

加圧水型軽水炉一次系模擬水中で Ni 基合金ならびにオーステナイト系  
ステンレス鋼の表面に生じる積層酸化皮膜の XRD および XRF 測定  
**XRD and XRF Measurements for Layer Structures of Oxide Films  
on Ni Based Alloy and the Austenitic Stainless Steel that Formed  
in the Simulated PWR Primary Water**

渡邊 真史, 米澤 利夫, 庄子 哲雄  
Masashi Watanabe, Toshio Yonezawa, Tetsuo Shoji

東北大学 未来科学技術共同研究センター  
NiChe, Tohoku University

加圧水型軽水炉の構造材料である 316 オーステナイト系ステンレス鋼および Ni 合金 600 の表面に一次冷却水模擬環境下で生じる表面酸化皮膜について、斜入射 X 線を用いた X 線回折測定および X 線蛍光測定を試みた。その結果、316 オーステナイト系ステンレス鋼については酸化皮膜の積層構造に溶存水素濃度の影響が見られることが分かった。Ni 合金 600 については酸化皮膜の検出することには成功したが、こちらはより詳細な検討と今後の追加実験が必要である。

**キーワード：** オーステナイト系ステンレス鋼、Ni 基合金、軽水炉、酸化皮膜、応力腐食割れ、X 線回折、X 線蛍光測定

**背景と研究目的：**

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 Ni 基合金やオーステナイト系ステンレス鋼の硬化部での応力腐食割れ」については、学術的な見地からのメカニズムの解明およびき裂の発生・進展を予測する技術の確立が安全性、信頼性確保の観点から重要視されているところである。当研究グループではこのテーマについて、国内外の機関および企業の支援のもと、国際的な研究として多面的に取り組んでいる。放射光を用いた実験的研究としては、X 線回折測定(XRD 測定)、X 線蛍光測定(XRF 測定)による表面酸化皮膜の性状と上記の応力腐食割れ発生との関係を検討して予防技術の確立に資することを目的とし、これまで BL22XU での高温高压水中での酸化皮膜の in-situ 測定、BL19B2 での残留応力測定、そして BL13XU での表面酸化皮膜の詳細な性状についての非破壊的な測定などを進めてきた。

本課題では、これら一連の研究の一環として、まず加圧水型軽水炉一次系模擬水中で 316 オーステナイト表面に形成した酸化ステナイト系ステンレス鋼皮膜に関して、運転条件によって生じる溶存水素濃度の変動の影響を調べることを第 1 の目的とした。まず、溶存水素濃度を 30 cc/kg(H<sub>2</sub>O)とした場合について再測定を行いデータの再現性をチェックし、続いて溶存水素濃度を 5 cc/kg → 30 cc/kg → 5 cc/kg(H<sub>2</sub>O)のように変化させた場合の履歴の影響が残っているかどうかについても測定を行い、上記の溶存水素濃度を 30 cc/kg(H<sub>2</sub>O)とした場合と比較するほか、以前の課題で測定した溶存水素濃度を 5 or 15 cc/kg(H<sub>2</sub>O)とした場合の結果とも比較した。次に、Ni 合金 600 については加圧水型軽水炉一次系模擬水中で形成した酸化皮膜については、前回までの測定条件の問題点の洗い出しの結果を踏まえて照射時間の短縮や照射強度の調整などを行い、酸化皮膜への放射線ダメージの低減に配慮しつつ酸化皮膜の測定が可能かどうかについて実験を試みた。

**実験：**

実験は、SPring-8 BL13XU の多軸回折計(Kohzu-Seiki TDT-17)を用い、入射 X 線は波長が 12.4keV のものを発散スリットにより 200 μm<sup>2</sup>に程度に制限し、受光側には、4 象限スリットを 2 段挿入して S/N に応じて利用している。得られた強度によって 1 次元集光レンズにより、集光をかけるなどして適宜ビームサイズは調整している。X 線回折では検出器として SDD を用い、X 線蛍光測定にはエネルギー分解測定が可能な SSD を用いている。試験片は平板形状のもの表面をバフ研磨した後、加圧水型軽水炉冷却水模擬環境である高温高压水中に 1~3 ヶ月程度浸漬して表面に酸化

皮膜を生じさせたものを用意した。また、溶存水素濃度を 5 cc/kg → 30 cc/kg → 5 cc/kg (H<sub>2</sub>O) のように変化した場合の履歴の影響をみるためには各々の条件で 1 ヶ月程度の浸漬を行ったあと計測した。測定では試験片の表面に対して、X 線入射角を 0.25° から 20° の範囲で変化させて試験片内部への侵入長を変化させつつ、その都度、回折 X 線の回折パターン (2θ スキャンプロファイル) と X 線蛍光スペクトルを測定し、回折 X 線ピークプロファイルと蛍光 X 線 Ni, Fe, Cr の Kα 線の相対強度が X 線侵入深さによってどのように変化するかを計測した。なお、蛍光スペクトルの測定の際には、サンプル表面から約 45° の角度で出射する蛍光 X 線のみを計測するような配置とし、X 線侵入長への寄与が主に X 線入射角になるようにした。

### 結果および考察：

316 オーステナイト系ステンレス鋼について溶存水素 (DH) 濃度を 30 cc/kg (H<sub>2</sub>O) とした場合については、XRD 測定では、スピネル型構造の酸化物のみが観測され、DH 5 cc/kg (H<sub>2</sub>O) としたものとは異なる侵入深さ依存性が観測され、NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> の存在比が異なった積層構造をしていると考えられる。データベースによれば、格子定数は NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> の順に小さくなるので、ピーク位置はスピネル系酸化物中の Ni の濃度が増えるとより高角に、純粋な鉄酸化物スピネルのマグネタイト Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> に近づくほど低角に位置する。Fig.1 に示した 440 ピークおよび 246 ピークはいずれも単一のピークではなく、Ni、Cr、Fe の存在比が異なるスピネル酸化物の混合物であることがわかる。特に侵入深さが浅いときのピーク形状は溶存水素濃度に応じて異なったものとなっている。すなわち、いずれの溶存水素濃度でも最下層はほぼ FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> であるが、表面付近では、溶存水素濃度に応じて Ni や Fe の存在比が変化していると考えられる (Fig.1)。また、XRF の測定結果も XRD 測定と矛盾しない結果となった。さらに、溶存水素濃度を 5 cc/kg → 30 cc/kg → 5 cc/kg (H<sub>2</sub>O) とした履歴のある試験片については、最初の DH 5 cc/kg (H<sub>2</sub>O) とほぼ同様な結果が得られている。他の課題で途中の DH 30 cc/kg (H<sub>2</sub>O) で in-situ 計測した際には積層構造に乱れがある兆候が得られているので、その後の DH 5 cc/kg (H<sub>2</sub>O) での浸漬により、それが元の状態に戻ったと考えられる。今後、他の測定データと総合的に検討して結論を確認する。

また、Ni 基合金については、測定条件を工夫したところ、イラデーションダメージの影響が無視できる範囲内で酸化皮膜の計測に成功した。特に XRF 測定については入射角が浅いところで酸化皮膜の積層構造を反映していると思われるデータの変動が観測されてはいるが、酸化皮膜が極めて薄いこともあり、解釈については他の測定とも付き合わせて慎重に行う必要がある (Fig.2)。

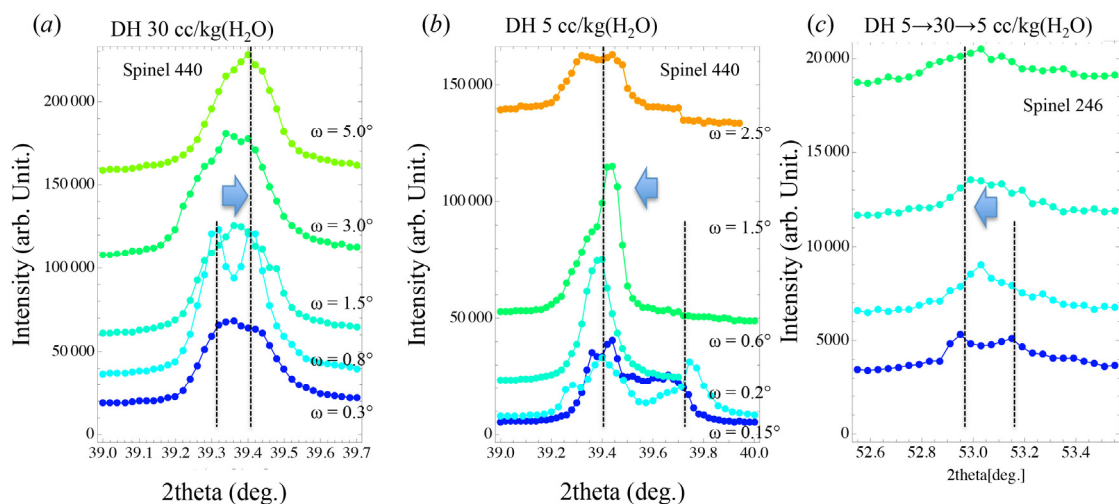


Fig. 1. XRD peak profiles of the spinel oxide. (a) 4 4 0 peak for the specimen of Type 316 stainless steel exposed to simulated PWR primary water (DH = 30 cc/kg (H<sub>2</sub>O)) (b) 4 4 0 peak for the specimen exposed to simulated PWR primary water (DH = 5 cc/kg (H<sub>2</sub>O)). (c) 2 4 6 peak for the specimen exposed to simulated PWR primary water (DH = 5 → 30 → 5 cc/kg (H<sub>2</sub>O))

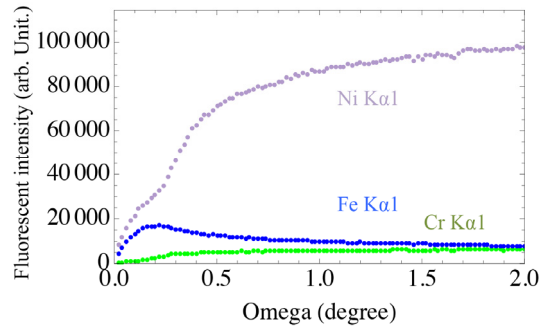


Fig. 2. Result of ex-situ XRF measurements for the specimen of Alloy 600 exposed to simulated PWR primary water (DH = 30 cc/kg (H<sub>2</sub>O)). The vertical axis represents signal intensity of Cr Kα1, Fe Kα1 and Ni Kα1. The horizontal axis represents the value of  $\omega$  of the 4-circled diffractometer. The actual incident angle of X-ray  $\omega'$  was nearly equal to  $0.706 \omega + 0.000177\omega^2 - 0.00002316 \omega^3$ .

**今後の課題：**

オーステナイト系ステンレス鋼については、溶存酸素の影響についても調べるほか、Ni 基合金については、さらに測定精度の向上に努めると共に、溶存水素濃度および溶存酸素濃度の変動の影響についても測定していく。また、Ni 基合金についてはより詳細な追加測定と他の手段による知見との突き合わせ、さらには組成が異なる合金との比較などを行い、慎重かつ総合的に検討していく必要がある。