

加圧水型軽水炉一次冷却水模擬環境下でのオーステナイト系合金・鋼表面における酸化被膜形成による界面近傍残留応力の変化

Effect of Oxide Film Formation in the Simulated Primary Water of PWR on Residual Stress at Near-Surface Area in Austenitic Alloy

渡邊 真史^a, 米澤 利夫^a, 小林 高揚^b, 庄子 哲雄^a
Masashi Watanabe^a, Toshio Yonezawa^a, Takaaki Kobayashi^b, Tetsuo Shoji^a

^a東北大学 未来科学技術共同研究センター, ^b三菱重工業株式会社

^aNew Industry Creation Hatchery Center, Tohoku University, ^bMitsubishi Heavy Industries, Ltd.

合金・鋼などの材料に生じる応力腐食割れは一般的には「力学的因子」、「材料因子」、「環境因子」の主要3要因が重なったときに起きると言われている。本課題では、加圧水型軽水炉用構造材料であるNi基合金 Alloy 600における応力腐食割れの発生のメカニズムを探る研究の一環として「力学的因子」に注目し、高温高压水中で酸化皮膜が合金表面に形成された場合、あらかじめ研磨により合金の表面近傍に導入されていた圧縮残留応力にどのような影響が生じるのかを明らかにすることを目的とし、X線回折実験の手法を用い、合金と酸化皮膜の界面近傍での残留応力を測定し、酸化皮膜を形成していない試験片との比較を試みた。

キーワード： 応力腐食割れ、X線回折、表面近傍残留応力、侵入深さ一定法

背景と研究目的：

軽水炉プラントの寿命末期の長期信頼性・安全性確保に万全を期すためには、様々な潜在的経年変化現象のメカニズムを科学的に理解し、評価し予測し、もし必要であれば対策を講じていく必要がある。なかでも近年、軽水炉一次冷却水環境下において発見された「鋭敏化(Cr欠乏領域の形成)に起因しない加工硬化部での応力腐食割れ」については最重要項目のひとつとされ学術的な見地からの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。一般に応力腐食割れは、材料因子(成分や冶金学的な性状)、環境因子(電位や温度など水化学的な性質)、力学的因子(残留応力や外部応力)の3因子に強く影響を受けることが知られているが、以前のオーステナイト系ステンレス鋼においては、結晶粒界に沿ってクロム炭化物が析出するため粒界近傍にクロム欠乏層が形成されるいわゆる「鋭敏化」が起きている事が原因で軽水炉冷却水環境中の応力腐食割れが起きるものと考えられ、[1] 主に材料面での対策が講じられてきた。しかし、その後、非鋭敏化低炭素 316 オーステナイト系ステンレス鋼冷間加工材においても粒界応力腐食割れが起り得ることが発見されたため[2]、鋭敏化に起因しない粒界応力腐食割れのメカニズムについても強い関心が寄せられるようになった。

これまで当研究グループでは国際共同プロジェクトの一環として、SPring-8において様々な軽水炉冷却水模擬環境下でオーステナイト系ステンレス鋼やNi基合金の表面に形成された酸化皮膜の性状について基礎的なデータを蓄積するとともに、BL19B2においては、応力腐食割れの要因の一つである「力学的因子」に注目し、酸化皮膜とステンレス鋼の界面近傍での残留応力測定を侵入深さ一定法[3]によって行い、酸化皮膜形成が力学的因子に与える影響を検討している。前回の課題 2012A1019 で、非鋭敏化低炭素 Type 316L オーステナイト系ステンレス鋼を研磨して表面近傍にあらかじめ圧縮応力を導入してにおいても、高温水中(290°C)で酸化皮膜を形成すると、圧縮応力が失われるという結果が得られた[4]。一方、加圧水型軽水炉一次冷却水模擬環境下でのNi基合金上の酸化皮膜形成による残留応力の変化については明確なデータが得られていない。そこでBL19B2における本課題では、加圧水型軽水炉の重要な構造材料でもあるNi基合金についても測定を試み、同様の力学因子の変動がNi基合金でも起きうるのかを検証することを目的とした。

実験：

まず測定実施前に、軽水炉構造材料用ニッケル基合金で10×20×5 mm³の板状試験片を作成した

上で、研磨粗さ 400 番から研磨を開始し、最終的にダイヤモンドペーストを用いたバフ研磨により表面を鏡面仕上げとし、この研磨により表面近傍に圧縮残留応力を導入したものを用意した。同じ手順でほぼ同時に作成した 2 枚の試験片のうち、1 枚を未浸漬試験片として保存し、他の 1 枚はそれぞれ軽水炉一次冷却水環境を模擬した高温高压水中に約 6000 時間浸漬し結果を比較することとした。

測定は、入射 X 線の波長は 20 keV、回折計は BL19B2 の多軸回折計を用い、標準の受光側ソーラスリットの後段に幅 $12 \times 7 \text{ mm}^2$ の通常型受光スリットをセットし、シンチレーションカウンタで受光している。合金の残留応力の見積もりには、002 反射を測定対象とした。本来はより高角の反射を使うことが望ましいが、高角の反射は多くの酸化物由来の反射と重畳してしまい両者を分離するのが面倒な上、それでもかえって精度を下げる要因にもなる。そこで酸化物からの反射が重畳することが少ないやや低角の反射の中から選ぶこととした。残留応力の算出には $\sin^2\psi$ -2 θ 法に X 線侵入長の制御を加味した「侵入深さ一定法」を用い、深さ 0.35 μm 程度までの界面近傍の残留応力を算出した。また、酸化皮膜内の残留応力は、予想される酸化皮膜の最大厚みより侵入深さを十分深く設定して測定を試みた。酸化皮膜に関しては、対象回折線を Ni 基合金特有の薄い酸化皮膜でもある程度の強度が期待できるスピネル系酸化物 113 反射とした。

結果および考察：

図 1 に、未浸漬試験片の合金の 002 反射のプロファイル($\sin^2\psi=0.1$ および 0.6)と $\sin^2\psi$ -2 θ プロット図を示す。 $\sin^2\psi$ -2 θ プロット図中の赤線は直線フィッティングの結果、青線は直線フィッティングにおける confidence level 0.7 のラインである。この赤線の傾きは、残留応力が存在するために生じる方向による格子定数の違いを反映しており、材料のヤング率とポアソン比を通じて残留応力値に換算することができる。

今回測定した 002 反射のプロファイルをみると低角の反射のため 2 θ の差はピークの半値幅に比べて 1/8 程度と小さいが、 $\sin^2\psi$ -2 θ プロット全体から残留応力は約 -160 MPa の圧縮残留応力であると見積もられる。この残留応力は試験片を作成後、表面を研磨することで導入された圧縮残留応力であると考えられ、試験片内部より試験片表面の方がより大きな値となることが期待される。誤差に対する応力値をより明確なものとするには、今後、もう少し浅い侵入深さに設定して測定する必要があるかもしれない。

さらに約 6000 時間浸漬試験片について同様の測定を行ったところ、同程度の精度で測定することができたが、 $\sin^2\psi$ -2 θ プロットの傾きは未浸漬試験片では正であったのに対して、約 6000 時間浸漬試験片では負になっている。これは、残留応力が未浸漬試験片では圧縮残留応力であったのに対して、約 6000 時間浸漬試験片では引張り残留応力になっていることを示唆している。未浸漬試験片と同様の方法でその大きさを見積もると、約 340 MPa の引張り残留応力となった。続いて、スピネル系酸化物 113 反射を用いて酸化皮膜側の残留応力を測定した。こちらも合金側の反射とほぼ同程度の精度で測定することができたが、スピネル系酸化については $\sin^2\psi$ -2 θ プロットの傾きは正であり、酸化皮膜側に圧縮残留応力が生じていることがわかった。具体的な大きさについては、この複数のスピネル酸化物の混合物のヤング率とポアソン比を見積もる必要があるが、これは今後の課題としたい。いずれにしても、未浸漬試験片では表面研磨により圧縮残留応力が導入されていたのに対して、約 6000 時間高温高压水中に浸漬したことで、母材の合金側の残留応力が引張り残留応力になり、表面に生じた酸化皮膜には圧縮残留応力がかかっていると考えられる。

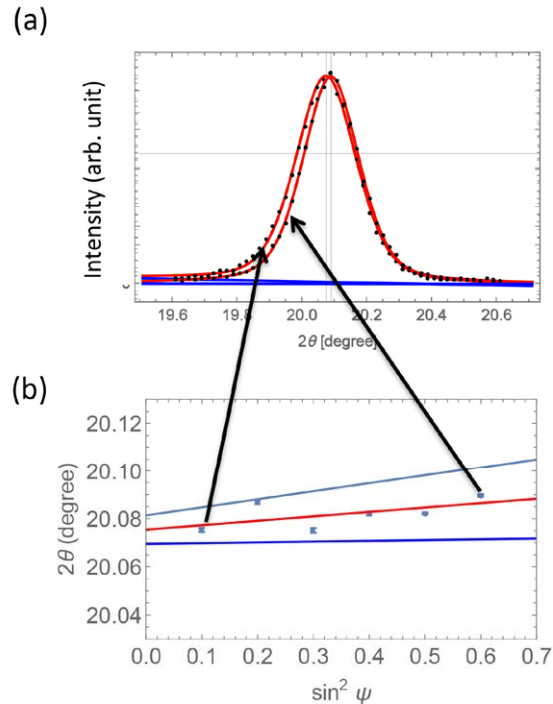


図 1. 未浸漬試験片の(a) 002 反射のプロファイル($\sin^2\psi=0.1$ および 0.6), (b) Ni 基合金特有 002 反射の $\sin^2\psi-2\theta$ プロット

上記のような酸化皮膜の形成によって力学的因子が変動する原因としては次の 2 つが考えられよう。第一のものは、腐食時の膨張である。一般に金属・合金が腐食して酸化物になる際には試験片の表面から酸素が侵入するために体積膨張が起きることが知られている。密度から考えると 1.5 倍程度の体積膨張が起きてもおかしくない。このような体積膨張した酸化物と未だに酸化していない合金部分は界面を共有している。その結果、酸化皮膜側には圧縮応力が、母材側合金には引張り応力が生じる可能性がある。第二のものは、合金と酸化物の熱膨張率の違いに原因とするものである。一般に合金や金属の熱膨張率は、酸化物のそれより大きいことが知られている。酸化皮膜が生成する温度(320°C)から室温まで冷却する間の収縮で 0.2%程度の差が生じる可能性がある。合金の方が大きく収縮するので、この効果も合金側に引張り応力がかかり、酸化物側に圧縮応力がかかる原因となりうる。前者の効果は高温高压水に浸漬している最中に生じ、後者の効果は浸漬を終了し温度を下げる過程で作用すると考えられる。どちらの効果も初期に圧縮残留応力が導入されていた合金であっても使用を繰り返す中で、引張り応力にさらされることになり、応力腐食割れが発生しやすくなることが想像される。

今後の課題：

今回の結果から、Ni 基合金についても概ね酸化物生成によって材料側に力学的因子の変動がおきるという感触は掴むことができた。しかしながら、定量的な面ではやや不満が残る結果となり、考察の内容を断言するためには、侵入深さを変えて同様の測定をした結果や、類似の酸化物を生じる他の Ni 基合金などについても同じ結果が得られるかなどについての結果などを比較検討して総合的に判断したいところである。今回の結果をよく吟味した上で、次回以降の課題提出を検討したい。

参考文献：

- [1] 小若正倫 他、火力原子力発電、**32**, 1303 (1981).
- [2] 鈴木俊一 他、保全学、**3**, No.2, 65 (2004).
- [3] 秋庭義明 他、材料、**52**, No.7, 764 (2004).
- [4] 米澤利夫 他、SPRING-8/SACLA 利用研究成果集(査読中).