

# 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

Influences of dissolved hydrogen and temperature on corrosion behavior of  
Alloy 690 TT in simulated PWR primary water condition

笹岡 孝裕 (Takahiro Sasaoka)\*<sup>1</sup>

山田 卓陽 (Takuyo Yamada)\*<sup>1</sup>

有岡 孝司 (Koji Arioka)\*<sup>1</sup>

**要約** TT690 合金の PWR1 次系模擬水中の腐食挙動への溶存水素 (DH) 濃度と温度による影響について調べた。表面皮膜の形態は DH 濃度と温度により変化している様子が観察され、低 DH 濃度条件では針状酸化物が、高 DH 濃度条件ではスピネル酸化物が形成することがわかった。また、高温条件ほど針状酸化物の形成が支配的であった。内層酸化皮膜の厚さと試験時間から放物線速度定数  $k_p$  [ $\text{m}^2/\text{s}$ ] を求めた結果、腐食速度は高温側で大きくなる単純なアレニウス型の温度依存性ではなく、低温側で大きくなった。これは TT690 合金の腐食挙動に酸素等の拡散律速反応以外の腐食機構が関係することを示唆する。

**キーワード** PWR1 次系, TT690 合金, 溶存水素濃度, 皮膜厚さ

**Abstract** The effects of dissolved hydrogen (DH) concentration and temperature on the corrosion behavior of Alloy 690 TT in the simulated PWR primary water system were investigated. It was observed that the morphology of the outer layer oxide film changed depending on the DH concentration and temperature, and it was found that needle-like precipitates were formed under low DH concentration conditions and spinel oxides were formed under high DH concentration conditions. In addition, the formation of needle-like oxide was dominant at the higher temperatures. As a result of determining the parabolic rate constants  $k_p$  [ $\text{m}^2/\text{s}$ ] from the oxide film thickness and the test time, it was found that the corrosion rate did not show the simple Arrhenius-type temperature dependence that increased on the high temperature side, but that increased on the low temperature side. This suggests that the corrosion behavior of Alloy 690 TT is related to a corrosion mechanism other than a diffusion-controlled reaction such as for oxygen.

**Keywords** PWR primary water system, alloy 690, dissolved hydrogen, film thickness

## 1. はじめに

軽水炉原子力発電所における 1 次系水質管理は、燃料の反応度制御、構造材の劣化抑制、腐食抑制による系統線量低減等を目的としており、より良い水質管理を達成するための検討がされてきた<sup>(1)</sup>。しかし、構造材の種類によっても水質の影響は異なり、蒸気発生器 (SG) 伝熱管として用いられている Ni 基合金の一つである 600 系合金では、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・進展事例が報告されている<sup>(2)(3)</sup>。そのため、600 合金を使用している加

圧水型軽水炉 (PWR) プラントでは耐 PWSCC 対策として開発された TT690 合金への交換が進められ、現在までのところ TT690 合金で実機における PWSCC 発生の報告例はない。1 次冷却材の水質管理においては、溶存水素 (DH) 濃度が燃料被覆管や構造材の腐食挙動に影響を与えることは従来から知られており、腐食生成物の発生および炉心への移行抑制に関係している<sup>(4)</sup>。TT600 合金や TT690 合金等の Ni 基合金から  $^{58}\text{Ni}$  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である  $^{58}\text{Co}$  となる。また Ni は Ni/NiO (金属 Ni と NiO) で熱力

\*1 (株)原子力安全システム研究所 技術システム研究所

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<sup>(5)</sup>。米国電力研究所 (EPRI) の報告においては、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<sup>58</sup>Coの発生を抑制する観点からは有効であるとしている<sup>(5)</sup>。一方、国内の一部事業者においては、DH濃度を低く管理することでNiを溶解度の高いNiO安定領域とし、燃料表面の付着クラッド量を低下させることで<sup>58</sup>Coの発生を抑制する管理を検討している<sup>(6)</sup>。しかし、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。

本研究では被ばく低減と材料劣化抑制を目的としたより良い水質条件策定のため、PWR1次系模擬環境下でDH濃度が0～45 cm<sup>3</sup>/kg、試験温度が290～360℃の幅広い環境条件下で腐食試験した試験材の酸化皮膜分析を行い、DH濃度と温度によるTT690合金の腐食挙動の変化を調べた。

## 2. 実験方法

### 2.1 供試材

使用した供試材は690合金のラボ溶製材 (A材) および実機相当材 (B材) であり、材料の化学組成を表1に示す。なお熱処理条件は、ともに1,075℃の溶体化 (水冷) 処理後、700℃×15 hの特殊熱処理 (TT処理) を施した材料である。材料表面は3 μmのダイヤモンドペーストまで研磨を行った。

表1 690合金供試材の化学組成 (wt%)

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Fe	Cu	Ni
A材	0.022	0.32	0.31	0.010	0.0016	28.86	8.86	0.06	61.05
B材	0.019	0.30	0.32	0.009	0.0006	30.18	9.42	0.04	59.25

表2 腐食試験条件

		温度 [℃]					
		290	320	330	340	350	360
DH濃度 [cm <sup>3</sup> /kg]	0	-	-	-	1037 h	-	1037 h
	15	815 h	4090 h	4090 h	888 h	888 h	888 h
	30	815 h	715 h	703 h	703 h	703 h	811 h
	45	817 h	3778 h	3778 h	874 h	874 h	874 h

### 2.2 腐食試験

PWR1次系模擬水環境下 (B:500 ppm, Li:2 ppm) で、試験温度が290～360℃、DH濃度が0～45 cm<sup>3</sup>/kgの条件で703～4090 h腐食試験した。なお290℃条件のみB材を用いた。試験条件一覧について表2に示す。以降、試験条件は「温度/DH条件」で示す。

### 2.3 皮膜観察

表面皮膜観察には電界放射型走査電子顕微鏡 (FE-SEM, 以下SEMと略す) (Carl Zeiss 製 ULTRA55) を用いて試験片全体を観察した。

また、クロスセクションポリッシャー (CP) により断面試料を作製し、皮膜断面方向からのSEM観察を行った。

## 3. 実験結果

### 3.1 表面皮膜観察

腐食試験後の試験片表面皮膜をSEM観察した結果、試験条件により異なる特徴を持つ皮膜が形成されていることが確認できた。表面皮膜観察結果一覧について図1に示す。観察結果から、各試験条件下でのTT690合金の表面皮膜の形態として次の4種類に分類した。

- ① NiOが形成されている
- ② 針状酸化物で表面全体が覆われている
- ③ 針状酸化物とスピネル酸化物が点在している
- ④ スピネル酸化物のみ形成されている

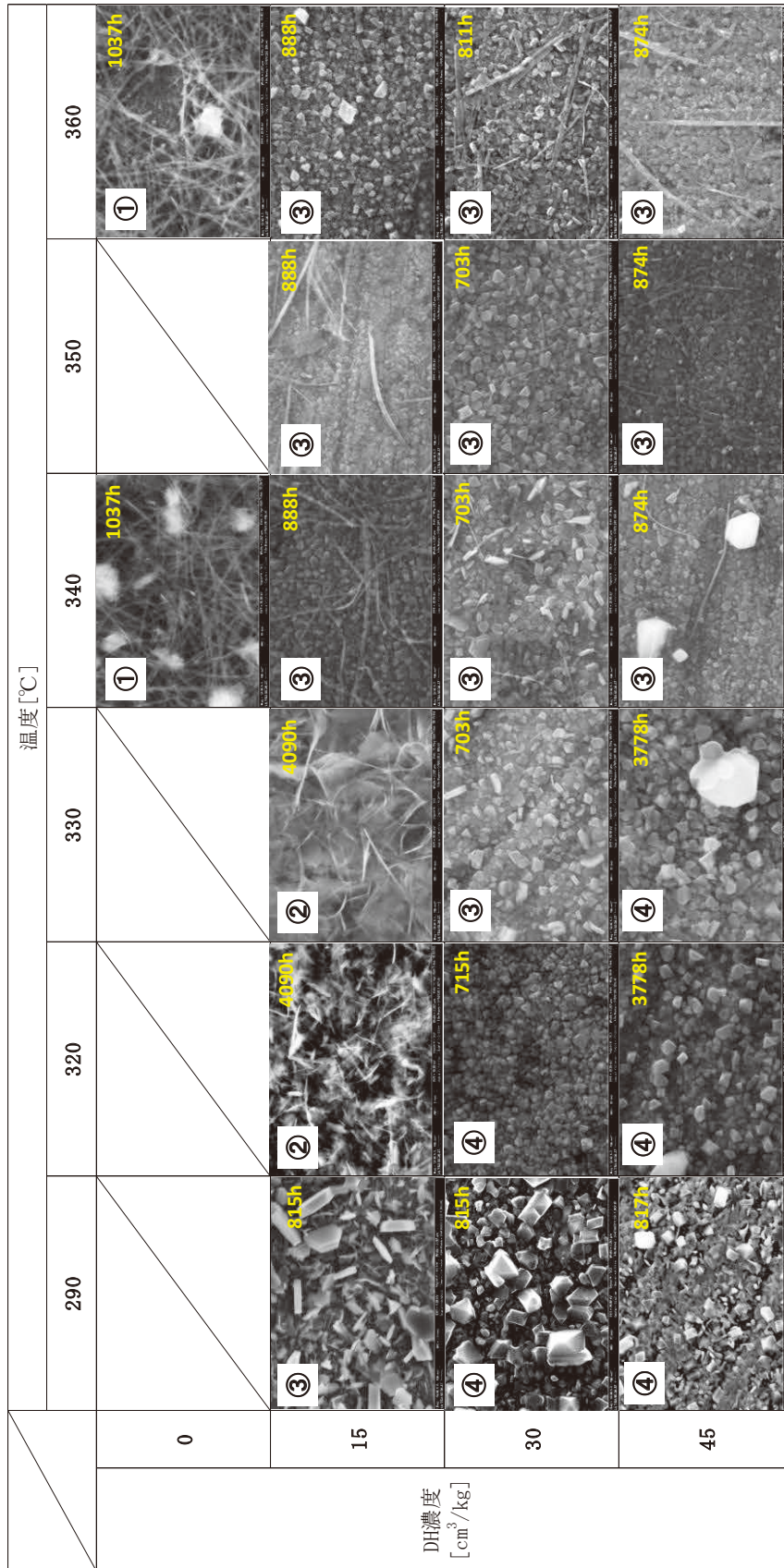


図1 SEMによる表面皮膜観察結果 (一覧)

なお、図1にはこの分類分けの結果を示した。

分類①では、表面全体が針状の酸化物と丸みを帯びた酸化物で覆われていた。また、10  $\mu\text{m}$ 程度の大きさの多角形の酸化物が点在した。類似の報告より丸みを帯びた酸化物は岩塩型の特徴を持つNiO、多角形の酸化物はNi, Cr, Feを主体とする正八面体のスピネル構造の酸化物と考えられる<sup>(7)</sup>。NiOについてはDH濃度0  $\text{cm}^3/\text{kg}$ 条件でのみ観察された。

分類②では、全体が針状の酸化物で覆われており、NiOやスピネル酸化物はほとんど確認できなかった。

分類③では、表面は小さなスピネル酸化物で覆われており、針状の酸化物が表面を覆う様子は見られず、僅かに析出しているのみであった。比較的大きな酸化物についてもほとんど見られなかった。

分類④では、表面は直径が0.1  $\mu\text{m}$ 程度の小さなスピネル酸化物で覆われており、針状の酸化物は観察されなかった。

針状の酸化物については、NiOとする報告<sup>(8)</sup>やBonaccordite ( $\text{Ni}_2\text{FeBO}_5$ )とする報告<sup>(9)</sup>があるが、寺地ら<sup>(10)</sup>による600合金での電子線回折とEDS分析結果ではNiOではなくスピネル酸化物に近い組成が示されておりBonaccordite ( $\text{Ni}_2\text{FeBO}_5$ )と考えられる。

### 3.2 皮膜断面観察

図2に各環境条件における皮膜断面をSEM観察した結果をまとめて示す。母材中へ酸素が侵入し内層酸化皮膜（以降、内層皮膜とする）が形成されており、皮膜断面は表面皮膜同様に、DH濃度と温度の環境条件により腐食形態が異なる様子が確認された。それぞれの試験条件下でのTT690合金の皮膜断面の形態として次の3種類に分類した。

- A 内層皮膜がまだら状に深い領域まで形成している
- B 内層皮膜が全体に渡って形成している
- C 内層皮膜が部分的に形成している

なお、図2にはこの分類分けの結果を示した。

分類Aでは、特徴的な酸化の様子が認められ、まだら状に母材中の深い領域まで酸化されている様子が見られた。これについて、DH濃度0  $\text{cm}^3/\text{kg}$ 条件では母材中への酸素の内方拡散が生じ易い環

境であったと考えられる。600合金について、Pengら<sup>(11)</sup>により類似の報告があり、低DH濃度条件では $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ の水素化によりアモルファスなCrOOH層が形成され、CrOOH層は保護性酸化皮膜（以降、保護皮膜とする）として機能する典型的な $\text{Cr}_2\text{O}_3$ と比べ保護性が低く、環境水が母材に浸透しやすいため、より酸化が進行した厚い内層皮膜を形成する機構が提案されている<sup>(11)</sup>。

分類Bでは、全体に渡って内層皮膜が形成されている様子が見られた。例えば「320/15条件」では表面全体に針状の酸化物が形成されていたが、断面観察からも表面皮膜の形態がよく確認でき、厚く隙間の多いポーラスな様子が見られた。

分類Cでは、ほとんど酸化が見られない部分と酸化されている部分に分かれている様子が見られた。断面方向から見た表面皮膜の形態として、分類A, Bよりも表面皮膜は薄く密な層になっている様子であった。それぞれの分類について観察結果の中から代表例を図3に示す。

内層皮膜の腐食形態には表面皮膜との界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る。一般にCrやAl等により保護性のよい酸化皮膜( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ や $\text{Al}_2\text{O}_3$ )が形成され、以降の腐食反応を抑制することが知られている<sup>(12)</sup>。金属を空气中で高温に加熱すると保護皮膜が形成されるが、この皮膜が緻密で均一に表面を覆っているとした場合、内層皮膜の成長反応はこの保護皮膜を通しての物質輸送（金属イオンの外方拡散、または酸素イオンの内方拡散）により律速される。このような保護皮膜中のイオンの拡散に律速される内層皮膜の成長は、放物線則に従うことが知られている<sup>(13)</sup>。皮膜厚さと時間との関係を表す放物線則を次式に示す。

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

ここで、 $X$ は皮膜厚さ[m]、 $k_p$ は放物線速度定数[ $\text{m}^2/\text{s}$ ]、 $t$ は時間[s]である。

内層皮膜の成長が保護皮膜を通したイオンの拡散に律速であると仮定し、皮膜厚さのデータから(1)式により $k_p$ を求めることで試験時間の異なる試験片の腐食影響を相対的に評価した。内層皮膜厚さと試験時間から求めた $k_p$ の計算結果をまとめて表3に示す。内層皮膜厚さについては、図3に示した表面皮膜を除く母材表面から内層皮膜先端までを皮膜厚さとして測定した。なお、分類Cでは内層皮膜の形成が部分的なため、全体観察から代表的とみなせ

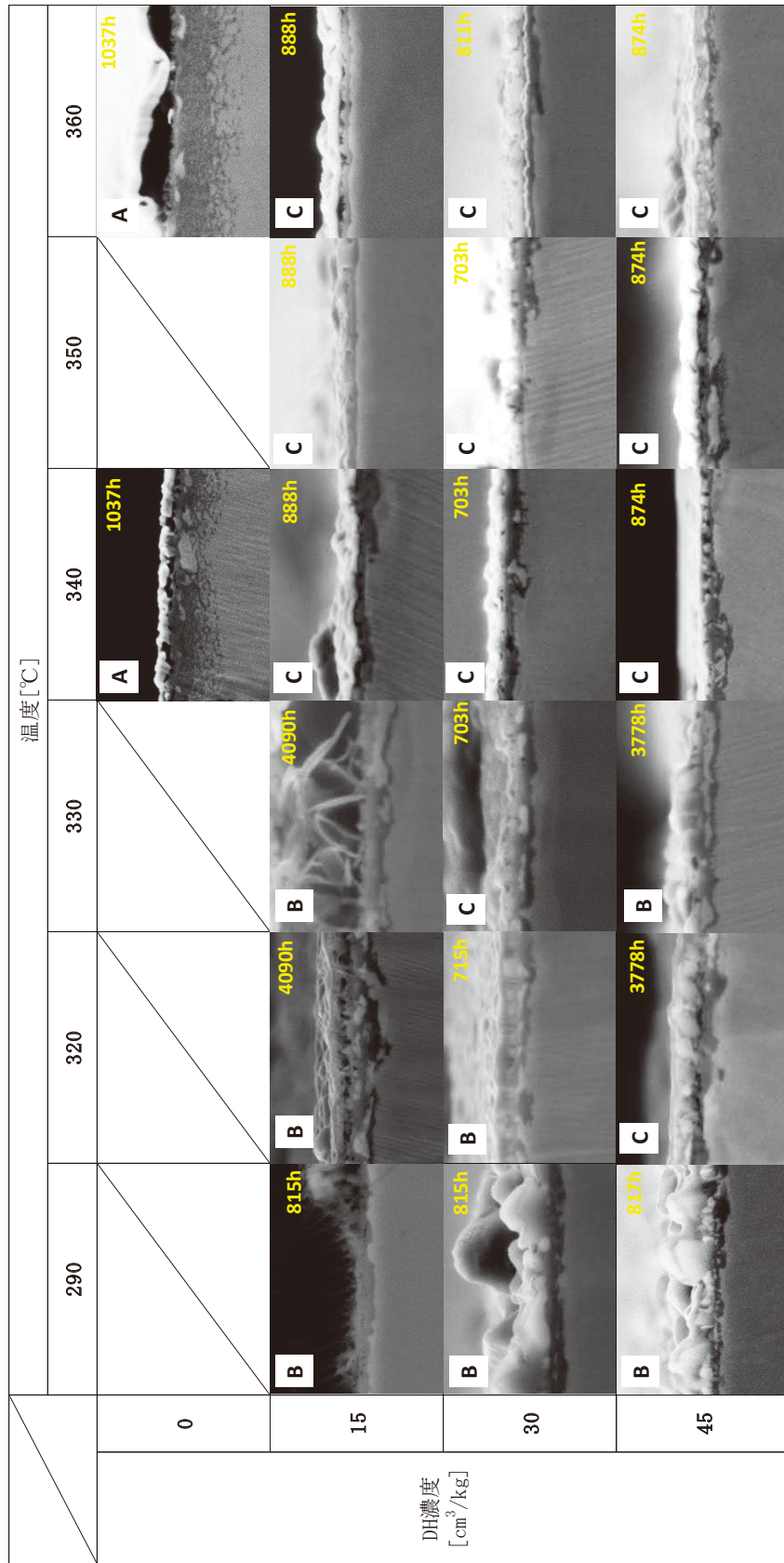
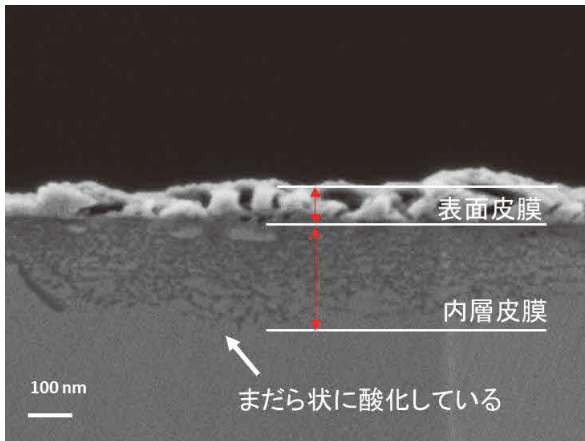
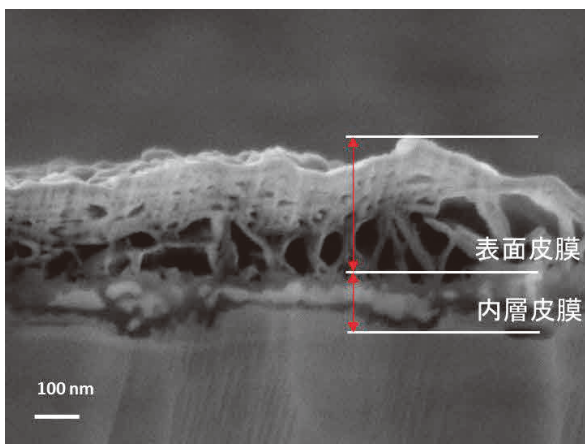


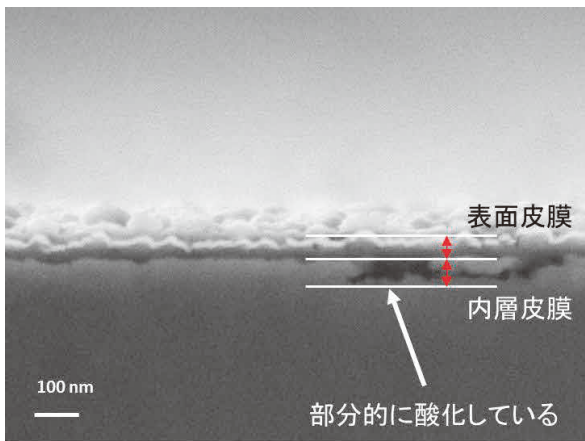
図2 SEMによる皮膜断面観察結果 (一覧)



(a) 分類A(340/0条件)



(b) 分類B(320/15条件)



(c) 分類C(360/30条件)

図3 SEMによる皮膜断面観察結果(代表例)

る箇所を選定し、測定した。

得られた $k_p$ をDH濃度に対してプロットした結果を図4に示す。DH濃度  $0 \text{ cm}^3/\text{kg}$  条件では、他の条件と比べ $k_p$ は大きくなった。 $k_p$ が大きい程試験時間に対してより内層皮膜厚さが厚い、すなわち酸化が進行している。この結果について、 $k_p$ が保護皮膜

の形成と関係しているとした場合、DH濃度  $0 \text{ cm}^3/\text{kg}$  は保護性の低い皮膜が形成されている条件と考えられる。15, 30,  $45 \text{ cm}^3/\text{kg}$  のDH濃度条件では、 $k_p$ は  $0 \text{ cm}^3/\text{kg}$  と比べ1~2桁程度小さな値であった。また、温度条件によってもDH濃度による傾向が異なり、DH濃度の増加に伴い290℃から330℃条件では $k_p$ は小さくなり、340℃から360℃条件では  $0 \text{ cm}^3/\text{kg}$  を除き $k_p$ は大きくなる傾向が見られた。

$k_p$ を温度に対してプロットした結果を図5に示す。DH濃度  $15 \text{ cm}^3/\text{kg}$  条件では、320℃から360℃の範囲でより高温条件になるに従い $k_p$ が小さくなる傾向が見られ、 $1.6 \times 10^{-21} \sim 9.4 \times 10^{-23} [\text{m}^2/\text{s}]$  で変化した。DH濃度  $30 \text{ cm}^3/\text{kg}$  条件でも高温側で $k_p$ は低下傾向となり、これに反してDH濃度  $45 \text{ cm}^3/\text{kg}$  条件では330℃から340℃で $k_p$ が大きく上昇した。

## 4. 考察

### 4.1 表面皮膜形態とDH濃度、温度の関係

表面皮膜の形態がDH濃度と温度により変化することについてはNiがNi/NiOで熱力学的な安定状態が変化することが知られており<sup>(5)</sup>、Ni/NiO境界データがAttanasioら<sup>(14)</sup>により報告されている。また、寺地ら<sup>(10)</sup>は600合金について、DH濃度と皮膜構造の関係性を検証するためNiOおよびNiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>が水素により還元される平衡DH濃度を自由エネルギー変化( $\Delta G$ )と平衡定数を用いた理論式により求めている。表面皮膜観察結果をAttanasioらの境界データおよび寺地らの試験結果と合わせてプロットした結果を図6に示す。

表面皮膜の腐食形態の違いについて、先述した4種類の分類(①NiOが形成されている ②針状酸化物で表面全体が覆われている ③針状酸化物とスピネル酸化物が点在している ④スピネル酸化物のみ形成されている)に分けてプロットした。NiOについては、DH濃度  $0 \text{ cm}^3/\text{kg}$  条件でのみ観察された。Attanasioらの境界データにおいては「360/15条件」と「350/15条件」はNiO安定領域と考えられるが、NiOは確認できなかった。NiOは高温環境下ではかなり低いDH濃度でもNiに還元されること<sup>(15)</sup>が報告されており、NiOとして析出することができなかったためと考えられる。

針状酸化物については、AttanasioらのNi/NiO境界で見た場合にNi安定領域となる環境条件下

表3  $k_p$  計算結果

		温度 [°C]					
		290	320	330	340	350	360
DH濃度 [cm <sup>3</sup> /kg]	0	-	-	-	$8.1 \times 10^{-21}$	-	$1.2 \times 10^{-20}$
	15	$7.7 \times 10^{-22}$	$1.6 \times 10^{-21}$	$7.9 \times 10^{-22}$	$9.6 \times 10^{-22}$	$2.0 \times 10^{-22}$	$9.4 \times 10^{-23}$
	30	$1.0 \times 10^{-21}$	$1.3 \times 10^{-21}$	$2.3 \times 10^{-21}$	$1.2 \times 10^{-21}$	$1.2 \times 10^{-21}$	$3.4 \times 10^{-22}$
	45	$3.4 \times 10^{-22}$	$4.6 \times 10^{-22}$	$2.4 \times 10^{-22}$	$1.8 \times 10^{-21}$	$1.3 \times 10^{-21}$	$5.8 \times 10^{-22}$

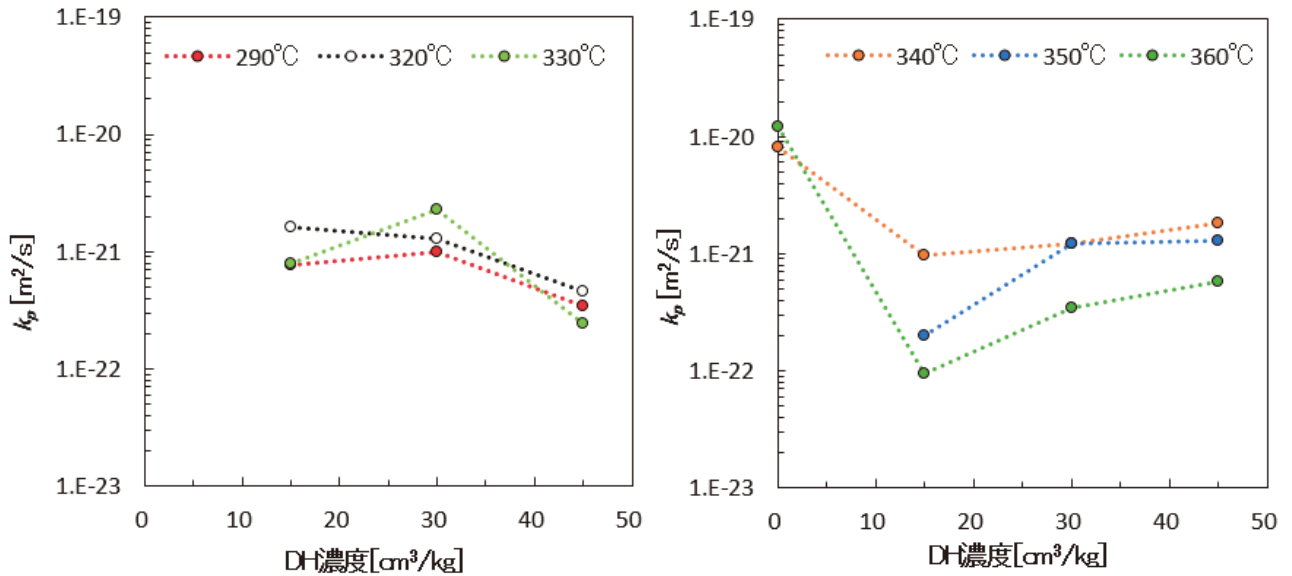


図4 DH濃度と $k_p$ の関係 (左: 290~330°C 右: 340~360°C)

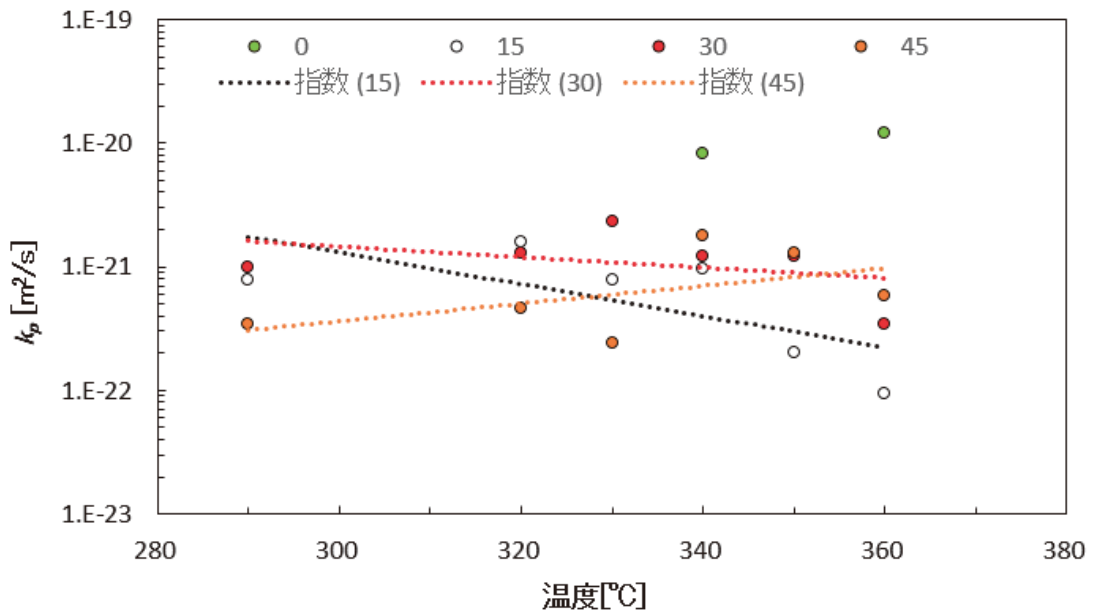


図5 温度と $k_p$ の関係

の一部と、NiOが形成されていた環境条件で確認できた。針状酸化物が部分的に形成されている様子は他の環境条件下でも確認できたが、表面全体を覆うように析出している様子ではなかった。針

状酸化物については米国のPWRプラントで燃料表面の析出物として報告<sup>(16)</sup>があり組成分析の結果からBonaccordite (Ni<sub>2</sub>FeBO<sub>5</sub>)とされている。Bonaccorditeが形成された理由としてクラッドの

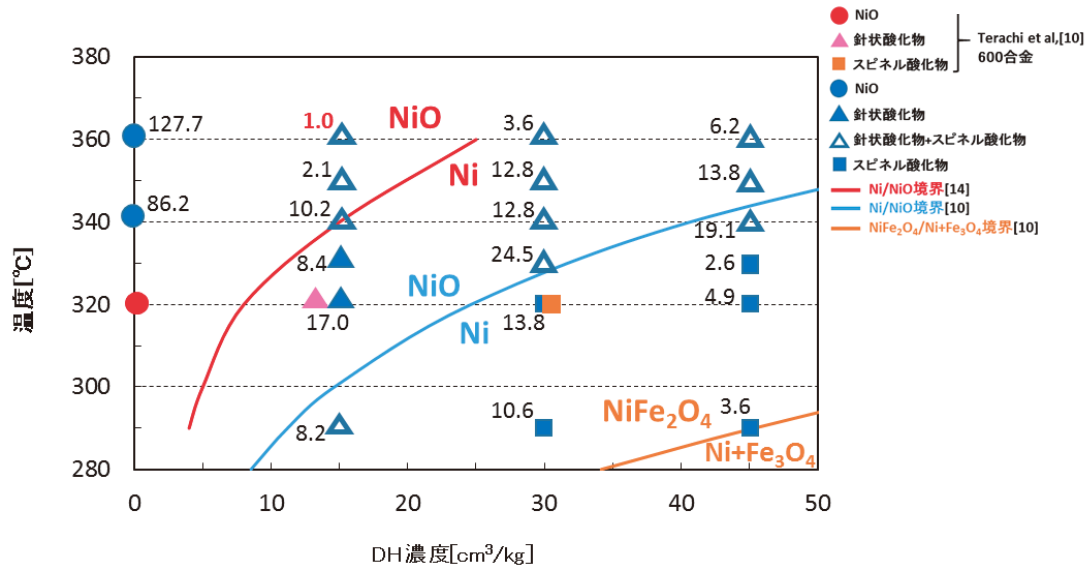


図6 表面皮膜形態とDH濃度,温度の関係

Ni/Fe比が高いことを挙げ、系統水中のNi濃度が高いことを原因としている。系統水中のNi濃度が高いことがBonaccorditeである針状酸化物が形成される原因と仮定した場合、図6から針状酸化物の形成が無くスピネル酸化物が主として形成されている領域がNiの溶出が抑制された環境条件であると考えられ、PWRプラントの通常運転温度範囲である290℃～320℃で考えるとDH濃度は約30 cm<sup>3</sup>/kg以上になると考えられる。

図中のNi/NiO境界データについて、寺地らの熱力学データより計算した境界条件と比べAttansioらの境界は低DH濃度側にシフトしている。これについては、熱力学データにより求められたNi/NiO境界と違いAttansioらは実験的にNi/NiO境界を求め、より低DH濃度側に真の境界があることを指摘している<sup>(14)</sup>。

#### 4.2 $k_p$ とDH濃度, 温度の関係

保護性の高い酸化皮膜により、以降の腐食反応は抑制されるため、 $k_p$ が大きい結果は酸化皮膜の保護性が低く、酸化が進行しやすい環境条件であったと考えられる。

酸素と親和力の大きいCrが酸化皮膜との界面に近い合金内部で酸化され、緻密で連続したCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層が形成されると以後の内部酸化は阻止され、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層を通じた拡散が律速となる<sup>(12)</sup>。この連続したCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層が形成されるかどうかは酸素の内方拡散と、Crの外方拡散の大小により決まり、酸素の合金表

面濃度、合金中のCrのバルク濃度が関係している。母材中のCr濃度は同一材料で同じと仮定した場合、合金表面の酸素濃度が高く、酸素の内方拡散がCrの外方拡散と比べ優先的に進んだ結果、酸素が内部に侵入してCrをその場で酸化し、不連続な内層皮膜が形成されると考えられる。図5よりDH濃度0 cm<sup>3</sup>/kg条件下では340℃と360℃で $k_p$ は他のDH濃度より大きな値となった。また、図3(a)に示したように、母材中の深い領域まで酸化が進行しており酸素の内方拡散が優先的に起こった結果と考えられる。このことからDH濃度0 cm<sup>3</sup>/kg条件等の極低DH濃度条件では、保護性が低く拡散障壁としての機能を持たない皮膜が形成されている可能性が示唆される。

次に、温度による影響として図5に示したように、DH濃度15, 30 cm<sup>3</sup>/kgでは290℃から360℃の間で360℃が最も $k_p$ が小さくなった。金属イオンの拡散が腐食速度に影響している場合、高温条件下ほど拡散速度が増加するアレニウス型の温度依存性を示すと考えられ、得られた皮膜厚さの傾向とは一致しなかった。これについて明確な理由は分からないが、寺地ら<sup>(17)</sup>によるステンレス鋼の腐食においても同様の温度傾向が報告されている。寺地らの報告では一般的なPWR1次系模擬水環境下(B:500 ppm, Li:2 ppm) DH濃度30 cm<sup>3</sup>/kg条件下でSUS316ステンレス鋼を用いた腐食試験において、皮膜厚さが250℃から300℃の領域では温度上昇に伴い増加し、300℃をピークに高温側で減少する傾向が確認されている。寺地らはこの結果について溶



液と表面皮膜での電気化学反応の影響について考察しており、高温側で電気化学反応が抑制されるためとしている。高温側で抑制される理由については、水を酸化剤として金属の腐食反応が進行していることが影響しており、水の乖離 ( $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{H}^+$ ) が高温側で抑制されるためとしている。今回観察された結果におけるDH濃度15と30  $\text{cm}^3/\text{kg}$ 条件でも350と360℃の高温条件で、290と320℃の低温条件よりも $k_p$ は小さな値となっており、金属の拡散現象が関係する保護皮膜の形成だけでなく電気化学反応が腐食に影響している可能性が考えられる。一方でDH濃度45  $\text{cm}^3/\text{kg}$ では高温側で $k_p$ が大きくなっており異なる傾向となった。

### 4.3 表面皮膜形態と $k_p$ の関係

TT690合金の表面皮膜形態と腐食影響を評価するため、最も $k_p$ が小さい値となった「360/15条件」での値を1とした場合の相対値を算出し図6に示した。NiOが析出していた環境条件では他の表面皮膜形態と比べて数十倍程度腐食影響が大きいことが分かる。表面皮膜形態と腐食影響を評価した結果としてはHurら<sup>(8)</sup>による報告があり、TT690合金のPWR1次系模擬水環境下 (B:1200 ppm, Li:2.2 ppm, 330℃)での腐食試験結果として、DH濃度5  $\text{cm}^3/\text{kg}$ から35  $\text{cm}^3/\text{kg}$ へと増加させることで腐食速度 [ $\text{mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ] が72%減少したことが確認されている。腐食速度はNi/NiO境界を境にNi安定領域側で大きく減少しており、この理由としてNiOが安定となるような低DH濃度条件では隙間の多いポーラスで保護性の低い酸化皮膜が形成され、緻密な酸化皮膜を形成している高DH濃度条件と比較して母材表面が系統高温水と接触する機会が増え、系統中のBやLiは簡単に皮膜に吸着し濃縮されることでLiBO<sub>2</sub>が形成されpHの低下を引き起こし、腐食を加速させるとしている。Hur<sup>(8)</sup>らの報告においては、「330/5条件」で隙間の多いポーラスな酸化皮膜として針状の酸化物を観察している。本報告でも「320/15条件」と「330/15条件」で針状酸化物を観察したが、他の皮膜形態と比べ $k_p$ に大きな違いは見られなかった。この結果について、Hur<sup>(8)</sup>らは重量変化から腐食速度を算出しており、本報告の結果とは評価方法が異なるため直接比較が難しいが、NiOが形成されていた環境条件とでは内層皮膜の形態も異なるため、SEM観察では判別できない表面

皮膜形態の違いが腐食に影響している可能性が考えられる。

一方で寺地ら<sup>(10)</sup>の自由エネルギー変化による理論式から求めたNi/NiO境界付近で相対値が大きく、Ni/NiO境界から離れた条件では小さくなる傾向が見られた。600合金において亀裂進展速度がNi/NiO境界付近でピークを持つことが報告<sup>(18)</sup>されており、Ni/NiO境界では形成される保護皮膜の形態が不安定になることが原因と考えられており腐食にも関係している可能性が示唆された。

## 5. まとめ

PWR1次系模擬環境下でTT690合金の腐食に対するDH濃度と温度の影響を調べ、以下の知見を得た。

- (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する。また、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。340～360℃の高温側では高DH濃度において酸化が進行し、290と320℃の低温側では抑制される傾向がある。この温度依存性には単純なアレニウス型の拡散律速の腐食挙動のみではなく、電気化学反応による腐食影響が関係していることが考えられた。
- (3)  $k_p$ はNiO形成条件で大きな値となった。また、Ni/NiO境界では他の環境条件と比べ $k_p$ は大きく、形成される保護皮膜が不安定な形態となり腐食に影響している可能性が示唆された。

## 謝辞

本研究の実施にあたり多大な協力を頂いた関西電力(株)寺地 巧氏、関電プラント(株)の村上 公治氏、黒崎 登氏に深く感謝いたします。

## 文献

- (1) 乙葉啓一, 石樽顕吉, 内田俊介, 原口和之, 塚本雅昭, 平野秀郎, 塚田隆, 山崎健治, 布施元正, 西村孝夫, 磯部毅, 瀧口英樹, “原子力の安全と信頼を支える水化学の役割と課題 軽水炉時代の技術課題への取組み,” 日本原子力学会誌 Vol. 49, No. 5, pp365-370, (2007).
- (2) 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).
- (3) 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).
- (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) K. Hisamune, M. Sekiguchi, H. Takiguchi, “New Aspect of DH Control in PWR Primary Water Chemistry,” JAIF, (1998).
- (7) 山田 卓陽, 青木 政徳, 宮本 友樹, 有岡 孝司, “冷間加工690合金の高温水中き裂進展挙動 - 試験温度, 溶存水素, 粒界炭化物, 粒界組成の影響 -,” INSS JOURNAL, (2014).
- (8) S. Jeon, E. Lee, D. Hur, “Effects of dissolved hydrogen on general corrosion behavior and oxide films of alloy TT690 in PWR primary water,” Journal of Nuclear Materials, (2017).
- (9) J. Chen, F. Lindberg, D. Wells, B. Bengtsson, “EELS and Electron Diffraction Studies on Possible Bonaccordite Crystals in PWR Fuel CRUD and in Oxide Films of Alloy 600 Material,” Studsvik Nuclear AB, Sweden, (2014).
- (10) 寺地 巧, 戸塚 信夫, 山田 卓陽, 中川 朋和, 出口 博史, 堀内 正樹, 押谷 正人, “PWR 1次冷却材環境下で生成した600合金の皮膜構造解析,” INSS JOURNAL, (2002).
- (11) Q. Peng, J. Hou, K. Sakaguchi, Y. Takeda, T. Shoji, “Effect of dissolved hydrogen on corrosion of Inconel Alloy 600 in high temperature hydrogenated water,” Electrochimica Acta, (2011).
- (12) 新居 知嘉, “金属・合金の高温腐食,” National Research Institute for Metals, (1980).
- (13) 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).
- (14) S. A. Attanasio, D. S. Morton, “Measurement of the Ni/NiO Transition in Ni-Cr-Fe Alloys and Updated Data and Ni-Cr-Fe Alloys and Updated Data and Correlations to Quantify the Effect of Aqueous Hydrogen and Primary Water SCC,” Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors, (2003).
- (15) S. E. Ziemniak, M. Hanson, “Corrosion behavior of NiCrFe Alloy 600 in high temperature, hydrogenated water,” CORROSION SCIENCE, (2006).
- (16) J. A. Sawicki, “Evidence of Ni<sub>2</sub>FeBO<sub>5</sub> and m-ZrO<sub>2</sub> precipitates in fuel rod deposits in AOA-affected high boiling duty PWR core,” Journal of nuclear materials, (2007).
- (17) 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).
- (18) P. Andresen, “Effects of PWR Primary Water Chemistry and Deaerated Water on SCC,” 12th International Conference on the Degradation of Materials in Nuclear Power Systems, (2005).
- (19) IAEA, Stress Corrosion Cracking in Light Water Reactors: Good Practices and Lessons Learned, (2011).