

## 原子炉用金属材料における高温高压水中で生成した 酸化皮膜積層構造

渡邊 真史, 米澤 利夫  
Masashi Watanabe, Toshio Yonezawa

東北大学大学院工学研究科附属エネルギー安全科学国際研究センター  
Fracture and Reliability Research Institute, Grad. school of Eng., Tohoku Univ.

高压高温水環境下における軽水炉用材料の応力腐食割れ機構解明のために、複数層からなると思われる酸化皮膜の同定とその積層構造などについて、大型放射光施設 SPring-8 の BL46XU を使って、*ex-situ* での X 線回折実験を行った。オーステナイト系ステンレス鋼 316L を BWR (沸騰水型原子炉) 冷却水模擬環境中に 300 時間浸漬したもの、および、PWR(加圧水型原子炉)冷却水模擬環境中に 200 時間浸漬したものを試料として用いた。BWR 模擬環境による酸化皮膜として、コランダム型酸化物、スピネル型酸化物の両方が観測されたのに対し、PWR 模擬環境による酸化皮膜としてはスピネル型酸化物のみが観測された。また、X 線の入射角が大きくなるにつれて酸化物由来の回折ピークが減少し、オーステナイト系ステンレス由来の回折ピークが増大する傾向が見られ、これらの試験片でも入射角による X 線侵入深さ制御が可能であることが確かめられた。

キーワード： オーステナイト系ステンレス鋼、軽水炉用材料、酸化皮膜

### 背景と研究目的：

近年、軽水炉環境下において、オーステナイト系ステンレス鋼などの金属材料の「鋭敏化」にはよらない粒界応力腐食割れが検出されており、これまでの応力腐食割れの常識が覆されつつある。このため、粒界応力腐食割れ機構について根本的な学術再検討が求められている。特に高温高压水中での応力腐食割れは、応力が集中する付近の局所的なひずみと酸化皮膜形成挙動が、応力腐食割れの進展に極めて重要な役割を果たしていると考えられ、系統的实验データの収集が強く求められている。そのため、これまで、我々の研究グループでは BL22XU に設置可能な放射光用高温高压水中応力負荷機構付きオートクレーブを作成し、高温高压水中 *In-situ* で応力腐食割れき裂先端近傍の応力・ひずみ分布計測、酸化皮膜等の腐食生成物質の同定・組成分析を計画中である。

そこで、本課題では、応力集中部やき裂先端近傍の微小領域における酸化皮膜の同定や積層構造分析などを行うための *Ex-situ* でのより精密な計測、および、さらに進んだ *In-situ* を意識したテスト計測を行い、次ステップで実施予定の高温高压水中 *In-situ* 実験のための基礎データを蓄積することを目的とした。具体的には、予め高温高压水中で平板試験片表面に発生させた酸化皮膜について、その種類の同定と積層構造を斜入射 X 線回折により行い、さらに、*In-situ* 実験で使用予定の「1/2Compact Tension(CT)」タイプ試験片の応力集中部である微小湾曲曲面についても同様の測定が可能であるかを確かめるべく、実験を行うこととした。

### 実験：

試料は、一軸方向の冷間加工を施したオーステナイト系ステンレス鋼 316L の表面を鏡面研磨した平板試験片を、BWR(沸騰水型原子炉)冷却水模擬環境中に 300 時間浸漬し酸化皮膜を形成したもの、および、PWR(加圧水型原子炉)冷却水模擬環境中に 200 時間浸漬し酸化皮膜を形成したものをを用いた。さらに将来の高温高压水中で外部応力負荷下での *in-situ* 実験に備え、「1/2Compact Tension (CT)」とよばれる形状(図.1 参照)の試験片についても BWR 冷却水模擬環境中に 300 時間浸漬して酸化皮膜を形成したものを用意し、応力集中部のシェブロンノッチ型湾曲曲面での X 線回折測定を試みた。

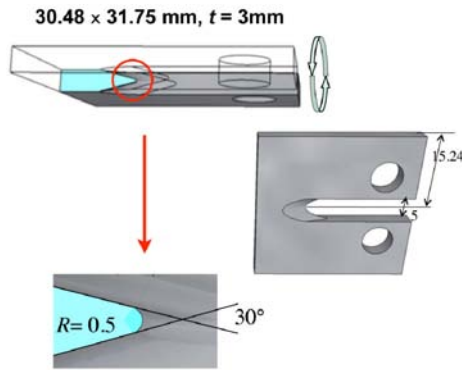


図 1. 1/2Compact Tension タイプ試験片とシェブロンノッチ部分の断面図

回折実験は BL46XU で行い、入射する X 線のエネルギーは 12.4 keV (波長:  $\lambda = 1.0 \text{ \AA}$ ) とし、ビームサイズはスリットにより  $300 \times 35 \mu\text{m}$  とした。サンプルの周囲はカプトン製のドームで覆い、ドーム中にヘリウムガスを満たすことで空気散乱によるノイズを軽減している。計測には、BL46XU 設置の多軸回折計を用い、平板試験片については、入射角によって侵入深さを制御した。それぞれの入射角ごとに回折角  $2\theta$  スキャンを行い、回折プロファイルを得ている。1/2 CT 試験片については、計測対象となる部分が曲率半径  $R=0.5\text{mm}$  で湾曲しているため、表面に対する入射角に分散が生じる。そこで、入射 X 線と試験片の角度は一定に保ったまま平行移動し、入射 X 線と試験片との距離を変え、測定を行った。(入射 X 線の端が湾曲表面に接したときに入射角が  $0^\circ$  となり、照射面積が増えるに従い入射角が高角である面積部分が増す。)

#### 結果および考察：

図 2 に平板試験片についての結果を示す。反射は、コランダム型酸化物、スピネル型酸化物、オーステナイト系ステンレスによるものに分類可能であり、BWR 冷却水模擬環境中で酸化させた試験片については、これら 3 種の全ての反射が観測されているのに対し、PWR 冷却水模擬環境中で酸化させた試験片に関しては、コランダム型酸化物は見られなかった。X 線の入射角が大きくなるにつれて、酸化物由来の回折ピークが減少し、オーステナイト系ステンレス由来の回折ピークが増大する傾向が見られ、入射角による X 線侵入深さ制御が本研究に用いた試験片に関して可能であることが確かめられた。また、BWR 冷却水模擬環境中で酸化させた試験片については、コランダム型酸化物由来の回折ピークとスピネル型酸化物由来の回折ピークの強度比は、入射角に応じた系統的な変化を起こさず、大きな変化は見られなかった。つまり、コランダム型酸化物とスピネル型酸化物の間に明確な層構造はないものと考えられる。

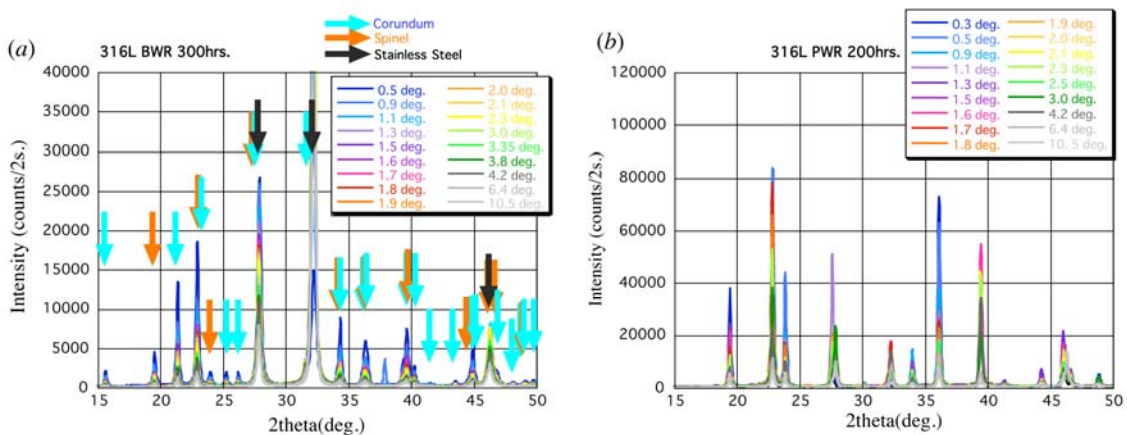


図 2. オーステナイト系ステンレス鋼 316L 表面に軽水炉模擬環境中で生じた酸化皮膜の X 線回折プロファイルの X 線入射角による変化。(a) BWR(沸騰水型原子炉)冷却水模擬環境中に 300 時間浸漬した試験片、(b) PWR(加圧水型原子炉)冷却水模擬環境中に 200 時間浸漬した試験片

図3にPWR冷却水模擬環境中で酸化させた平板試験片におけるスピネルの444反射のピークプロファイルを示す。X線入射角が低角のうちには対称な形のピークプロファイルであったが、入射角が大きくなり侵入深さが増すにつれ、ピークの低角側に肩をもつ非対称な形に変化する傾向が認められる。非対称なピークプロファイルが二つのピークからなっていると仮定すると、回折 $2\theta$ にはおよそ $0.3^\circ$ 程度の違いがあることになり、これはたとえば $\text{Fe}_3\text{O}_4$ と $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ の差に相当する。表面付近とより深いところとでは、スピネル酸化物の種類に違いがある可能性を示唆している。BWR冷却水模擬環境中で酸化させた試験片については、残念ながら高角側のスピネルの反射のほとんどが他のインデックスの反射やコランダムからの反射とオーバーラップしているか、あるいは強度が小さく、反射プロファイルの変化の詳細な検討をするには不適であった。また、コランダム由来の反射には、侵入深さに応じた系統的なプロファイルの変化は見つかっていない。

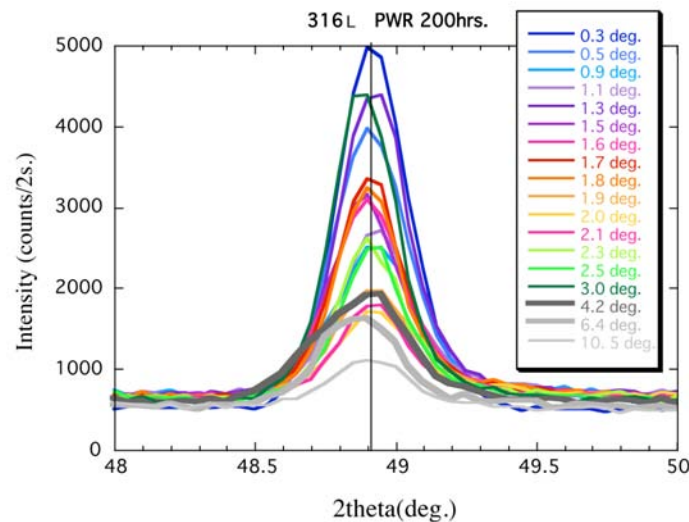


図3. オーステナイト系ステンレス鋼 316L 表面に加圧水型原子炉冷却水模擬環境中に200時間浸漬した試験片に生じたスピネル型酸化皮膜の(444)反射プロファイルのX線入射角による変化。

また、1/2 CT 試験片については、コランダム型酸化物、スピネル型酸化物、オーステナイト系ステンレス X 線の照射範囲の変化に応じた系統的な変化は見られず、侵入深さの制御には成功していないよう由来の反射の全てを観測することができた。しかしながら、これらの反射の強度比には、入射に見受けられる。これは、ビームエッジには避け難いボヤけがあり、そのためにシェブロンノッチ曲面の曲率に比較して充分狭い範囲にだけ X 線が入射させることが不可能であったためと思われる。

#### 今後の課題：

PWR 冷却水模擬環境中で酸化した平板試験片でみられたスピネル酸化物の積層構造を示すと思われる変化については、今後、さらに詳しい追試が必要であると思われる。測定場所依存性、サンプル依存性、僅かなミスアライメントの影響などを確認しつつ再現性を確認して行きたい。

また、1/2 CT 試験片については、ノッチ部分に小さな平面状を設けるなどして入射角を確実に定義できるようにするなど、さらなる工夫を重ねてゆくつもりである。