

亜鉛注入したPWR1次系環境水中におけるTT690材の腐食挙動に及ぼす溶存水素濃度の影響

Influences of dissolved hydrogen on corrosion behavior of Alloy 690 TT in zinc-injected simulated PWR primary water condition.

金島 慶在 (Yoshiari Kaneshima) *1 笹岡 孝裕 (Takahiro Sasaoka) *2

山田 卓陽 (Takuyo Yamada) *1 國谷 耕平 (Kohei Kokutani) *3 有岡 孝司 (Koji Arioka) *1

要約 被ばく低減と材料劣化抑制を目的とした今後の水質管理の最適化検討の一助とすることを旨とし、亜鉛注入したPWR1次系模擬水環境でTT690合金を用いた浸漬試験を行い、プラント運転温度範囲(270~320°C)での腐食挙動に対する溶存水素(DH)濃度の影響を評価した。DH濃度30 cm³/kg, DH濃度45 cm³/kgでは、表面皮膜はスピネル酸化物のみ観察された。内層酸化皮膜の厚さと試験時間から放物線速度定数 k_p [m²/s]を求めた結果、亜鉛注入環境下では、DH濃度30 cm³/kgに比較してDH濃度45 cm³/kgで k_p は低下しており、これは、亜鉛注入しない場合と類似の傾向にあった。また、亜鉛注入しない場合に比べて、どちらのDH濃度でも k_p は小さい値を示した。以上から、亜鉛注入環境下においても、高DH濃度側で腐食が抑制される傾向が示されるとともに、亜鉛注入により酸化物の形成が抑制されることが確認された。

キーワード PWR1次系, TT690合金, 溶存水素濃度, 酸化皮膜厚さ, 亜鉛注入

Abstract Aiming to help optimize future water quality management for the purpose of reducing radiation exposure and suppressing material degradation, immersion tests were conducted using Alloy 690 TT in zinc-injected simulated PWR primary water condition, and the effect of dissolved hydrogen (DH) concentration on corrosion behavior in the plant operating temperature range (270-320°C) was evaluated. At both DH concentration 30 cm³/kg and DH concentration 45 cm³/kg, only spinel oxide was observed on the outer layer oxide film. As a result of determining the parabolic rate constants k_p [m²/s] from the oxide film thickness and the test time, in the zinc injection environment, k_p was lower at DH concentration of 45 cm³/kg than at DH concentration of 30 cm³/kg, and this trend was similar to that without zinc injection. And at both DH concentrations, k_p was smaller than that without zinc injection. From the above results, it was confirmed that corrosion tends to be suppressed under the high DH concentration condition even in a zinc injection environment, and oxide formation was suppressed by zinc injection.

Keywords PWR primary water system, Alloy 690TT, Dissolved hydrogen Oxygen film thickness, Zinc injection

1. はじめに

加圧水型原子炉(PWR)の1次系では、燃料の反応度制御や構造材の腐食抑制による系統線量低減等を目的として、水質管理指針に基づき、適切に系統の水質が管理されている。しかし、実際には腐食に対する水質影響は構造材の種類によって異なり、例えばSG伝熱管として用いられているNi基合金の600合金では、1次冷却材応力腐食割れ(PWSCC)感受性をもつことが知られており、国内外で多くの発生・進展事例報告されてきた⁽¹⁾⁽²⁾。その

ため、600合金を使用しているプラントでは対策材として耐PWSCC性を向上させたTT690合金(特殊熱処理した690合金)への交換が進められ、現在までのところ実機でTT690合金にPWSCC発生の報告例はない⁽³⁾。

環境条件のうち溶存水素濃度(以下、DH濃度とする)は、Ni基合金のPWSCC発生や進展、燃料被覆管や配管等の腐食等に影響することが知られている⁽⁴⁾。

TT600合金やTT690合金等のNi基合金から⁵⁸Niが溶出すると、1次冷却材により原子炉内へ持ち込まれ、燃料表面で析出して放射化されることにより主要放射性核種

*1 (株)原子力安全システム研究所 技術システム研究所

*2 元(株)原子力安全システム研究所 技術システム研究所 現 関西電力(株)

*3 元(株)原子力安全システム研究所 技術システム研究所 現(株)神戸工業試験場

である ^{58}Co となる。また Ni は Ni/NiO (金属 Ni と NiO) で熱力学的な安定状態が変化し、その形態変化点は DH 濃度と温度に依存することが分かっている⁽⁵⁾。さらに、DH 濃度を高くすることにより Ni を溶解度の低い金属 Ni とすることで溶出を抑制し、原子炉内への移行を防ぐことが ^{58}Co の発生を抑制する観点からは有効であるとされている⁽⁶⁾。

以上を踏まえると、Ni の Ni/NiO 境界での熱力学的な安定状態の変化が、Ni 基合金の腐食挙動に影響しているとした場合、DH 濃度だけではなく温度環境も含めた腐食影響評価が、被ばく低減における最適な DH 濃度条件の選定には必要であることから、前報⁽⁶⁾においては、PWR1 次系模擬水環境下 (B:500ppm, Li:2ppm) で、試験温度が 290~360 °C、DH 濃度が 0~45cm³/kg の条件で 703~4090h 腐食試験した TT690 合金の腐食に対する DH 濃度の影響が評価された。

その結果、以下の知見が得られ、通常のプラント運転温度範囲である 290°C から 320°C の温度条件においては、DH 濃度 30 cm³/kg 以上が腐食抑制の観点から好ましいと考えられるとの結果が報告された。

- ①表面皮膜形態は DH 濃度と温度により大きく変化し、低 DH 濃度では針状の酸化物が、高 DH 濃度では粒状のスピネル酸化物が析出し、温度により同じ DH 濃度でも形態が変化する。
- ②内層皮膜厚さについても DH 濃度と温度により変化し、低 DH 濃度では内層深くまで酸化が進行するが、340~360°C の高温側では高 DH 濃度において酸化が進行し、290 と 320°C の低温側では抑制される傾向がある。

しかし、実際の PWR プラントでは、被ばく低減を目的に亜鉛注入が行われる場合があり、被ばく低減と材料劣化抑制を目的とした最適水化学条件策定のためには、亜鉛注入を考慮した DH 濃度の影響評価が必要と考えられる。

そこで、本研究では、亜鉛注入した PWR1 次系模擬環境下で DH 濃度を変化させた腐食試験を行い、試験材の酸化皮膜分析を行うことにより、DH 濃度と温度による TT690 合金の腐食挙動の変化を評価した結果を報告する。

2. 試験方法

2.1 供試材

本試験に用いた 690 合金供試材の化学組成を表 1 に示す。供試材は 20%冷間加工を施した TT690 合金を用いた。

表 1 690 合金供試材の化学組成(wt%)

C	Si	Mn	P	S	Cr	Fe	Cu	Ni
0.019	0.30	0.32	0.009	0.0006	30.18	9.42	0.04	59.25

2.2 浸漬試験

亜鉛注入した PWR1 次系環境水 (B:500 ppm, Li:2 ppm) を模擬し、プラント運転温度範囲 (270°C, 290°C, 320°C) にて DH 濃度の影響を評価する浸漬試験を計画した。

高 DH 濃度の影響の傾向を把握する目的から、実機プラントの通常運転時の水質条件である DH 濃度 30 cm³/kg とより高 DH 濃度である 45 cm³/kg の試験を実施した。表 2 に試験条件を示す。試験時間は安定的な内層酸化皮膜が形成されると考えられる 500 時間を目安とした。

表 2 試験条件

試験条件 上段：温度 下段：DH	270°C 30cm ³ /kg	290°C 30cm ³ /kg	320°C 30cm ³ /kg
	270°C 45cm ³ /kg	290°C 45cm ³ /kg	320°C 45cm ³ /kg

- ・亜鉛濃度は 30~40ppb を目安
- ・1 バッチの試験時間は約 500 時間

浸漬試験には、表面をダイヤモンドペースト (DP) 3 μm で研磨して鏡面とした 15×15×2 mm の短冊状の形状試験片を用いた。図 1,2 に試験装置の外観および試験片取付状況を示す。系統への亜鉛注入方法には、粒状酸化亜鉛 (ZnO) を投入した溶解槽に系統水を一定量通水することで自然に溶けだした亜鉛を注入するパッシブ注入方式を採用した⁽⁷⁾。金属不純物の影響を避けるために、亜鉛純度 99.99% の酸化亜鉛試薬 (株式会社高純度化学研究所製) を用いた。図 3 に亜鉛注入系統を示す。

浸漬試験の実施結果を表 3 に示す。亜鉛濃度は 30~40 ppb であった。



図1 No.2 SSRT 腐食試験装置外観



図2 試験片取付状況

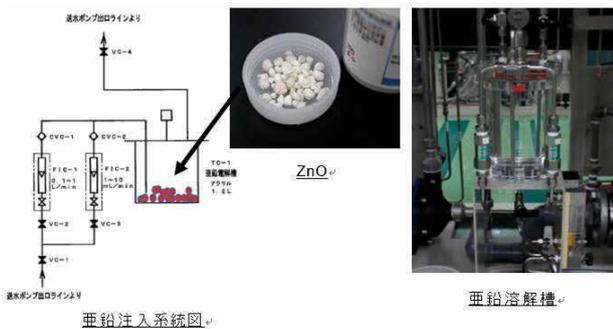


図3 亜鉛注入系統

表 3 浸漬試験の実施結果

		温度[°C]			備考
		270	290	320	
DH濃度 [cm ³ /kg]	30	464h	464h	464h	亜鉛濃度 40ppb
	45	503h	503h	503h	亜鉛濃度 30ppb

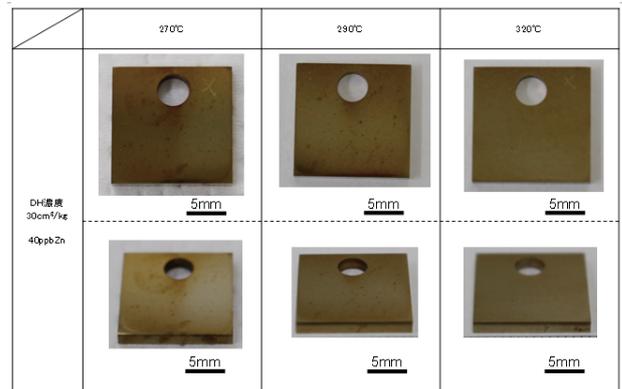
2.3 皮膜観察

浸漬試験後には、研磨面表面を電界放出型走査電子顕微鏡 (Field Emission Scanning Electron Microscope, 以下, FE-SEM とする) にて観察し, 腐食生成物の状況を表面観察した. さらに, クロスセクションポリッシャ (CP) にて試験片の断面方向を加工研磨し, FE-SEM により表面皮膜の性状及び皮膜厚さの断面観察を行った.

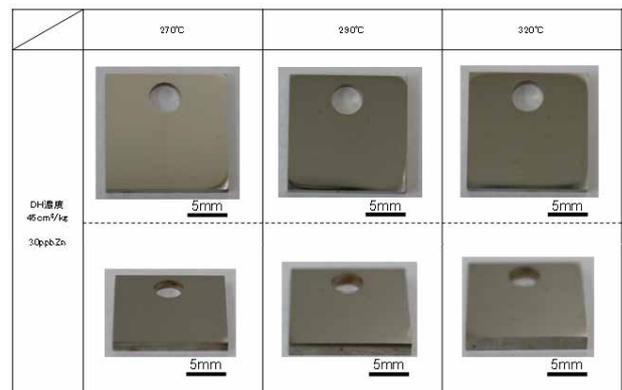
3. 試験結果

3.1 外観観察

浸漬試験後の試験片の外観を図4に示す. 各 DH 濃度において, 温度の違いによる外観上の違いは見られなかったが, DH 濃度の違いにより表面の色合いに相違が見られ, DH 濃度 30 cm³/kg の方がやや赤褐色を呈していた.



①20%CW TT690, DH 濃度 30cm³/kg, 40ppb Zn



②20%CW TT690, DH濃度45cm³/kg, 30ppb Zn

図4 腐食試験後の試験片の外観写真

3.2 表面皮膜観察

図5に示す低倍率(x500)の観察において、DH濃度30 cm³/kgでは、各温度条件(270°C, 290°C, 320°C)とも表面状態に明瞭な差はなく、DHの影響は見られなかった。また、DH濃度45 cm³/kgでも、各温度条件(270°C, 290°C, 320°C)とも表面状態に明瞭な差はなく、この倍率ではDHの影響は見られなかった。

一方、図6に示す高倍率(x50,000)の観察において、DH濃度30 cm³/kgでは、各温度条件(270°C, 290°C, 320°C)と

も表面に粒状の酸化物が観察された。また、DH濃度45 cm³/kgでは、各温度条件(270°C, 290°C, 320°C)ともこの倍率では明確な酸化物は観察されなかったが、さらに高倍率(x100,000)の観察(図7)により、10nmサイズ以下のごく微細な粒状の酸化物が観察された。前報⁶⁾の表面観察結果を踏まえると、これらはスピネル酸化物であると考えられ、その大きさはDH濃度30 cm³/kgでは100nm以下、DH濃度45 cm³/kgでは10nm以下の微小サイズであった。なお、針状の酸化物は観察されなかった。

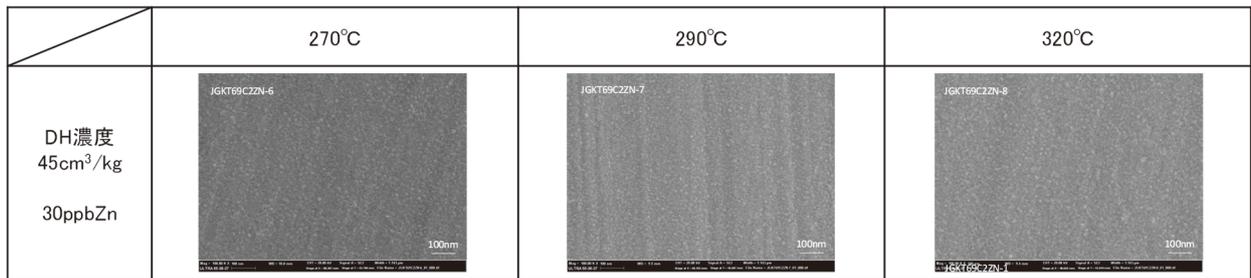


図7 FE-SEMによる表面皮膜観察結果(x100,000) (20%CW TT690, DH濃度45 cm³/kg)

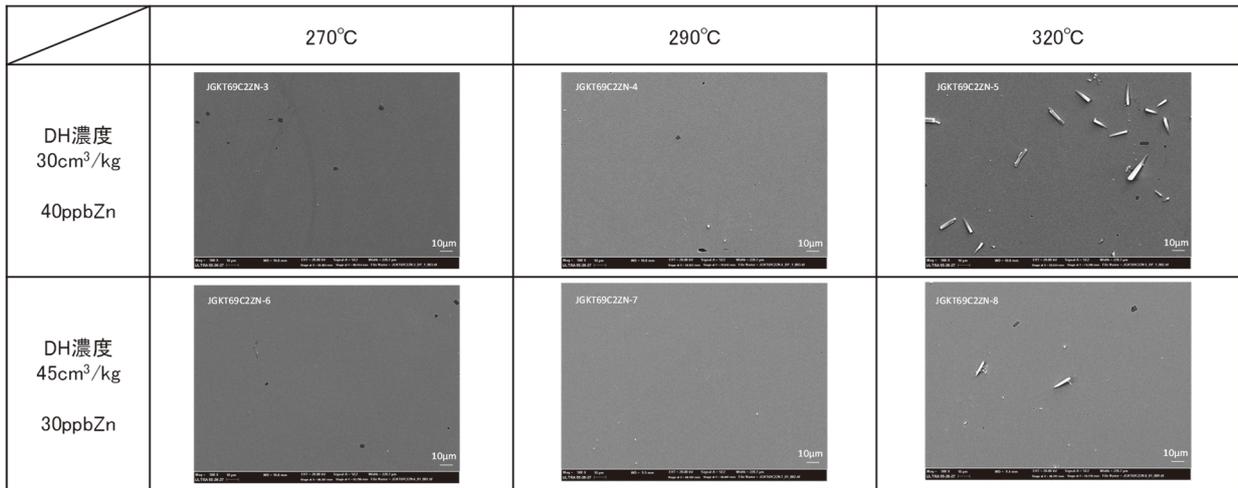


図5 FE-SEMによる表面皮膜観察結果(x500) (20%CW TT690)

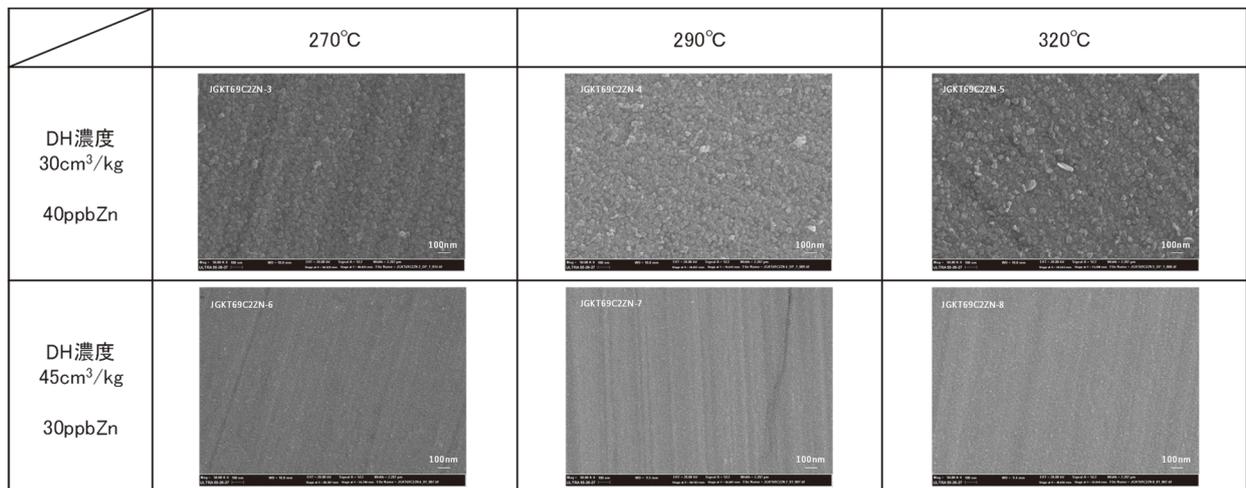


図6 FE-SEMによる表面皮膜観察結果(x50,000) (20%CW TT690)

3.3 皮膜断面観察

FE-SEMによる皮膜断面観察結果の一例（DH濃度 $30\text{ cm}^3/\text{kg}$ ， 270°C ）を図8に示す．本試験では，全ての条件

で内層酸化皮膜が表面方向全体に渡って形成している形態が観察されており，DH濃度と温度の環境条件により内層酸化皮膜の厚さが異なる様子が確認された．

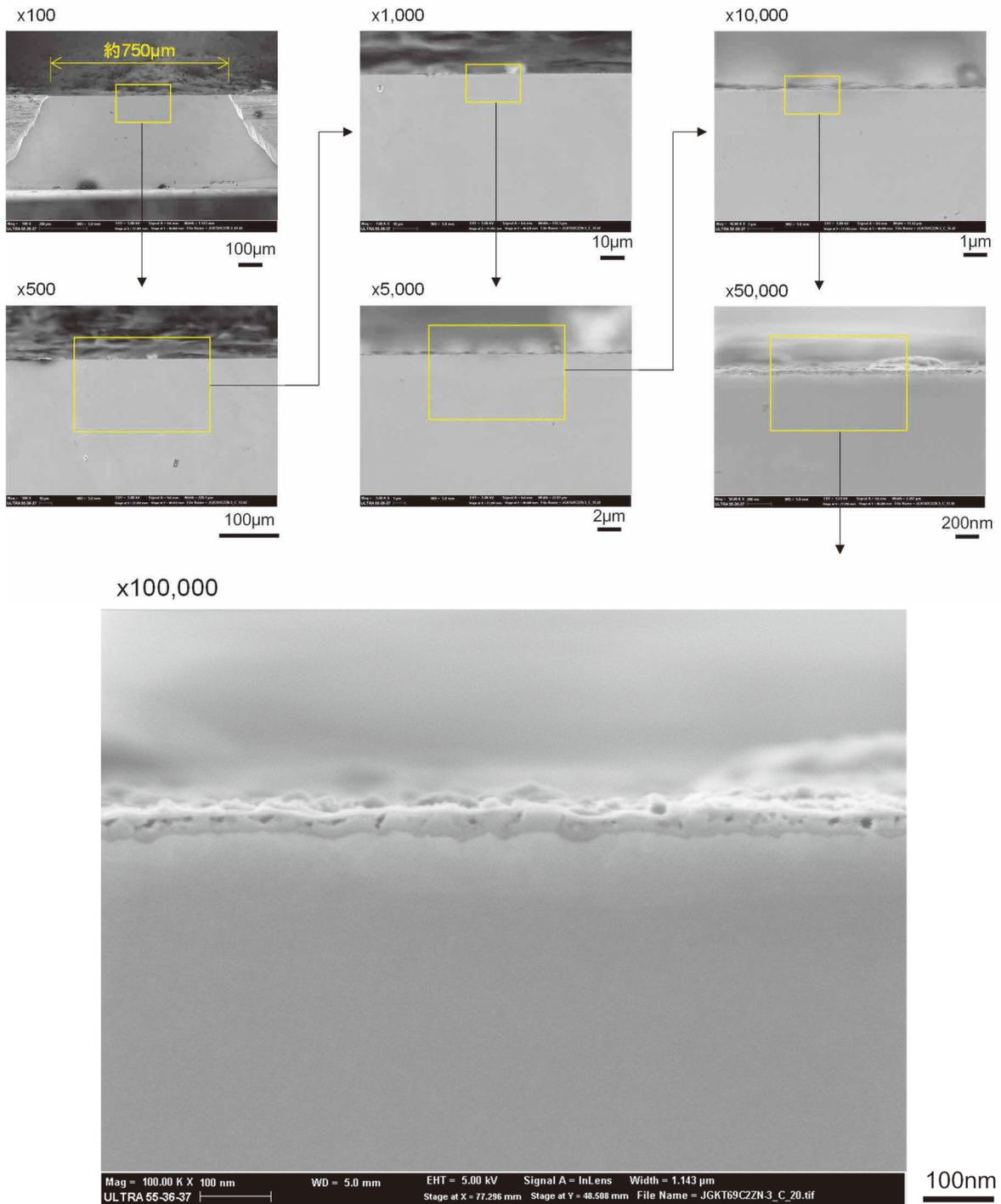


図8 FE-SEMによる皮膜断面観察結果（20%CW TT690，DH濃度 $30\text{ cm}^3/\text{kg}$ ， 270°C ，Zn濃度40ppb）

3.5 皮膜厚さの測定

次に、内層酸化皮膜を定量評価するために、以下の手順で内層酸化皮膜の厚さの測定を行った。測定はCP加工された酸化皮膜断面について、加工部の左右中央の3視野を高倍率 (x100k) まで拡大し、内層酸化皮膜の厚さを測定した。測定要領の一例を図9に示す。

本要領に基づき、各試験片の内層酸化皮膜の平均厚さを測定し、3点の値を平均した結果を表4に示す。各DH濃度によって、内層酸化皮膜厚さに及ぼす試験温度の影響に差が見られた。DH濃度30 cm³/kgでは、温度が高いほど

内層酸化皮膜は厚くなる傾向が見られた。DH濃度45 cm³/kgでは、温度による差はあまり見られず、320°Cで内層酸化皮膜がやや薄くなる傾向が見られた。

一方、内層酸化皮膜厚さに及ぼす、DH濃度の影響が明確に見られた。各試験温度 (270°C, 290°C, 320°C) において、DH濃度30 cm³/kgに比べてDH濃度45 cm³/kgの方が内層酸化皮膜厚さは薄くなり、320°Cではその傾向は顕著であった。

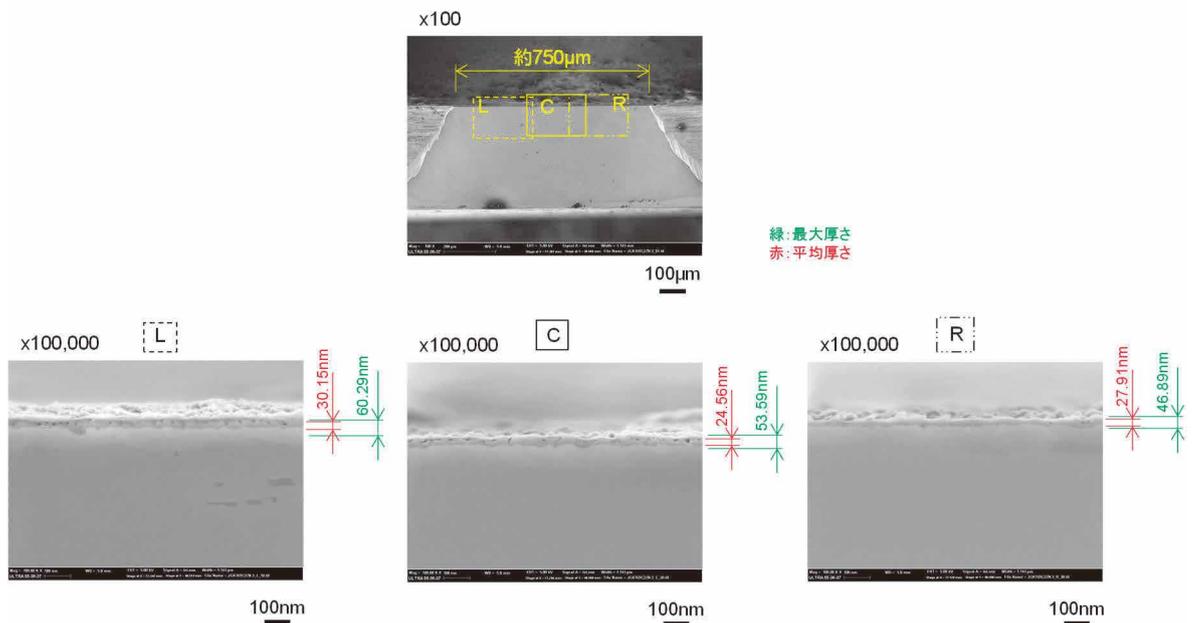


図9 FE-SEMによる内層酸化皮膜厚さ測定例 (20%CW TT690, DH濃度30 cm³/kg, 270°C, Zn濃度40ppb)

表4 各試験片における内層酸化皮膜の平均厚さ

DH濃度 (cm ³ /kg)	内層酸化被膜の平均厚さ(nm)		
	270°C	290°C	320°C
30	27.54	29.40	36.41
40	15.63	15.26	10.79

4. 考察

4.1 外層の表面皮膜形態と DH 濃度, 温度, 亜鉛注入の関係

前報⁽⁴⁾において, 亜鉛注入が無い環境下の, PWR プラントの通常運転温度範囲である 290°C~320°C 条件では, DH 濃度が 30 cm³/kg 以上でスピネル酸化物が主として観察された。一方, 本試験においても, 外層表面皮膜にはスピネル酸化物のみ形成されており, 亜鉛注入環境下においても DH 濃度が 30 cm³/kg 以上で Ni 安定領域となり, Ni の溶出が抑制された環境条件になることが考えられた。

また, 形成されたスピネル酸化物の大きさは, 亜鉛注入が無い環境 (100nm 程度) に比べて小さい (100~10nm 程度) ことが確認された。これは, 亜鉛注入条件では亜鉛が優先的に酸化皮膜中に取り込まれることにより, より安定な皮膜を形成し, 腐食が抑制されたことが要因の一つであると考えられた⁽⁸⁾⁽⁹⁾。また, DH 濃度が 45 cm³/kg の方が粒形は小さいことから, DH 濃度が高い方が外層酸化物の生成を抑制する効果があることが考えられた。

4.2 内層酸化皮膜形態に対する温度と DH 濃度の影響

内層酸化皮膜の腐食形態は, 試料表面に近い合金内部に形成される保護皮膜が影響していると考えられ, このような皮膜中のイオンの拡散に律速される皮膜の成長は放物線則に従うことが知られており, x は内層皮膜厚さ[m], k_p は放物線速度定数[m²/s], t は時間[s]とすると, 皮膜厚さと時間との関係を表す放物線則は次式により示される⁽¹⁰⁾。

$$x^2 = 2k_p t \quad (1)$$

ここで, 内層酸化皮膜の成長が皮膜を通したイオンの拡散に律速であると仮定し, 測定した内層酸化皮膜厚さと試験時間から(1)式により k_p を求めて, 前報⁽⁶⁾と同様に試験時間の異なる試験片の酸化の進行を相対的に比較した。表 4 の内層酸化皮膜の平均厚さと試験時間より求めた k_p を表 5 に示す。なお, 表には, 亜鉛注入無しの場合のデータ (290°C と 320°C) をあわせて示した⁽⁶⁾。亜鉛注入有の場合の k_p を DH 濃度に対してプロットした結果を図 10 に示す。各温度条件において, DH 濃度 30 cm³/kg に比較して DH 濃度 45 cm³/kg で k_p は低下しており, DH 濃度が高いほど皮膜厚さが薄くなり酸化の進行が妨げられる結果が示された。また, 290°C と 320°C の試験において, 亜鉛注入の有無を比較した結果を図 11 に示す。いずれの温度条件においも, DH 濃度が高いほど酸化の侵攻が妨げられる効果が認められるとともに, 亜鉛注入環境の方が k_p の値が小さく, 亜鉛注入が内層酸化皮膜を薄くし, 酸化の進行をさらに妨げる効果があることが示された。

次に, 温度と k_p の関係を図 12 に示す。図には, 亜鉛注入有無のデータを記載した。DH 濃度 30 cm³/kg では, 温度の上昇に従い k_p が大きくなる傾向が示されたが, DH 濃度 45 cm³/kg では, 高温で k_p が減少する傾向が見られた。これは, 金属の拡散現象による保護皮膜の形成だけでなく, 高温側で電気化学反応が抑制される等の影響が腐食に関係している可能性が考えられる⁽⁶⁾⁽¹¹⁾。

以上を踏まえて, 亜鉛注入した PWR 1 次系模擬水環境下での浸漬試験を継続し, 運転温度域 (270~320°C) における DH 濃度 35 cm³/kg, 40 cm³/kg でのデータ拡充を図ることにより, 高 DH 濃度での腐食抑制効果について検討する必要がある。

表 5 k_p 計算結果

DH 濃度 (cm ³ /kg)	亜鉛注入の 有無	k_p [m ² /s]		
		270°C	290°C	320°C
30	あり	2.3×10 ⁻²²	2.6×10 ⁻²²	3.6×10 ⁻²²
	無し ⁽⁶⁾	—	1.0×10 ⁻²¹	1.3×10 ⁻²¹
45	あり	6.8×10 ⁻²³	6.4×10 ⁻²³	3.2×10 ⁻²³
	無し ⁽⁶⁾	—	3.4×10 ⁻²²	4.6×10 ⁻²²

(6) INSS JOURNAL 2021 より引用

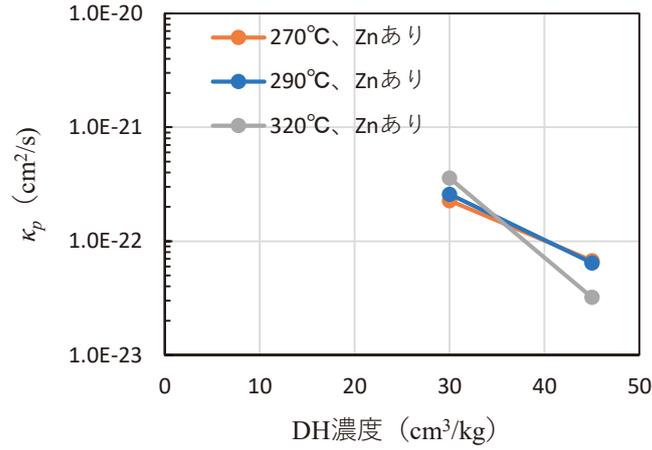


図 10 k_p とDH濃度の関係 (270°C, 290°C, 320°C, Zn注入あり)

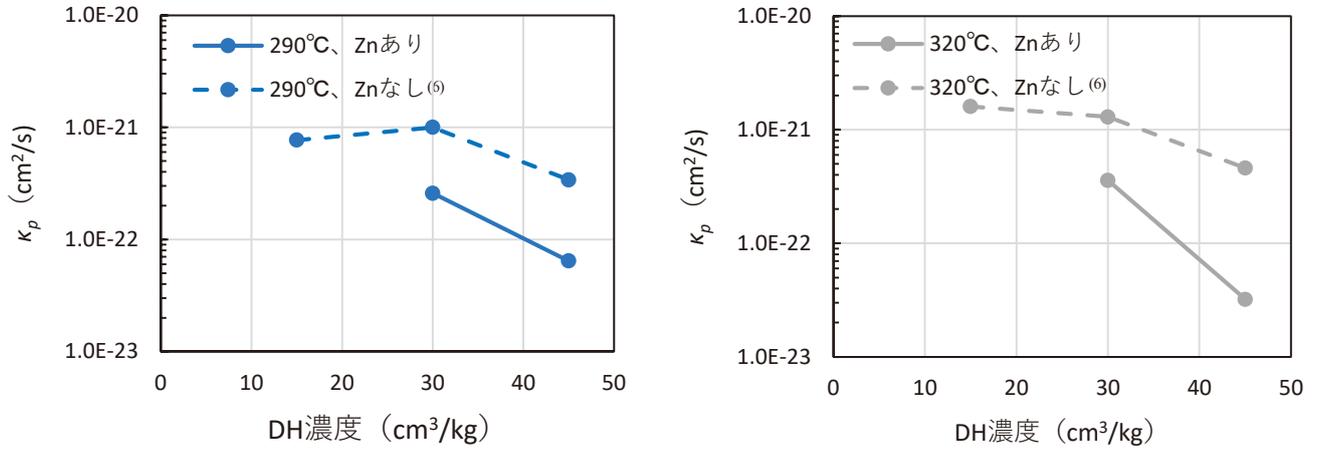


図 11 k_p とDH濃度の関係 (Zn注入有無の比較)

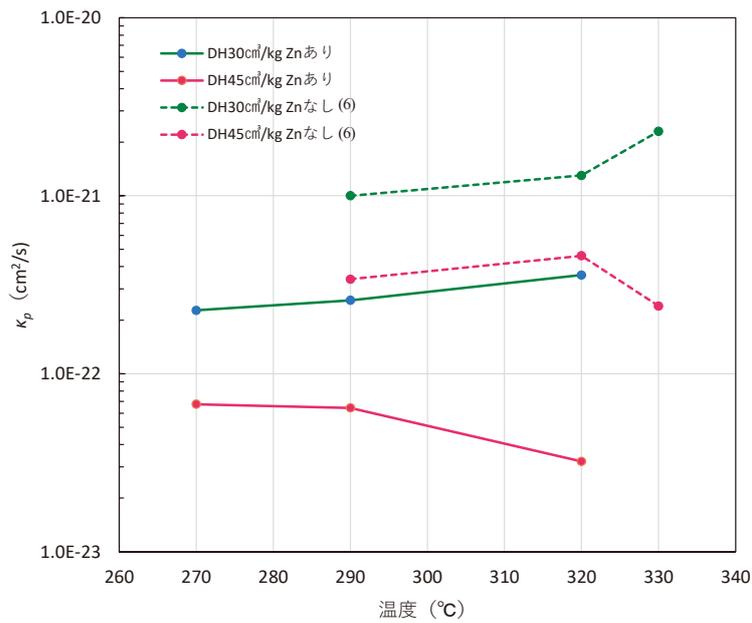


図 12 k_p と温度の関係

5. まとめ

亜鉛注入した PWR1 次系模擬環境下において、DH 濃度 (30 cm³/kg, 45 cm³/kg) と温度 (270°C, 290°C, 320°C) を変えた TT690 合金の腐食試験を実施した。酸化皮膜を表面および断面から観察し、表面酸化皮膜の形態および内層酸化皮膜の形態と厚さを調べた。その結果から亜鉛注入環境下での DH 濃度と温度の腐食に対する影響を検討した。得られた知見は以下の通りである。

- (1) 亜鉛注入した PWR1 次系模擬環境下において、270~320°Cのプラント運転温度範囲では、DH 濃度 30 cm³/kg に比べて高 DH 濃度側の 45 cm³/kg で腐食が抑制される傾向がある。
- (2) 亜鉛注入環境では、亜鉛注入無しの環境に比べて表面酸化物の形成が抑制される。

謝辞

本調査を遂行するにあたり、関係された方々ならびに本調査の遂行にご協力いただいた(株)原子力安全システム研究所材料グループ村上公治氏、黒崎登氏の多大な協力があつた。この場を借りて謝意を表します。

引用文献

- (1) 渡辺 憲夫, 米国の加圧水型原子力発電所における Alloy600 製圧力バウンダリ構成機器の一次冷却材応力腐食割れ事例の分析, 2006.
- (2) 原子力安全・保安院, 蒸気発生器一次冷却材出入口管台溶接部内表面における亀裂への対応について (解説), 2008
- (3) IAEA, Stress Corrosion Cracking in Light Water Reactors: Good Practices and Lessons Learned., 2011.
- (4) EPRI, "Pressurized Water Reactor Primary Water Chemistry Guidelines," (2014) .
- (5) EPRI, "Material Reliability Program Mitigation of PWSCC in Nickel-Base Alloys by Optimizing Hydrogen in the Primary Water (MRP-213) ," (2007)
- (6) 笹岡 孝裕, 山田 卓陽, 有岡 孝司, TT690 合金の PWR1 次系模擬水中の腐食挙動への 溶存水素濃度と温度の影響, INSS JOURNAL, 2021

- (7) H. NAKAHIRA, T. IWAKAMI, Y. OKUDA, Y. FUJII, Y. IKEDA, T. SUZUKI, M. NOMURA, M. AIDA, F. KAWAKAMI, Y. SUGIYAMA, T. KANZAKI, K. OTOHA, H. TAKIGUCHI, E. KADOI, K. ISHIGURE, "被曝低減用亜鉛注入に用いる減損亜鉛製造のための同位体分離に関する技術開発," 東京工業大学, 2002.
- (8) F. Arjmand, J. Wang, L. Zhang, "Zinc addition and its effect on the corrosion behavior of a 30% cold forged Alloy 690 in simulated primary coolant of pressurized water reactors," Journal of Alloys and Compounds, 2019.
- (9) 實重宏明, 塚本雅昭, 軽水炉プラントの水化学 第9回 実機での水化学 (3) -被ばく線量の低減, 第 卷 Vol. 51, 2009, pp. 824-829.
- (10) 河村 憲一, B. A. Mohd Hanafi, 上田 光敏, 丸山 俊夫, "合金の高温酸化皮膜表面における酸素ポテンシャル," Netsu Sokutei, 2010.
- (11) 寺地 巧, 宮本 友樹, 山田 卓陽, 有岡 孝司, "ステンレス鋼の高温水中応力腐食割れに関する基礎研究—腐食の温度依存性—," INSS JOURNAL, 2009.