

課題番号 : 2015B-E19

利用課題名 (日本語) : 高温高压水中 In-situ XRD 実験法を用いた軽水炉一次冷却水中の水化学環境の変化が Ni 基合金および関連する溶接用合金の表面酸化皮膜に与える影響についての研究

Program Title (English) : Study on The effects of transient water chemical concentration on the surface oxide on Ni based weld alloy in the simulated primary water of light water reactor by in-situ X-ray diffraction experiment.

利用者名(日本語) : 渡邊 真史¹⁾, 米澤 利夫¹⁾, 庄子 哲雄¹⁾, 菖蒲 敬久²⁾, 城 鮎美²⁾

Username (English) : Toshio YONEZAWA¹⁾, Masashi WATANABE¹⁾, Tetsuo SHOJI¹⁾, TAKAHISA Shobu²⁾, AYUMI Shiro²⁾

所属名(日本語) : 1) 東北大学, 2) 日本原子力研究開発機構

Affiliation (English) : 1) Tohoku University, 2) JAEA

キーワード: 非鋭敏化、軽水炉一次冷却水、応力腐食割れ、軽水炉用構造材料、Ni 基合金、In-situ 実験、X 線回折、溶存水素、溶存酸素

1. 概要 (Summary)

軽水炉プラントの信頼性をプラント寿命末期まで確実に確保するためには、様々な経年変化現象を学術的な知見に基づいて科学的に理解していくことが不可欠となる。なかでも軽水炉プラント用の一部の構造材料の軽水炉一次冷却水環境下における「硬化部での鋭敏化 (Cr 欠乏領域の形成) に起因しない応力腐食割れ」のメカニズムの理解は最重要課題の一つである。そのためには腐食環境要因、材料要因、力学的要因のそれぞれについて詳細な研究が必要になる。当研究グループでは、産学共同研究としてこれらの課題に総合的に検討を進めており、腐食環境要因と材料要因の関係に関する研究の一環として、放射光実験技術を積極的に活用して割れ発生に先立つ表面酸化皮膜の形成過程について実験を重ねてきた。特に BL22XU においては高温高压水中での In-situ XRD 測定を行い、事後観察では観測することの難しい酸化皮膜性状の連続的な変化などについてデータを蓄積しつつあるところである。この間、一部のニッケル基合金 (例えば 600 合金など) では溶存水素濃度を下げ、溶存酸素濃度を上げると、スピネル系酸化物に加えて NiO が 10 時間程度で急速に成長することが判明したが、別のニッケル基合金ではそのような兆候は見られなかった。この差については、NiO の急速な成長はニッケル基合金中の Cr 濃度が低いときのみ現れる現象である可能性が考えられ、他の Cr 濃度が低いニッケル基合金でも同様の現象が観測されるのかを調べる必要が生じた。そこで、本課題では、Ni 基の溶接用 82 合金について、加圧水型軽水炉一次系模擬環境中で溶存水素濃度、溶存酸素濃度を過渡的に変化させた場合の変化の有無について高温高压水中の X 線回折で調べることとした。また、近年、放射線被曝低減のために一次冷却水中に亜鉛を注入する運転が行われており、水中に亜鉛イオンが存在する場合についても今後調べていく必要があるため、亜鉛注入できるように装置を改良し、測定上の問題がないかについてテスト測定を行い、次回以降に備えることとした。

2. 実験(目的,方法) (Experimental)

測定対象の試験片としてクロム濃度の比較的低い Ni 基合金である溶接用 82 合金を用いて CT タイプの薄型の試験片 (厚さ 3 mm) を作成した。この試験片のノッチ底部には 3 x 3 mm² の平面部分が作られており、この部分に X 線を照射することにより入射角を制御しつつ X 線回折実験を行うことができる。X 線回折実験開始に先立ち、あらかじめオートクレーブを 1120 時間運転して表面酸化皮膜を形成し、これを初期状態とした。なお、浸漬条件は、温度: 320-322° C, Li as LiOH: 2 ppm, B as H₃BO₃: 1200 ppm, 圧力: 14 MPa, 溶存酸素濃度 DO: < 5 ppb, 溶存水素濃度 DH: 30 cc/kg (H₂O) 引張り応力: 0.9 kN とした。

入射 X 線は 20 keV のビームを用い、可能な限り水の散乱などによるノイズの増大を抑制するため、ビームの左右方向の幅は発散スリットによって 50~300 μm の範囲で試験片への入射角に応じて調整して使用している。上下方向の幅は約 500 μm に設定した。入射 X 線は発散スリットを通過後、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進入し、試験片のノッチ底部で回折し、反対側のダイヤモンド窓から出射する。測定は、まず溶存水素濃度を DH: 30 cc/kg (H[sbse]2[/sbse]0) としたままの状態で行い、次に、酸素+窒素混合ガスをバブリングして酸素濃度を上昇させ (7 ppm 程度)、スピネル系酸化物の 113 反射と NiO の 111 ピークの互いに隣り合う反射の強度変化をモニタした。NiO の 111 ピークにはスピネル系酸化物の 222 ピークが重畳しうるが、スピネル系酸化物の 222 ピークは 113 ピークの 1/3~1/5 程度しかない。あらかじめ行った強度計算では、もしも NiO の 111 ピーク位置で強度がスピネル系酸化物の 113 ピーク強度と同等以上の強度まで増大するのであれば、スピネルと同等量以上の NiO が成長した計算になる。

3. 結果と考察(Results and Discussion)

けている。

まず溶存水素濃度 30 cc/kg(H[sbsc]2[/sbsc]0)の状態
で計測を行った結果、1120 時間の事前予備浸漬にもかか
わらず酸化皮膜から回折強度が低く、またバックグラウ
ンド曲線にもうねりが認められるため、S/N が良好でな
く残念ながら詳細な分析は困難な結果となった。しかし
ながら、スピネル系酸化物の 113 ピークと 222 ピークの
位置に弱いピークが観測され、バックグラウンドを除い
て考えると 222 反射の位置の強度は、113 ピークの約 1/4
程度の強度であり、おそらく NiO が存在しないか、存在
したとしても少量であることがうかがえる。これは、こ
れまで測定した他の Ni 基合金と同様の結果である。次に、
溶存水素濃度を下げ、溶存酸素濃度を 7 ppm 程度に上昇
させた状態にしてピークプロファイルの変化をモニタし
た。約 6 時間後の観測で NiO の 111 ピーク位置の強度は
スピネル系酸化物の 113 ピークとほぼ同じ程度になっ
た。両者の相対強度から考えるとスピネルスピネル系酸
化物に加えて NiO が成長したものと思われる。しかしな
がら、生データの絶対値でみるとスピネル系酸化物の
113 ピークの強度自体も低下している。これはスピネル
系酸化物の量が低下したのか、厳しめに設定した発散
スリットを通過してきた入射 X 線の強度が時間と共に
低下したのか現在のところ特定できていない。なお、
再び溶存水素濃度と溶存酸素濃度を初期状態に戻して
も、続く 7 時間のモニタリングでは強度が大きく変化
した様子は見られなかった。一旦成長した NiO が消滅
するには成長に要する時間より長い時間がかかること
を示唆していると思われる。

なお、上記実験の他、亜鉛イオン注入装置を付加した
状態で実験に問題がないか、182 合金（上記 82 合金と
類似の合金）を試験片として予備実験も併せて行った。
亜鉛注入運転状況下でも問題なく測定が可能であるこ
とは確認されたが、亜鉛濃度 5ppb の注入ではビーム
タイム内に顕著な変化がみられず、本測定のためには
より長い時間の亜鉛注入を行っておくか、より濃い濃
度亜鉛注入を行う必要があることが分かった。得られ
た情報は次回以降の測定に活かしたい。

4. その他・特記事項 (Others)

本研究は、原子力研究開発機構との共同研究として
行われ、また、研究の一部については産学共同研究の
プロジェクトとして、関西電力株式会社、東北電力株
式会社、日本原子力発電株式会社、中部電力株式有
限会社、日立製作所、三菱重工業株式会社、株式有
限会社 IHI、仏国 Électricité de France、中国 Suzhou
Nuclear Power Research Institute、米国 Electric Power
Research Institute、韓国科学技術院の財政的支援を受