

加圧水型原子炉の1次冷却材環境下で材料表面の 直接観察が可能なジルコニア結晶製観察窓付き オートクレーブの開発

Development of an Autoclave with Zirconia Crystal Windows for *In-Situ* Observation of Sample Surface under Primary Water Conditions of Pressurized Water Reactors

福村 卓也 (Takuya Fukumura)*

中島 宣雄 (Nobuo Nakajima)** 戸塚 信夫 (Nobuo Totsuka)* 有岡 孝司 (Koji Arioka)*

要約 加圧水型原子炉 (PWR) の1次系構造材の健全性確保のためには、1次冷却材中での応力腐食割れ (SCC) のメカニズムの解明が重要である。その一つ的手段として、SCCの発生過程を詳細に検討するためには、1次冷却材環境中で材料表面の腐食挙動の可視化が有効であるが、これまで適当な窓の材料がなく、それは不可能であった。そこでこの環境での窓材の候補としてイットリア安定化ジルコニア結晶を新たに選定し、PWR 1次冷却材環境中に浸漬後、光の透過率を測定することにより、この環境中で十分な耐食性を有していることを確認した。そこで、このイットリア安定化ジルコニア結晶を窓材とした引張機能付き腐食試験装置 (オートクレーブ) を開発し、実際にPWR 1次冷却材環境中でニッケル基合金 (Alloy600) やステンレス鋼 (SUS304) といった1次系構造材の腐食挙動を明瞭に観察できることを確認した。SUS304材表面に発生するき裂の発生とその進展状況を観察したところ、その発生時期に温度依存性があることを示唆する試験結果が得られた。

キーワード PWR, オートクレーブ, *in-situ*観察, イットリア安定化ジルコニア, 腐食, SCC

Abstract Elucidating the mechanism for primary water stress corrosion cracking (PWSCC) is important for improving the reliability of structural materials in the primary system of pressurized water reactors (PWR). For this purpose, visualization of corrosion material surface in the primary coolant environment is effective, but it was impossible because of lack of suitable window material. Yttria-stabilized zirconia was newly selected as a candidate for *in-situ* window material in the primary coolant environment of PWR. Its sufficient corrosion resistance was proved by measuring the transmissivity of light after being immersed in the primary coolant environment. A new autoclave with two windows of yttria-stabilized zirconia was developed. The corrosion material surfaces of Alloy600 and SUS304 in the primary coolant environment were clearly observed with this autoclave. Observations of cracks generated on the surface of SUS304 specimen, suggest that its generation time depends on temperature.

Keywords PWR, autoclave, *in-situ* observation, yttria-stabilized zirconia, corrosion, SCC

1. はじめに

加圧水型原子炉 (PWR) にとって1次冷却材中での応力腐食割れ (PWSCC) は最重要課題のひとつである。PWSCCにおいて、き裂が急激に進展していく進展域にくらべ、進展域以前の潜伏期間および微小なき裂の発生・成長・合体といった発生域の期間が長く、材料寿命の大部分を占めている。この

PWSCC発生域で起こるPWSCCメカニズムの解明は重要性が高いが、十分に行われていない。

材料表面には保護皮膜としての酸化皮膜が存在しており、高温水中での耐食性に重要な役割を果たしており、SCCはこの酸化皮膜が破壊と修復を繰り返しながら進展していくと考えられている。この酸化皮膜の安定性は水質や温度といった環境に大きく依存しており、環境が酸化皮膜の安定性に与える影響

* (株)原子力安全システム研究所 技術システム研究所

** 元 (株)原子力安全システム研究所 技術システム研究所

を調べることはPWSCCのメカニズム解明に非常に重要である。

従来、酸化皮膜の安定性を高温水中環境下で評価することは難しかったが、電気化学ノイズ測定といった新しい技術による評価が試みられるようになってきている^{(1)~(3)}。電気化学ノイズ測定ではSCCの感受性を電流や電位ノイズを連続測定し、現在の環境が進展性のき裂を生起する環境にあるかを実時間で判定する技術である。

SCC発生前の酸化皮膜の破壊・修復に環境が及ぼす影響や初期の微小き裂を電気化学ノイズで、それに続く比較的小さなき裂の発生・進展を*in-situ*観察⁽⁴⁾と組み合わせて評価することはSCCのメカニズム解明に非常に有効だと考える。

しかしPWRの場合、従来使われている観察窓材（アルミナ結晶）では高温水により腐食し、観察能力が低下して*in-situ*観察が難しかった。そこでPWR環境中でSCC発生過程を検討する試験設備を開発するため下記の検討を行った。

- ・高温水中で*in-situ*観察するための窓材としてイットリア安定化ジルコニア結晶（キュービックジルコニア、CZ）を選定し、PWR環境下での耐食性を光の透過率によりアルミナと比較し、耐食性に優れることを確認した。

- ・*in-situ*観察機能とともに電気化学ノイズを測定するために絶縁の強化等を施した引張機能付オートクレーブを開発した。

- ・開発した装置で実際にPWR 1次冷却材環境を含む高温ほう酸水中試験片表面の観察を実施し、長時間経過しても明瞭な観察結果とともにき裂進展の温度依存性を示唆する結果を得た。

2. 試験装置の開発

2.1 高温水中*in-situ*観察

2.1.1 窓材の選定

比較的高温にもつ観察窓材としてはアルミナ結晶や石英などが使われているが、290℃以上の高温水中では腐食によりその透明性が劣化することが知られており、PWR 1次冷却材のような高温では使用できない。透明な結晶で耐食性が期待できるものとしてダイヤモンドやインシュレータとして使用されているジルコニアがあるが、ダイヤモンドは作りえるサ

イズが小さく、ジルコニアを選定した。

純粋なジルコニアは加工性が悪く、安定化のためにイットリアを添加したCZが市販されており、それを候補材とした。CZはもともと模造ダイヤモンドがその用途で高い屈折率と硬度をもつ。CZの一般的な特性を表1に示す。CZはジルコニアおよびイットリアを溶融させて引き上げるスカルフ法という方法で製造され、近年はかなり大きい結晶が入手できるようになっている。

表1 キュービックジルコニアの特性

組成	10~30%Y ₂ O ₃ ・ZrO ₂
結晶構造	等軸晶系
格子定数 (Å)	10.2833 (Y ₂ O ₃ が30%の場合)
比重	5.84
硬度	7.5~8.0
結晶成長方向	110
屈折率	2.1~2.2
光の分散	0.06
光の透過域 (μm)	260~7500
電気抵抗 (Ωcm)	10 ⁴ (20℃), 1(2000℃)

2.1.2 CZの耐食性確認

PWR環境中の耐食性を比較評価するために、PWR環境中でCZと比較のためにアルミナ結晶を浸漬し、その前後の光の透過率の変化を測定した。

試験片のサイズは1cm角厚さ1mmとした。浸漬は循環式オートクレーブを用い、条件は温度360℃、期間2週間、水質はイオン交換水に500ppmB、2ppmLi、水素2.75ppm添加した1次冷却材模擬水である。光の透過率の測定は島津社製UV-3100を用いて波長200nm~2200nmの範囲で測定した。

測定結果を図1に示す。図1の(a)で見られるとおり酸化アルミナの結晶は浸漬後光の透過率が約1/2に低下しているのに対し、図1の(b)で見られるとおりCZでは浸漬後の光の透過率の低下は見られなかった。なお、波長300nm近傍で浸漬後の測定結果の方が浸漬前より若干光の透過率が高くなっているのが見られるが、これは測定誤差と考えている。

本試験結果より、CZはPWR環境中での覗き窓材として十分な耐食性が期待できると判断した。

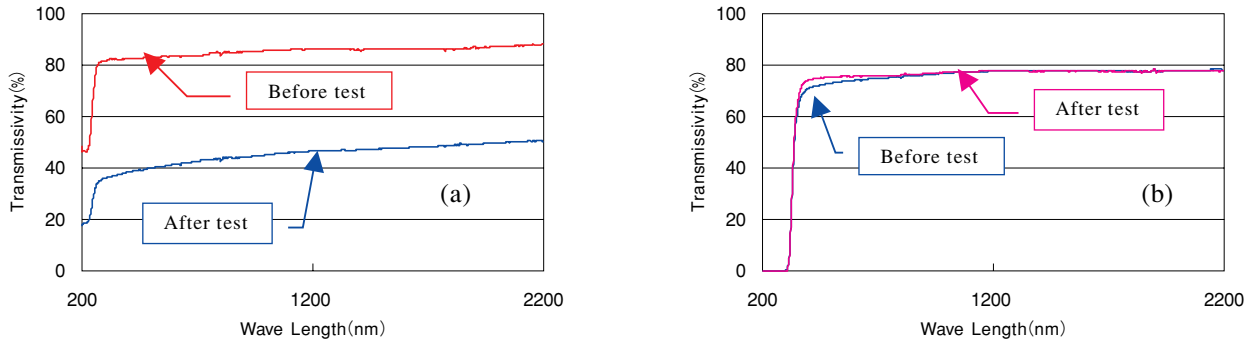


図1 光の透過率測定結果(a)アルミナ結晶および(b)CZ

2.1.3 解像力の評価

対流による熱ゆらぎを抑えるために試験片表面近傍まで円柱状の覗き窓材を到達させようとする、装置の設計上その長さは160mm必要となる。これだけ長いCZは日本では製造されていないので米国のセレス社からCZインゴットを輸入し、できるだけ視野を確保するように加工し、 $\phi 28\text{mm} \times 160\text{mmL}$ の覗き窓を加工することができた。加工したCZ製覗き窓の外観写真を図2に示す。



図2 CZ製覗き窓外観写真

高解像力を得るためにモリテックス製560万画素CCDカメラを介して観察し、モニター上に約30倍拡大で観察するシステムとした。

レンズはモリテック製の長ワーキングディスタンス(110mm)のレンズを使用した。試験片表面までの距離は約200mmほどあるが、CZの屈折率が高いため、このワーキングディスタンスのレンズが使用できる。

CZ覗き窓とCCDカメラを組み合わせた解像力をシグマ光機製解像力チャートを用いて確認した。大気中では1/32mmのラインペアが明瞭に分離できてい

おり、これより大気中での解像力は $30\mu\text{m}$ 程度と評価した。解像力チャート観察例を図3に示す。

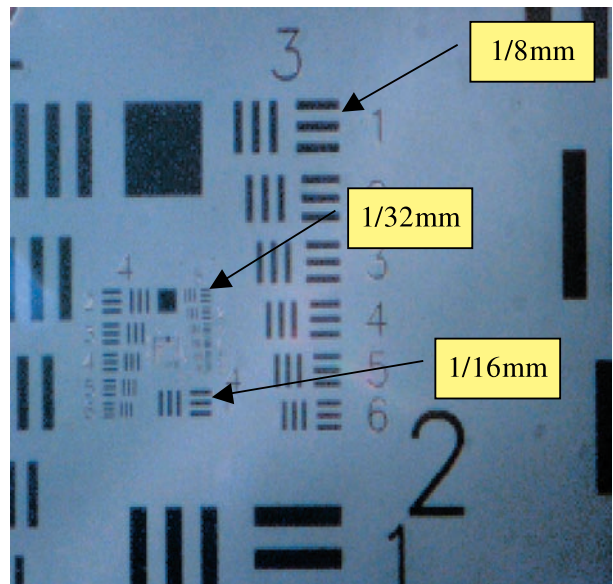


図3 解像力チャート観察結果

2.2 電気化学ノイズ測定

電気化学ノイズは微小な電流や電位変動を測定するため、PWR 1次冷却材環境では高温のため他のノイズを拾いやすく、電導率が低いため信号強度が小さく、測定が難しい。

電気化学特性を測定するために外部参照電極、試料極、対極、白金極を有し、各電極間の電位はエレクトロメータ、電流は無抵抗電流計で計測し、各計測データは最高5Hzでコンピュータに取り込めるシステムとした。

電気化学ノイズを測定するために、オートクレープの絶縁およびアースを強化し、3連プランジャー型高圧ポンプ等外部ノイズ低減を図った。

2.3 オートクレーブ

オートクレーブは液循環式でPWR環境を模擬するために4 ppmまでの水素制御を可能とし、温度加速試験を考えて最高使用温度は360℃、不純物の添加を考えて材質はハステロイC、引張機構を有する。

開発したオートクレーブのシステム構成を図4に、オートクレーブ外観を図5に、特性を表2に示す。

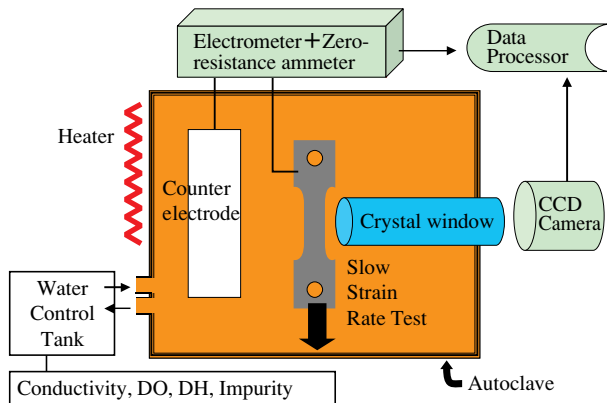


図4 システム構成図

表2 オートクレーブの特性

Autoclave	Type : Circulated Volume : 1.4 l Max. temperature : 365℃ Material : Hasteroy C
Chemical control tank	Volume : 50 l Range of hydrogen control : 0~4ppm Oxygen control : <1ppb Impurity : able to add
SSRT	Range of strain rate : 0.1~0.0001mm/min
Observation windows	Material : yttria stabilized zirconia (CZ) Effective diameter : 26mm Number : 2
CCD camera	5.6 Mpixel movable on XY stage
Electrochemical measurement	Zero-resistance ammeter, Electrometer Three connected high pressure pumps, Accumulator

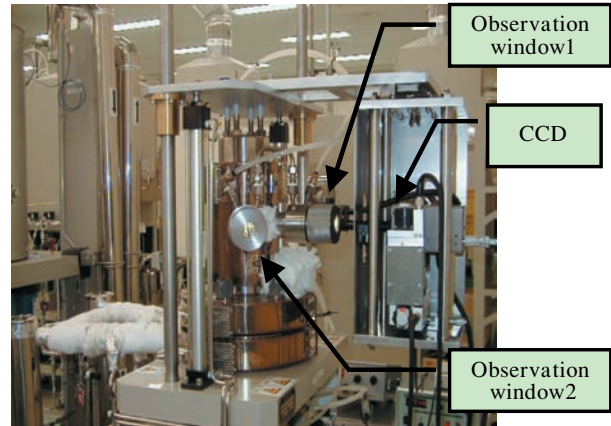


図5 オートクレーブ外観写真

3. 試験片表面腐食挙動観察

3.1 インコネル600材観察

PWR環境でのインコネル600材表面腐食挙動を見るためにSSRT試験を実施した。

試験片はインコネル600溶体化材を評点間距離20mm、幅4mm、厚さ2mmのSSRT試験片に加工した。水質は500ppmB、2ppmLi、2.75ppmH₂。温度340℃、歪速度を $1 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ で引張試験に供した。試験時間としては連続で最大667時間使用したが、曇りなく明瞭に観察できた。

この試験条件では、材料の伸びが大きく、伸びの進展に伴ない表面に凹凸が発生し、その影がき裂の判別を邪魔するようになった。表面に凹凸が発生していく状況を図6に示す。

また、ハンブを付けた試験片では光がうまく試験片にあたらず、観察は難しかった。

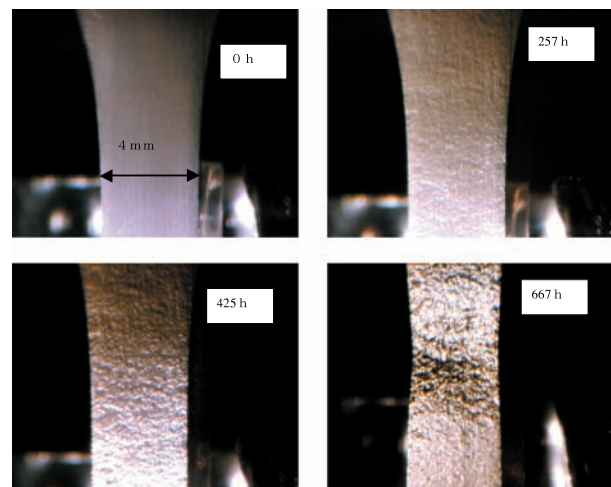


図6 インコネル600材表面変化

3.2 SUS304材観察

表面の凹凸の影響を排除するために、比較的伸びが少ない時点でき裂が発生する体系として、熱鋭敏化(600℃24時間)SUS304を酸素(8ppm)のある状態でSSRT試験を実施した。

歪速度や予歪をいくつか変化させて実施した結果、評点間にR 8mm深さ0.5mmの溝を放電加工でつけることにより、温度250℃~310℃、歪速度 $1 \times 10^{-6} \text{s}^{-1}$ で比較的早い時期にき裂の発生成長を確認した。

310℃および250℃でのき裂の発生成長の様子を図7に示す。

また250℃と310℃での30分おきのき裂長さの変化を図8に示す。傾き(き裂成長速度に対応し、その値は $3 \times 10^{-5} \text{mm/s}$)は250℃と310℃でほとんど差がないが、き裂長さを外挿して得られるき裂の発生時点は250℃の方が早く、この条件におけるSCC感受性はき裂成長速度ではなく、き裂発生時点に関係していることを示唆している可能性がある。これは図7の有岡らのき裂進展速度測定結果⁽⁵⁾とも合致している。

250℃および310℃のSUS304材表面の観察結果からこの装置の最小き裂検出能力は約 $100 \mu\text{m}$ と評価した。これは谷らが290℃で約 $100 \mu\text{m}$ としている⁽⁶⁾のと同様である。

一般的に温度が上がるほうがゆらぎ等の影響で能力が低下するが、340℃での観察結果からは画像の劣化はみられず、最高使用温度360℃まではほぼ最小検出長 $100 \mu\text{m}$ の能力を有すると考えられる。

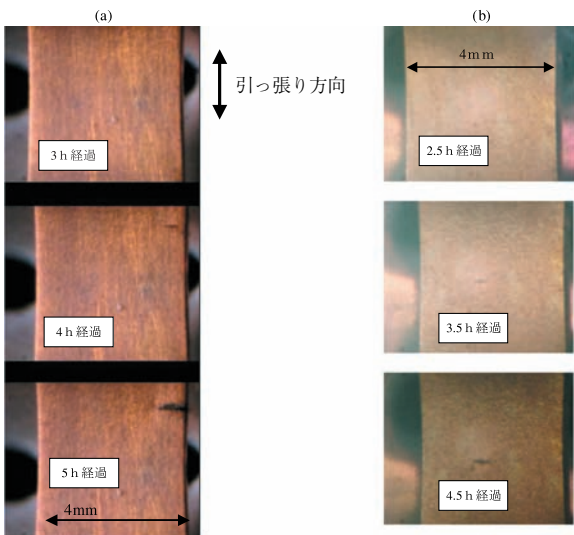


図7 310℃(a)および250℃(b)でのSUS304表面き裂発生成長観察

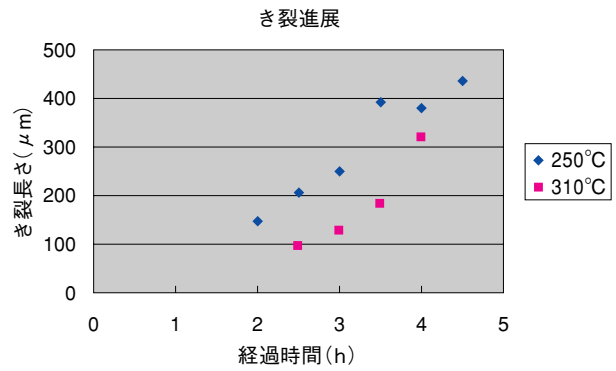


図8 き裂長の時間変化(熱鋭敏化SUS304)

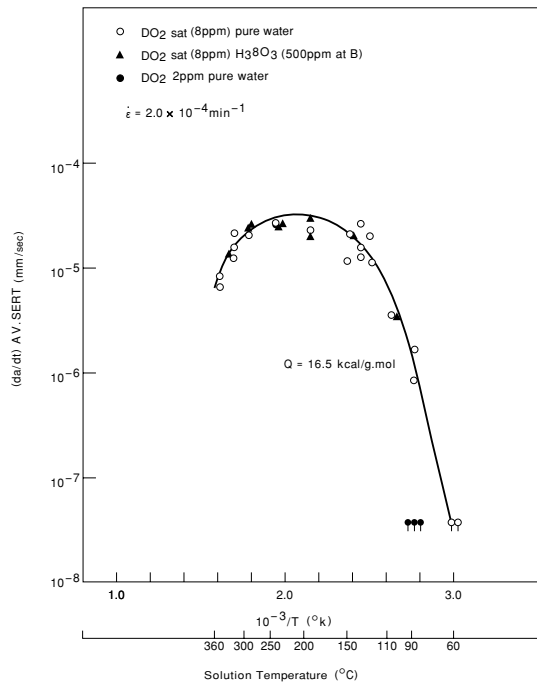


図9 熱鋭敏化SUS304き裂進展速度の温度依存性

4. まとめ

- ① CZ薄片をPWR 1次冷却材環境中に浸漬し、浸漬前後で光の透過率を測定することにより、CZが酸化アルミニウム結晶にくらべ耐食性に優れていることを確認した。
- ② 米国セレス社製CZインゴットを $\phi 28\text{mm} \times 160\text{mmL}$ 円柱の覗き窓に加工し、*in-situ*観察機能、電気化学ノイズ測定機能、引張試験機能を具備した腐食試験装置を開発した。
- ③ *in-situ*観察能力としては、340℃で30日以上長時間でも曇りが全くないこと、最小き裂検出能力は温度にほとんど依存せず約 $100 \mu\text{m}$ であること、伸びに伴ない表面に凹凸のできる系ではき裂の検出能力が急激に低下することが確認できた。

- ④ 250℃と310℃，酸素 8 ppmで熱鋭敏化SUS304のき裂の発生とき裂の長さの成長状況を観察した結果，成長速度には差が見られないが，250℃の方が発生時点が早く，SCC感受性の温度依存性は成長速度より発生時点の方に効く可能性がある。

謝辞

CZおよびアルミナ結晶の光の透過率の測定には京都大学原子炉実験所岡田守民助教授にお世話になりました。ここに謹んで謝意を表します。

文献

- (1) 腐食防食シンポジウム資料：“ノイズアナリシスによる局部腐食予測の試み”，腐食防食協会(1997)
- (2) 腐食防食シンポジウム資料：“電気化学ノイズ解析による腐食モニタリング”，腐食防食協会(1999)
- (3) 腐食防食シンポジウム資料：“電気化学ノイズ解析の現状と腐食モニタリングへの展開”，腐食防食協会(2001)
- (4) 柴田俊夫，春名匠，藤本慎司，張勝寒：“原子炉環境水化学因子による応力腐食割れ抑制機構の研究”，JAERI-Tech(2000)
- (5) K.Arioka, M.Hourai, S.Okamoto, K.Onimura：The Effect of Boric Acid, Solution Temperature, and Sensitization on SCC Behavior under Elevated Temperature Water, Corrosion83, 135(1983)
- (6) 谷純一，平野秀朗，加藤俊二：“高温水中SCCき裂観察装置の試作とき裂発生に及ぼす水質の影響評価”，電力中央研究所報告T97014(1998)