させた状態でも、共通してスピネル系酸化物のピークが観測された。特に溶存水素濃度を 30 cc/Kg(H_2O)とした状態で得られたピーク強度比とピーク位置はデータベースにあるスピネル系酸化物 $NiFe_2O_4$ の結晶構造から予想されるものとほぼ一致しており、他の系統の酸化物の存在を仮定しなくても説明が可能なものであった。

一方、溶存酸素濃度を 8 ppm 程度まで上昇させた条件下では、ピーク強度比が著しく変化した。たとえば、$NiFe_2O_4$ の３１１反射の位置の強度と $NiFe_2O_4$ の２２２反射の位置の強度は通常、$NiFe_2O_4$ の３１１反射位置の強度の方が数倍以上強い。実際、溶存水素濃度を 30 cc/Kg(H_2O)とした状態で観測された強度比は、3.5: 1 程度であった。ところが、溶存水素濃度下げ、溶存酸素濃度を 8 ppm 程度まで上昇させた状態にすると数時間以内に２２２反射位置の強度が上昇をはじめ、やがて強度比が逆転し、12 時間後には 1:2 程度の強度比となった。なお、試験片に対する X 線入射角度を変化させても強度比には大きな変化が生じないことから、この強度比の時間変化は粗大粒が偶然反射条件を満たすなどして起きるアクシデンタルなものではないと思われる。また、このような変化が起きるのは特定の位置に限られるため、$NiFe_2O_4$ とは別の新たに生成した酸化物が生成したと考えられる。スピネル系酸化物とピーク位置が近く、化学反応の熱力学的予測の範囲内にある酸化物が候補となる。このような酸化物として、現在のところ NiO などの可能性が高いと考えている。NiO と $NiFe_2O_4$ とは空間群は異なるが、それぞれの酸素原子が作るサブラティスの形状が酷似しているため、NiO の１１１反射が $NiFe_2O_4$ の２２２反射とほぼ重畳するような格子定数の関係となっている。今後、大気中での対象実験を行う他、他の手段によるデータとの比較などを行い、溶存酸素濃度を増やした際に生成した酸化物の素性についてより詳しく検討していく予定である。