

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/合金の表面酸化皮膜性状に水質が与える影響

High temperature and high pressure water in-situ XRD experiments about the effect of water chemistry on the surface oxide film on the austenitic stainless steel and Ni-base alloys for light water reactors.

渡邊 真史¹⁾

Masashi WATANABE

米澤 利夫¹⁾

Toshio YONEZAWA

庄子 哲雄¹⁾

Tetsuo SHOJI

菖蒲 敬久²⁾

Takahisa SHOBU

¹⁾ 東北大学²⁾ 原子力機構

(概要)

軽水プラントの冷却水環境下における「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」については、プラント寿命末期までの安全性・信頼性を確保するためにも学術的な見地からのメカニズムの解明が強く望まれている。本課題は軽水炉の運転状態の変動が酸化皮膜に及ぼす影響を調べるための一連の In-situ 実験の一環であり、今回はニッケル基の溶接金属である 182 について、加圧水型軽水炉一次冷却水環境の範囲内で溶存水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。

キーワード：

応力腐食割れ 酸化皮膜 In-situ 実験 ニッケル基合金

1. 目的

軽水炉プラントの冷却水環境下における「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」については、プラントの寿命末期までの安全性・信頼性を確保するためにも学術的な見地からのメカニズムの解明が強く望まれている。徹底した実験データに基づく研究は、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には必要となる重要な科学的な基盤となる。当研究グループではこのテーマについて、これまでの科研費基盤研究のほか、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。SPring-8/BL22XUにおいては、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 測定実験に取り組んできている。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り、また、軽水炉の運転状態の変動が酸化皮膜に及ぼす影響をつぶさに調べるためには、環境条件を変えながら時間変化を測定できる In-situ 実験が必要不可欠だからである。

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。前回の課題からは、Ni 基合金とその溶接金属についても測定対象を上げ、加圧水型軽水炉一次冷却水環境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ることにした。今回は溶接金属 182 について溶存水素濃度を変動させた場合について測定を試みた。

2. 方法

試験片は溶接金属 182 で CT 試験片を作成し、ビームタイム開始までに 1670 時間程度、加圧水型軽水炉一次冷却水模擬環境下 (temperature: 320–322° C, Li as LiOH: 2 ppm, B as H₃BO₃: 1200 ppm, pressure:

14 MPa, DO: < 5 ppb and Tensile load : 1.7 kN)で溶存水素濃度を DH: 40 cc/kg(H₂O)としたものに浸漬しておいた。CT 試験片ノッチ底部には 3 x 3mm²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 1000 μm²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試験片内包のまま回折計上に移動し搭載している。X 線は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。測定はまず溶存水素濃度を 40 cc/Kg(H₂O)とした状態で測定を行い、続けて溶存水素濃度を 30 cc/Kg(H₂O)、5 cc/Kg(H₂O)と段階的に下げ、それぞれの条件で X 線回折ピークの時間変化を調べた。本実験では、X 線の最大侵入深さは主に X 線の試験片表面に対する入射角で決まる。侵入深さが充分であるかを確認するためには、酸化膜の下之母材の反射を見つける必要がある。しかしながら、母材である 182 合金は溶接金属であるため粒径が大きくかつ粗く配向しておりデバイリングが連続なものとならなかった。そのため、X 線の入射角を深くとつても母材からの回折線を見つけるのは容易ではなく、今回は蛍光板を併用して反射を探索し、X 線の最大侵入深さを決める入射角の限度を定めた。その後、入射角を浅くとりながら酸化物からの回折線のピークプロファイルを測定し、酸化皮膜の積層構造の測定ができるかどうか試みた。しかしながら、今回の酸化皮膜は非常に薄く、積層構造の同定は困難であった。そこで、X 線の入射角は S/N 比が良好な角度に固定し、溶存水素濃度を変化させたときの回折線のピークプロファイルの変化を測定することとした。測定対象とした回折線はスピネル系酸化物の 113 と 222 とした。スピネル系酸化物の 222 ピークには NiO の 111 ピークが重畳しうるため、NiO がもし存在すれば、spinel の 222 の位置では強度が増大することになる。

3. 結果及び考察

全ての溶存水素濃度でスピネル系酸化物の 113 のピークが観測され、また、そのピークプロファイルからは格子定数のわずかに異なる複数のスピネル系酸化物（たとえば、NiFe₂O₄、FeCr₂O₄、Fe₃O₄ など）が存在することが分かった。溶存水素濃度を変化させてもこれらのスピネル系酸化物の 113 のピークの形状には目立った変化は現れなかった。なお、溶存水素濃度が 40 cc/Kg(H₂O)、30 cc/Kg(H₂O)の二つの場合については、スピネル系酸化物の 222 ピークの位置には有意なピークが観測されていない。これは元々の酸化皮膜が薄いために、強度の劣る 222 ピークはノイズに紛れてしまったためと考えられる。溶存水素濃度が 40 cc/Kg(H₂O)と 30 cc/Kg(H₂O)との間には何の変化も見られなかったが、5 cc/Kg(H₂O)とした場合には 10 時間後には 222 ピーク位置にハッキリとした強度の増大が認められた。スピネル系酸化物の 113 のピークとの強度比を考えると、スピネル系酸化物の 222 ピークの寄与だけでは説明がつかず、測定方法の項で述べたように NiO の寄与が重畳してきたためと解釈される。今後、Ni 基合金 600 の結果との比較も含めて詳しく解析していく予定である。