

トライアルユース実施報告書

- ・実施課題番号:2003A0862-RI-np
- ・課題名:ジルコニウム合金の酸化被膜に発生する残留歪み測定
- ・実験責任者所属・氏名:住友金属工業株式会社, 総合技術研究所 谷山 明
- ・実施ビームライン:BL19B2

1. 目的

原子力発電の加圧水型原子炉の高燃焼度燃料被覆管に用いられ、一様腐食性及び水素吸収特性に優れるジルコニウム合金は、製造工程において冷間圧延と焼鈍が繰り返して施される。これまでの研究により、Zr-Nb 系試作板材において、中間焼鈍時間が短い場合もしくは焼鈍温度が低い場合には600日程度の腐食試験で加速腐食が発生し、試料表面に厚い酸化皮膜を形成することが明らかになってきた¹⁾。加速腐食は燃料被覆管の一様腐食性能に悪い影響を与えるため、その腐食メカニズムの解明が非常に重要な事項となっている。

本研究では、ジルコニウム合金母材中の応力や歪みが腐食生成物(酸化物)の成長挙動に与える影響に着目し、腐食試験に伴うジルコニウム合金母材中や酸化被膜中の残留応力や残留歪み変化に与える中間焼鈍時間の影響を把握することを目的とした。本報では、中間焼鈍時間の異なるジルコニウム合金表面の残留応力について、高温・高圧水中での腐食試験に伴う残留応力変化について測定した結果を報告する。

2. 実験方法

試料にはジルコニウム合金を用いた。溶体化処理は 1323K で行い、急冷後、853K での熱間圧延と冷間圧延を行った。さらに、中間焼鈍と冷間圧延を行った後に 744K×2.5hr の最終焼鈍を行った。中間焼鈍の温度は 823K、焼鈍時間は 2hr および 10hr とした。腐食試験は 593K の高圧水中で行った。測定に用いた試料の一覧を表1に示す。また、図1に腐食試験時間と腐食減量の関係を示す。中間焼鈍時間が 2hr の試料では 600 日以上の腐食試験で腐食減量が急激に増加し、加速腐食が生じていることがわかる。

表1 試料一覧

	腐食試験前	腐食試験44日	腐食試験770日
中間焼鈍2hr	A-0	A-44	-
中間焼鈍10hr	B-0	B-44	B-770

残留応力の測定には BL19B2 ビームラインに設置の8軸回折計を使用し、 $\sin^2 \psi$ 法のジオメトリで行った。さらに、測定中の X 線の侵入深さが常に一定になる「侵入深さ一定法」を用い、 ψ 角の大きさに応じて8軸回折計の ω 角と χ 角を変化させて測定を行った。また、結晶配向の影響を軽減するために、試料を ϕ 軸周りに回転させて平均化を行った。

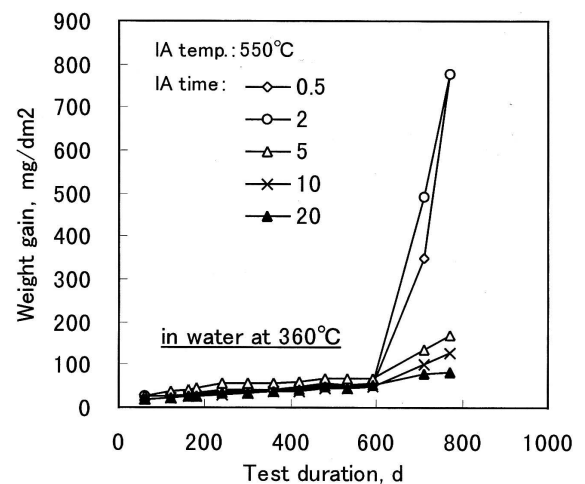


図1 腐食試験時間と腐食減量の関係

入射 X 線には 17keV の単色 X 線を用い、5 から 10 μm 程度の酸化皮膜が生成している腐食試験材の母材からの回折 X 線を得られるようにした。X 線の侵入深さは試料の表面から 17 μm に設定した。X 線回折測定には Zr の 104 回折ピークを用い、得られた回折プロファイルを Lorentz 関数でフィッティングしてピーク位置を求めた。

3. 実験結果

図2に腐食試験前のジルコニウム合金基板から得られた $2\theta - \sin^2\psi$ 線図を示す。線図は右肩上がりの良好な直線性を示し、圧縮残留応力が存在することがわかる。また、中間焼鈍時間が 2hr の場合に比べて 10hr の場合の方が直線の傾きが大きい、すなわち、残留応力が大きいことを示した。図3に44日間の腐食試験後のジルコニウム合金基板から得られた $2\theta - \sin^2\psi$ 線図を示す。線図の傾きは腐食試験前の試料に比べて小さくなり、残留応力が減少していることがわかる。次に、 $2\theta - \sin^2\psi$ 線図の傾きから残留応力 (σ_x) を見積もった。本実験では表面から深さ 17 μm 程度の範囲について測定しているが、ここでは平面応力状態を仮定して、以下の計算式を用いて見積もった。

$$\sigma_x = -\frac{E}{2(1+\nu)} \cot\theta_0 \frac{\partial(2\theta_\psi)}{\partial(\sin^2\psi)} \frac{\pi}{180}$$

ここで、 ν はポアソン比、 E は X 線の弾性定数、 θ_0 は無歪みの時の回折角である。

腐食試験時間とジルコニウム合金基板表面の残留応力の関係を図4に示す。圧縮残留応力の値は腐食試験時間の増加とともに減少した。中間焼鈍時間 2hr の試料では、腐食試験前に 170MPa の圧縮残留応力が存在し、44日間の腐食試験後には 30MPa にまで減少した。また、中間焼鈍時間 10hr の試料では腐食試験前に 220MPa の圧縮残留応力が存在し、44日間の腐食試験後には 45MPa にまで減少した。さらに、770日間の腐食試験後には 3MPa の引っ張り残留応力が存在した。

腐食試験時間と残留応力の関係を、図1に示した腐食試験時間と腐食減量の関係と比較すると、中間焼鈍時間 10hr の試料では、圧縮残留応力が消失する770日間の腐食試験時間で、腐食減量が増加し始めていることがわかる。また、中間焼鈍時間 2hr の試料では、より短い試験時間で圧縮残留応力が消失すると予想され、加速腐食が見られる700日程度の試験時間では基板中の圧縮残留応力は完全に消失していると考えられる。したがって、ジ

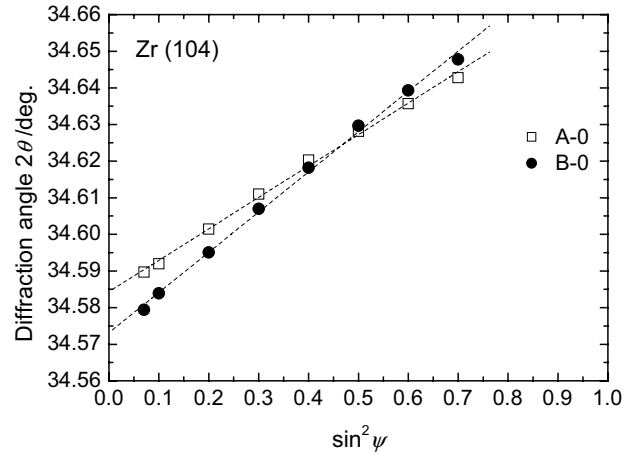


図2 $2\theta - \sin^2\psi$ 線図(腐食試験前)

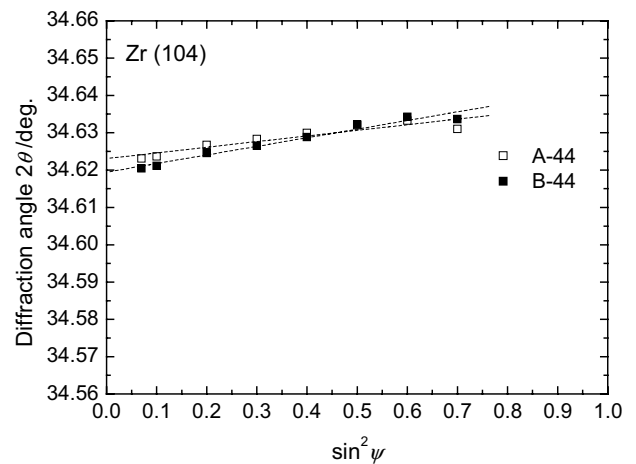


図3 $2\theta - \sin^2\psi$ 線図(腐食試験 44 日後)

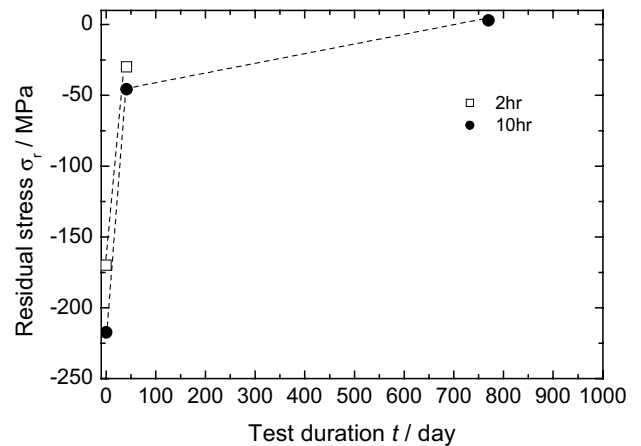


図4 腐食試験時間と残留応力の関係

ルコニウム合金基板の残留応力状態と酸化挙動の間に密接な関係があることが示唆される。今後、腐食試験に伴うジルコニウム合金母材中の残留応力変化をさらに詳細に把握することで、ジルコニウム合金の酸化物成長挙動に与える中間焼鈍条件の影響が明らかになると考えられる。

4. まとめ

今回実施したジルコニウム合金の残留応力測定により以下の結果を得た。

1. 腐食試験前のジルコニウム合金基板表面には圧縮残留応力が存在した。残留応力の値は、焼鈍時間 2hr の試料で 170MPa, 10hr の材料で 220MPa と見積もられ、焼鈍時間 10hr の試料の方が大きな圧縮残留応力が存在した。
2. 593K の高圧水中腐食試験を行うと圧縮残留応力は減少し、44日間の腐食試験後では、焼鈍時間 2hr の試料で 30MPa, 10hr の材料で 45MPa の圧縮残留応力が存在した。また、中間焼鈍時間 10hr の試料では770日の腐食時間で 3MPa の引っ張り残留応力が存在した。

参考文献:

- 1) 穴田, 竹田, 日本原子力学会 2002 年春の年会要旨集, 2002, p.755