

# PWR 1次冷却材中における600合金の酸化皮膜と PWSCCにおよぼす溶存水素の影響

Influence of Dissolved Hydrogen on Oxide Film and PWSCC  
of Alloy 600 in PWR Primary Water

中川 朋和(Tomokazu Nakagawa)\* 戸塚 信夫(Nobuo Totsuka)\* 中島 宣雄(Nobuo Nakajima)\*

**要約** 加圧水型軽水炉(PWR)の運転温度域における, 1次冷却材中の600合金の腐食挙動とPWSCCにおよぼす溶存水素の影響を調べるため, 分極曲線の測定, ひずみ電極試験, オージェ電子分光法とX線光電子分光法による酸化皮膜の分析およびPWSCC試験を, いずれも溶存水素量を0cc/kgH<sub>2</sub>Oから45cc/kgH<sub>2</sub>Oに変化させておこなった.

アノード分極曲線は溶存水素量の増加に伴ってピーク電流密度の増加を示し, 一方ひずみ電極試験では皮膜修復速度が溶存水素量の増加に伴って遅くなることを示したが, いずれも溶存水素量が11から22cc/kgH<sub>2</sub>Oで変化が顕著となった. また, 生成した酸化皮膜は, 低溶存水素領域では, 厚くてNi含有量の多い皮膜であり, 高溶存水素領域では, 薄くてCr, Fe含有量の多い皮膜であることが分かった. PWSCC感受性は溶存水素量11cc/kgH<sub>2</sub>Oで最大を示し, 酸化皮膜の特性が重要な役割を演じていることが確認された.

**キーワード** PWR, 600合金, 腐食挙動, 溶存水素, PWSCC, 酸化皮膜

**Abstract** In order to investigate the influence of dissolved hydrogen(DH) on the corrosion behavior and PWSCC of Alloy 600 in primary water of PWR under actual operating temperature range, we carried out electrochemical polarization measurement, repassivation test, analysis of the oxide film on the alloy by AES, XPS and PWSCC test. In all cases, the content of DH was changed from 0 to 45cc/kgH<sub>2</sub>O. The anodic polarization curve reveals that the peak current density increases with increasing DH. The result of the repassivation test shows that the repassivation rate decreases with increasing DH, and the changes of the above two become larger between 11 and 22cc/kgH<sub>2</sub>O of DH. According to the results of oxide film analysis, it is seen that the oxide films formed below 11cc/kgH<sub>2</sub>O of DH are relatively thick and rich in Ni, but those formed at higher DH contents are relatively thin and rich in Cr and Fe. The susceptibility of the alloy to PWSCC has a peak at 11cc/kgH<sub>2</sub>O of DH, which reveals that the property of the oxide film may play important role in PWSCC of alloy.

**Keywords** PWR, Alloy 600, corrosion behavior, dissolved hydrogen, PWSCC, oxide film

## 1. 緒言

PWRの1次冷却材中で600合金が応力腐食割れ(PWSCC)感受性を有することはCoriouらの発見<sup>(1)</sup>以後しばらく再現できなかったが, 実機で事例が発生してから多くの研究がおこなわれてきた<sup>(2)-(5)</sup>. 一般に, SCOCは表面皮膜の性状と密接に関係し

ており<sup>(6)-(8)</sup>, 600合金のPWSCCにおいても表面酸化皮膜が重要な役割を有していると考えられているがその関連はよくわかっていない. 一方, 600合金のPWSCC感受性が溶存水素(DH)量に依存し, 360では30cc/kgH<sub>2</sub>O(以下単位はccと略称)付近で最も感受性が高くなることがわかっている<sup>(9)</sup>. また, DH量と酸化皮膜の役割が, PWSCCにお

\* (株)原子力安全システム研究所 技術システム研究所

よぼす影響について検討した報告もある<sup>(10)</sup>が、実機条件を模擬したものとはなっていない。

本研究では、PWRの1次冷却材の大きな特徴である添加水素に関連して、実機プラント運転温度域での600合金の酸化皮膜の特性とPWSCC感受性におよぼすDHの影響を明らかにするため、表面皮膜とPWSCC発生との関連について、分極曲線の測定、ひずみ電極試験、オージェ電子分光法(AES)とX線光電子分光法(XPS)による酸化皮膜分析とPWSCC試験により実験的に検討した。

## 2. 実験方法

### 2.1 試料および試験溶液

実験に使用した試料は180kg真空溶解材を熱間鍛造、熱間圧延、冷間圧延加工した後、MA処理(980 30分保持後水冷)したものである。供試材の化学成分および機械的性質をそれぞれ表1と表2に示す。

分極曲線の測定、ひずみ電極試験および酸化皮膜形成処理はオートクレーブを用いておこなった。試験溶液はPWR運転時の1次冷却材模擬水とし、Bが500ppm、Liが2ppmとなるように脱イオン水(電気伝導度 $1 \times 10^{-5}$  S/m以下)ホウ酸( $H_3BO_3$ )および水酸化リチウム(LiOH)で調整した。なおこれらはそれぞれ原子力グレードおよび特級試薬のものを使用した。DH量は、Arガスで脱気した試験溶液を循環させながら、溶存酸素が1ppb以下になってから所定の濃度になるように調整した。

表1 試料化学成分 (wt %)

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Fe	Cu
0.030	0.35	0.36	0.009	0.001	74.85	16.16	8.64	0.01

表2 機械的性質

0.2%耐力 (N/ $mm^2$ )	引張強度 (N/ $mm^2$ )	伸び (%)
243	629	47.3

### 2.2 分極曲線の測定

分極曲線は310においてDH量0,11,30および45ccの環境で測定した。試験片は約10 × 20 × 3の板状のものを、エメリー紙で#1200まで湿式研磨したのち鏡面仕上げしたものを用いた。参照電極には圧力平衡型外部照合電極Ag/AgCl(0.1Kmol $\cdot$ m<sup>-3</sup>KCl)を用いた。

測定は腐食電位がほぼ安定した45時間後から開始した。電位送り速度は30mV/minの動電位法で、それぞれ腐食電位からカソード側に-600mV、アノード側に1200mVまで分極した。

### 2.3 ひずみ電極試験

試験は図1(a)に示す急速ひずみ付加装置を備えた循環型オートクレーブでおこなった。試験溶液中のDH量および試験温度は、分極曲線の測定時と同じである。試験片の形状を図1(b)に示す。試験片は中央の試験部位以外はテフロンで被覆して電気的絶縁を確保した。試験は腐食電位+100mVの電位でおこない、ひずみ速度は2s<sup>-1</sup>でひずみ量は0.03であった。

なお、引張伸び長さ0.3に伴う微小表面積の増加は下記の式より $7.07 \times 10^{-3}$ cm<sup>2</sup>となる。

$$\frac{\Delta S}{S_0} = \frac{l}{2} \frac{\Delta l}{l_0}$$

$S_0$  : 初期表面積 = 0.471cm<sup>2</sup>

$l_0$  : 初期長さ = 10

$\Delta l$  : 引張伸び長さ = 0.3

$\Delta S$  : 微小表面積の増加

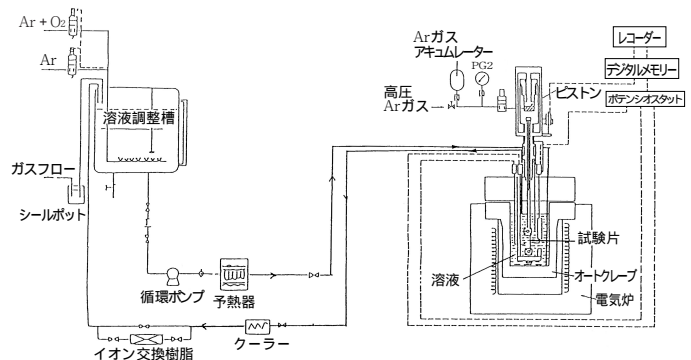


図1(a) 循環式ひずみ電極測定装置



カソード分極曲線にはDHの影響はほとんど認められないが、アノード分極曲線には、腐食電位から200mVアノード側までの電位領域で、電流密度の増大が認められた。ピーク電流密度はDH量の増加に従い30,35,55および87 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ と増加した。DH量が11と30ccの間で大きな増大となっている。これらのアノード電流の増大は、酸化皮膜の溶解と酸化皮膜上での水素の酸化反応の二つが原因と考えられる<sup>(12)</sup>。

### 3.2 ひずみ電極試験

ひずみ電極挙動におよぼすDH量の影響を図3に示す。それぞれひずみ付加停止後より指数関数的に電流密度が低下しており、皮膜が修復されていくのがわかる。DH量0と11ccで皮膜の修復速度はほぼ同じであるが、30ccと45ccではDH量の増加に伴い修復速度は遅くなっており、高DH領域では抵抗の小さい皮膜が形成されていると考えられる。

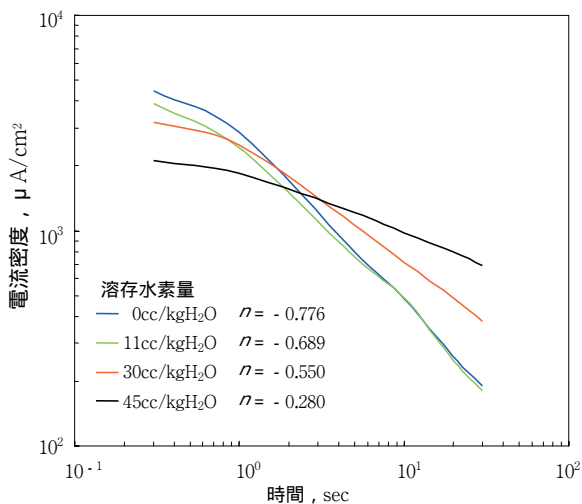


図3 ひずみ電極試験より得た急速ひずみ停止後の電流減衰曲線

図中のnはひずみ曲線の傾き  $i = at^b$  (i:電流密度, a:定数, t:時間)の指数nを示す。

### 3.3 AESによる酸化皮膜分析

図4(a)~(d)にAESによる酸化皮膜の深さ方向分析結果(Ni, Cr, Feの3元素組成比)を示す。

皮膜厚さは、スパッタ時間で表すとDH量0,11,22および45ccでそれぞれ47,41,9,11minであ

る。低DH領域では厚く、高DH領域では薄い皮膜が形成されていることがわかる。酸化皮膜中の化学組成に着目すると0と11ccではNi含有量の多い皮膜であるが、22,45ccではCrとFeの割合が多い皮膜となっており、DH量が11と22ccのあいだで大きな変化が認められる。

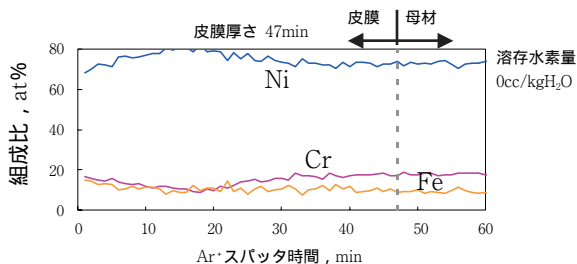


図4(a) 320℃, 溶存水素量 0cc/kgH<sub>2</sub>OでのAESによる酸化皮膜深さ方向分析結果

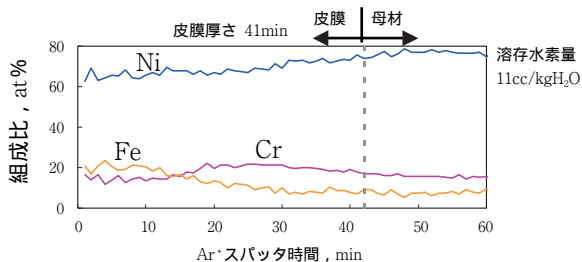


図4(b) 320℃, 溶存水素量 11cc/kgH<sub>2</sub>OでのAESによる酸化皮膜深さ方向分析結果

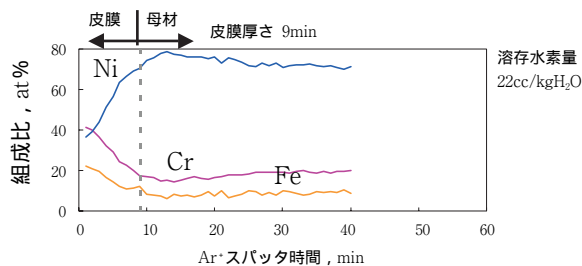


図4(c) 320℃, 溶存水素量 22cc/kgH<sub>2</sub>OでのAESによる酸化皮膜深さ方向分析結果

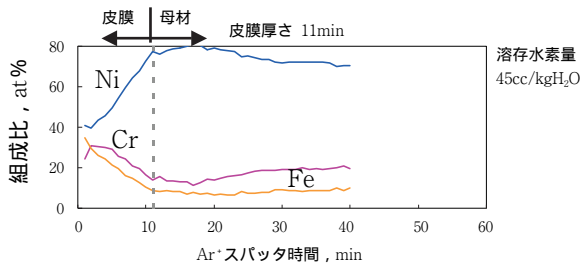


図4(d) 320℃, 溶存水素量 45cc/kgH<sub>2</sub>OでのAESによる酸化皮膜深さ方向分析結果

### 3.4 XPSによる酸化皮膜分析

図5(a)~(d)に、XPSによる深さ方向分析結果から求めたNi, Cr, Feの化学状態組成比を示す。AESと同じように求めた皮膜厚さは、DH量0, 11, 22および45ccで23, 18, 8, 13minであり、AESによる分析結果と同じ傾向を示している。

皮膜外層部におけるNiの化学状態を、Ni/NiOの比率とDH量の関係として図6に示す。DH量0, 11ccでNiO含有量が多く、22, 45ccでNi金属の含有量が多くなっている。図5および図6から、DH量0ccでは皮膜全体でNiとNiOが半分以上を占めており、とくにNiOの割合が大きく、11ccでも同じ傾向であった。しかしDH量22, 45ccの高DH領域ではNiOよりNiの含有量が多くなるのが分かった。

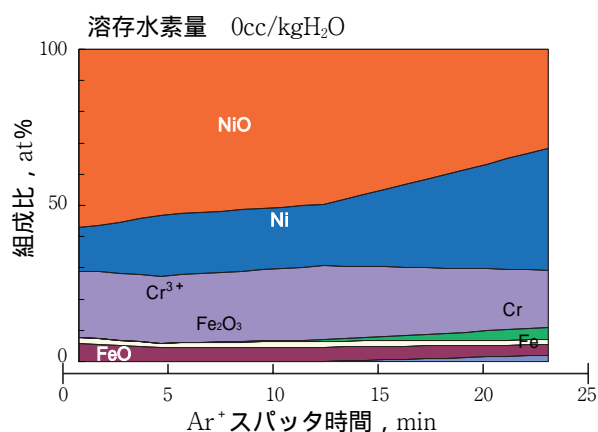


図5(a) 320 , 溶存水素量 0cc/kgH<sub>2</sub>OでのXPSによる酸化皮膜分析結果

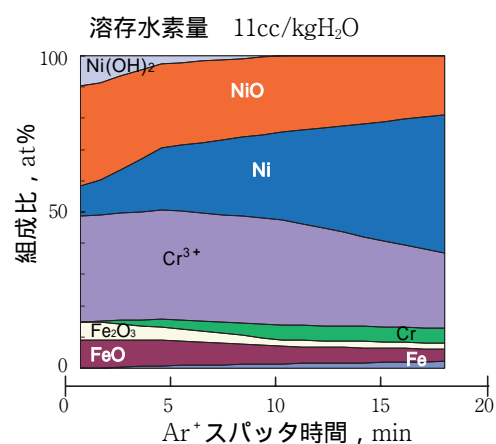


図5(b) 320 , 溶存水素量 11cc/kgH<sub>2</sub>OでのXPSによる酸化皮膜分析結果

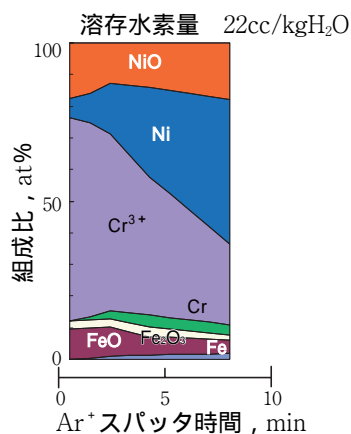


図5(c) 320 , 溶存水素量 22cc/kgH<sub>2</sub>OでのXPSによる酸化皮膜分析結果

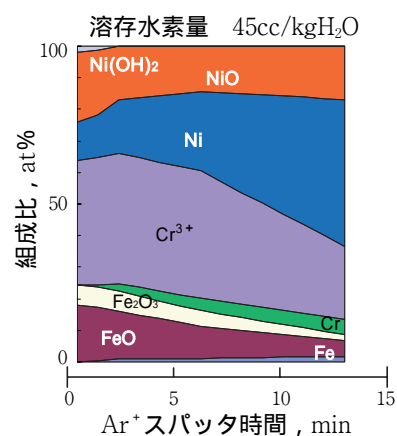


図5(d) 320 , 溶存水素量 45cc/kgH<sub>2</sub>OでのXPSによる酸化皮膜分析結果

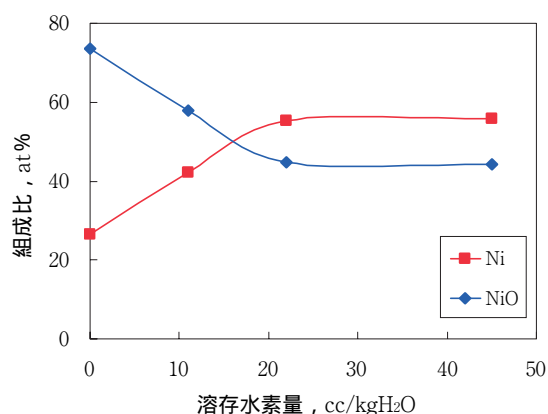


図6 皮膜外層部におけるNiとNiOの比率と溶存水素量の関係



### 3.5 SSRT 試験

SSRT 試験の結果から求めた温度 320 における, PWSCC き裂進展速度と DH 量との関係を図 7 に示す. DH 量 11cc においてき裂進展速度が最も大きくなっており, 350 以上の高温では DH 量 30cc にあった PWSCC 感受性のピークが<sup>(11)</sup>, 低 DH 側にシフトしていることが分かった.

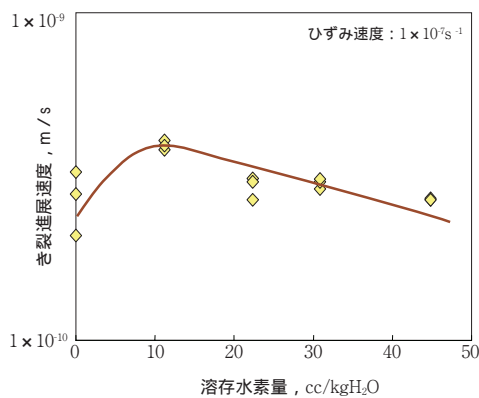


図 7 SSRT 試験より得られた 320 における PWSCC き裂進展速度と溶存水素量の関係

## 4. 考察

### 4.1 電気化学的特性と皮膜特性の関係

分極測定は, 腐食電位がほぼ安定する昇温後 45 時間保持してから開始しているため, 分極開始時の試験片表面には, それぞれの水質条件下で生成する特有の酸化皮膜が形成されている. この皮膜は処理時間が大きく異なっているが, 皮膜分析用試験片と本質的には同じ構造を有していると考えられる.

また, 図 8 の Cobble 等の Ni/NiO の平衡水素分圧図<sup>(13)</sup> から分かるように, 310 ~ 320 では DH 量が 20 ~ 25cc を境にして, 低 DH 側では NiO が, 高 DH 側では金属 Ni が安定な領域である. これらのことを考慮した上で分極曲線と皮膜特性の関係を考察する.

陰分極挙動はすべての条件下で有意な差を示さず, 皮膜特性との相関は認められない. 一方陽分極曲線は, DH 量が増加するに従って, アノード電流が増加し, DH 量が 22cc 以上でより顕著に認められる. このアノード電流の増加は DH の H<sup>+</sup> への酸

化反応と表面酸化皮膜の溶解・析出反応の二つの反応が寄与していると考えられている<sup>(12)(14)</sup>.

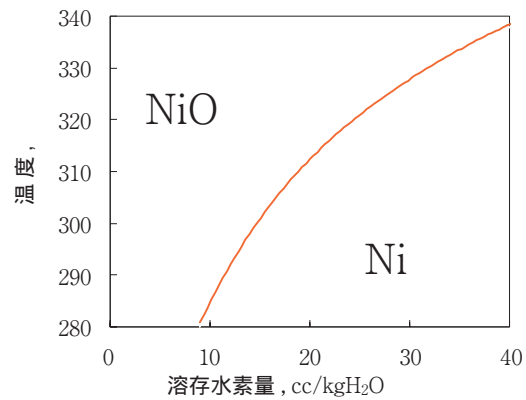


図 8 ニッケルの安定領域における温度と溶存水素量の影響

次に酸化皮膜修復速度と皮膜特性の相関を考察する. ひずみ付加時には, 表面酸化皮膜が破壊されて, 新生面が露出することによる大きな溶解電流が流れる. この金属の溶解量は, DH 量が増加するに従って小さくなっている. これは, DH 量の増加に伴って腐食電位が低下し金属 Ni の安定度が増すためと考えられる. ひずみの付加後には, 皮膜形成が進むにしたがって電流が小さくなっていくが, その修復速度には DH 量依存性が認められる. 一般には, 修復速度の低下は保護性が小さい, 不安定な皮膜の形成に起因すると考えられている<sup>(15)</sup>. しかし, 皮膜分析結果から高 DH 領域では Cr 酸化物と金属 Ni の多い, 薄い保護酸化皮膜が形成されていることが分かっているため, 陽分極特性と同じく, 皮膜上での DH の H<sup>+</sup> への酸化反応速度が大きいために, 見かけ上皮膜修復速度が遅くなっているものと推定される.

### 4.2 酸化皮膜特性と SCC 感受性の相関

酸化皮膜特性を表す皮膜構造・組成および厚さは, DH 量が 11 ~ 22cc 間で大きく変化するが, PWSCC の感受性も DH 量 11cc で極大を示し, 皮膜特性と PWSCC 感受性の間には強い相関があることが分かった.

600 合金の PWSCC 感受性と DH 量の相関に関しては, 一般に Ni/NiO の電位 - pH 図で説明され, Ni/NiO の平衡水素分圧付近で, 皮膜が不安定にな

り PWSCC 感受性が大きくなる。これより水素分圧が小さく NiO 安定領域および、水素分圧の大きい金属 Ni 安定領域では皮膜は安定であるので、PWSCC 感受性が小さくなると考えられ<sup>(10)(16)</sup>、本研究結果も溶存水素が存在する場合には、この考え方で説明できる。

## 5. まとめ

PWR の運転温度域における 1 次冷却材中の 600 合金の腐食挙動と PWSCC におよぼす DH の影響に関して、分極曲線の測定、ひずみ電極試験ならびに AES, XPS を用いた酸化皮膜分析および SCC 試験をおこなうことにより、以下の成果を得た。

- 1) 電気化学的特性では、DH 量 0 と 11cc で陽分極曲線および皮膜の修復速度は、いずれもほとんど変わらなかったが、DH 量 30,45cc では DH 量が多いほどアノード電流密度が増加し、皮膜修復速度は遅くなった。これは主として、DH の酸化反応に依るものと推察できる。
- 2) 皮膜特性から、DH 量 0 と 11cc の皮膜はいずれも Ni 含有量の多い皮膜であり、22 と 45cc の皮膜は Cr と Fe の含有量が多い皮膜であった。皮膜厚さは DH 量 0 と 11cc の方が、22,45cc の皮膜より厚かった。
- 3) PWSCC 感受性は DH 量 11cc 付近で最も大きくなることが認められ、電気化学的特性および皮膜特性と密接な相関があることが確認された。

## 文献

- (1) H.Coriou, L.Grall, M.Pelras and S.Vettier, Third Metallurgy Conference on Corrosion, Saclay, North Holland Publishing Co., Amsterdam, 161 (1959)
- (2) C.E.Shoemaker, "U-Bend Tube Cracking in Steam Generators," EPRI WS-80-136(1981)
- (3) G.P.Airey, "Optimization of Metallurgical Variables to Improve Corrosion Resistance of

- Inconel Alloy 600," EPRI NP-3051(1983)
- (4) G.J.Theus, "U-Bend Tube Cracking in Steam Generators," Proceedings of the EPRI Workshop, 153(1981)
- (5) G.P.Airey, "Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors," Proceedings of the International Symposium, 462(1983)
- (6) 山中和夫, 材料, 40, 455, 967-977(1991)
- (7) Z.Szklarska-Smialowska, W-K.Lai and Z.Xia, Corrosion, 46, 10, 853(1990)
- (8) B.Stellwag, Corrosion Science, 40, 2 / 3, 337-370,(1998)
- (9) 戸塚信夫, 博士学位論文「加圧水型原子炉一次冷却材中でのニッケル基合金の応力腐食割れに関する研究」, 東北大学工学研究科, 1998年10月。
- (10) C.Soustelle, M.Foucault and P.Combrade, "PWSCC of Alloy 600: A Parametric Study of Surface Film Effects," 9th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors, Newport Beath, TMS, 105(1999)
- (11) 戸塚信夫, 酒井俊治, 中島宣雄, 光田弘道, INSS Journal, Vol6, 121(1999)
- (12) R.L.Cowan and A.I.Kaznoff, Corrosion, 29, 4, 123-132(1973)
- (13) J.W.Cobble et al., "High-temperature thermodynamic data for species in aqueous solution," EPRI NP-2400(1982)
- (14) T.M.Augeliu, P.L.Andresen and M.L.Pollick, Corrosion96, paper No 86 (1996)
- (15) 柴田俊夫, 腐食防食シンポジウム資料, 33, 1-10(1980)
- (16) T.Cassage, B.Fleury, F.Vaillant, O.de Bouvier and P.Combrade, "An Update on the Influence of Hydrogen on the PWSCC of Nickel Base Alloys in High Temperature Water," Proc.8th Int.Symp.on Environmental Degradation of Metals in Nuclear Power Systems-Water Reactors, Amelia Island, ANS, Vol1, 307(1997)