

# 亜鉛注入したPWR1次系環境水中におけるTT690合金の腐食挙動に及ぼす溶存水素濃度の影響（第2報）

## Influences of Dissolved Hydrogen on Corrosion Behavior of Alloy 690 TT in Zinc-Injected Simulated PWR Primary Water Condition (Part 2)

金島 慶在 (Yoshiari Kaneshima) <sup>\*1</sup> 中野 信夫 (Nobuo Nakano) <sup>\*2</sup> 村下 正和 (Masakazu Murashita) <sup>\*2</sup>

山田 卓陽 (Takuyo Yamada) <sup>\*3</sup> 山岡 祐樹 (Yuki Yamaoka) <sup>\*3</sup> 寺地 巧 (Takumi Terachi) <sup>\*3</sup>

**要約** 被ばく低減と材料劣化抑制を目的とした PWR1 次系化学管理の最適化検討の一助とするため、亜鉛注入した PWR 1 次系模擬水環境で TT690 合金の浸漬試験を行った。これにより、亜鉛注入環境下のプラント運転温度範囲 (270~320°C) で TT690 合金の腐食に対する溶存水素 (DH) 濃度 (30, 35, 40, 45 cm<sup>3</sup>/kg) の影響について整理した。評価の結果、高 DH 濃度ほど表面の腐食生成物であるスピネル構造の酸化物成長が抑制され、DH 濃度 45 cm<sup>3</sup>/kg で顕著であることがわかった。内層酸化皮膜の厚さと試験時間から放物線速度定数  $k_p$  [m<sup>2</sup>/s] を求めた結果でも、試験温度に依らず DH 濃度が大きいほど  $k_p$  は低下した。亜鉛注入により、酸化皮膜の生成が阻害され、高 DH 濃度でその効果が顕著になったためと考えられる。これらの検討により、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、表面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 次系水, TT690 合金, 溶存水素濃度, 酸化皮膜厚さ, 亜鉛注入

**Abstract** To optimize water chemistry management for reduced radiation exposure and material degradation, immersion tests were conducted using Alloy 690 TT in zinc-injected simulated PWR primary water. The effect of dissolved hydrogen (DH) concentration (30, 35, 40, 45 cm<sup>3</sup>/kg) on corrosion behavior in the plant operating temperature range (270-320 °C) was investigated. Higher DH concentrations suppressed the formation or growth of spinel-type corrosion products, particularly at 45 cm<sup>3</sup>/kg. By determining the parabolic rate constants from oxide film thickness and test time, the results showed that zinc injection and higher DH concentration synergistically delayed the progression of inner layer oxidation regardless of test temperature. Additionally, zinc injection significantly suppressed oxide film formation, with this effect being more pronounced at higher DH concentrations. These findings confirm that even in a zinc-injected environment, corrosion tends to be suppressed at higher DH concentrations, and oxide formation is further suppressed by zinc injection.

**Keywords** PWR primary water, Alloy 690 TT, Dissolved hydrogen, Oxide film thickness, Zinc injection

## 1. はじめに

加圧水型原子炉 (pressurized water reactor, 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、水化学管理指針に基づき、適切に系統の水質が管理されている<sup>(1)</sup>。しかし、Ni 基合金の 600 合金では、1 次冷却材応力腐食割れ (primary water stress corrosion cracking, 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きた<sup>(2,3)</sup>。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ているが、更なる信頼性・安全性の向上を目指す観点から、水化学管理の最適化が求められている。

水化学管理が構造材に及ぼす影響としては、溶存水素濃度 (以下、DH (dissolved hydrogen) 濃度とする) が、600 合金の PWSCC 発生や進展に影響することが知られている<sup>(4)</sup>。また、原子力発電所の作業員の被ばく線量に対しても水化学管理は影響すると考えられる。600 合金や TT690 合金等の Ni 基合金から <sup>58</sup>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

\*1 元 (株) 原子力安全システム研究所 技術システム研究所 現 関西原子力懇談会

\*2 関西電力 (株)

\*3 (株) 原子力安全システム研究所 技術システム研究所

ることにより主要放射性核種である  $^{58}\text{Co}$  となる。Ni は Ni/NiO (金属 Ni と NiO) の境界電位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<sup>6)</sup>。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、原子炉内への移行を防ぐことが  $^{58}\text{Co}$  の発生を抑制する観点から有効とされている<sup>6)</sup>。

既報で当研究所の笹岡ら<sup>6)</sup>は、Ni の Ni/NiO 境界での熱力学的な安定状態の変化が、Ni 合金の腐食挙動に影響していると考え、TT690 合金の腐食に対する温度環境も含めた DH 濃度の影響を評価した。また、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ていることから、前報<sup>7)</sup>において、亜鉛注入環境下で DH 濃度 (30  $\text{cm}^3/\text{kg}$ , 45  $\text{cm}^3/\text{kg}$ ) 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、以下の知見を得た。

- 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  $\text{cm}^3/\text{kg}$  に比べて高 DH 濃度側の 45  $\text{cm}^3/\text{kg}$  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。

しかし、実機 PWR プラントにおける被ばく低減と、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、さらにデータの拡充が必要と考えられた。

本研究では、前報に引き続き TT690 合金について亜鉛注入環境での溶存水素濃度の腐食に対する影響について詳細に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 TT690 合金供試材の化学組成を表 1 に示す。溶体化処理後 700°C で 15 時間の TT 処理(thermal treatment, 特殊熱処理)を施した TT690 合金に、20%冷間加工を施した材料である。

表 1 TT690 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

浸漬試験には、表面をダイヤモンドペースト (DP) 3  $\mu\text{m}$  で研磨した 15×15×2 mm の短冊形状の試験片を用いた。

図 1, 2 に腐食試験装置の外観および試験片取付状況を示す。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実施した。高 DH 濃度の影響をより詳細に把握する目的から、昨年度取得した DH 濃度 30  $\text{cm}^3/\text{kg}$  および 45  $\text{cm}^3/\text{kg}$  の試験に加えて、表 2 の環境で浸漬試験を行った。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 時間を目標とした。



図 1 腐食試験装置外観

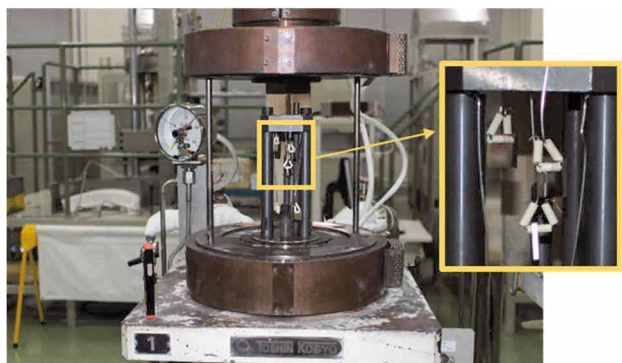


図 2 試験片取付状況

表 2 浸漬試験の環境条件

試験条件	270°C	290°C	320°C
	35 $\text{cm}^3/\text{kg}$	35 $\text{cm}^3/\text{kg}$	35 $\text{cm}^3/\text{kg}$
上段：温度			
下段：DH	270°C 40 $\text{cm}^3/\text{kg}$	290°C 40 $\text{cm}^3/\text{kg}$	320°C 40 $\text{cm}^3/\text{kg}$

- ・亜鉛濃度は 0.03～0.04 ppm を目標
- ・1 バッチの試験時間は約 500 時間

腐食試験装置への亜鉛注入方法には、パッシブ注入方式を採用した<sup>7)</sup>。図3に腐食試験装置の水質調整系統にバイパスラインとして接続した亜鉛注入系統を示す。粒状の酸化亜鉛(ZnO)を投入した溶解槽に、腐食試験装置の系統水を一定量通水し、系統の亜鉛濃度が0.03 ppm~0.04 ppmとなるように管理した。なお、金属不純物の影響を避けるために、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。表3に浸漬試験の実施結果を示す。

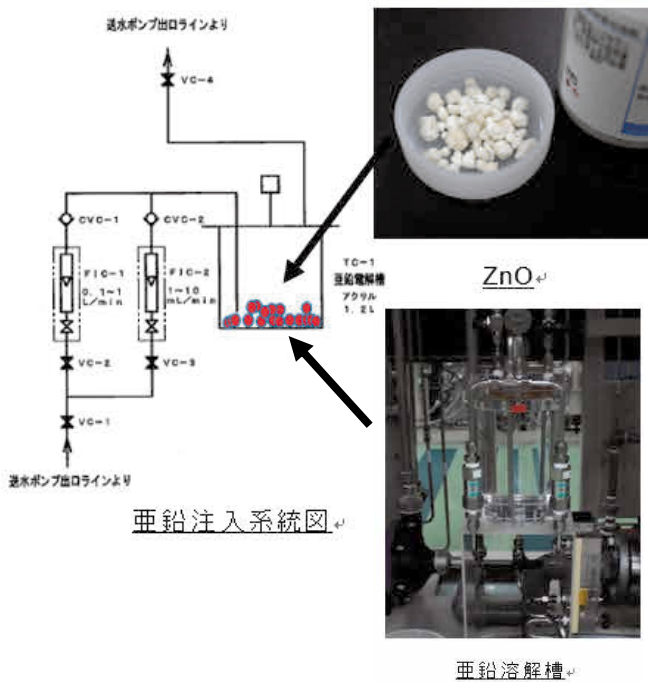


図3 亜鉛注入系統の概略

表3 浸漬試験の実施結果

		温度[°C]			備考
		270	290	320	
DH濃度 [cm <sup>3</sup> /kg]	35	504 h	504 h	504 h	亜鉛濃度 0.04 ppm
	40	504 h	504 h	504 h	亜鉛濃度 0.03 ppm

### 2.3 皮膜観察

浸漬試験後に、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により酸化皮膜の観察及び皮膜厚さの評価を行った。

## 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濃度と温度において表面の色合いに多少の色ムラはみられるが、外観上の大きな相違はなく、各試験片ともほぼ均一の皮膜が形成されている様子がうかがえた。

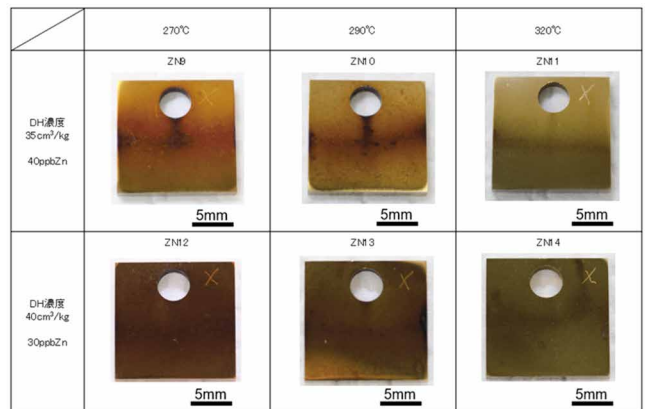


図4 腐食試験後の試験片の外観写真 (20%CW TT690)

### 3.2 酸化皮膜の表面観察

図5に示す低倍率 (x500) のSEM観察において、DH濃度35, 40 cm<sup>3</sup>/kgとも、温度条件 (270°C, 290°C, 320°C) による表面状態の相違は認められず、DHの影響は見られなかった。図6 (x50,000) および図7 (x100,000) に示す高倍率の観察においても、DH濃度35, 40cm<sup>3</sup>/kgのいずれの場合も、各温度条件 (270°C, 290°C, 320°C) で0.1 μm程度の粒状の酸化物が全面に観察され、DH濃度と温度の違いによる相違は確認されなかった。

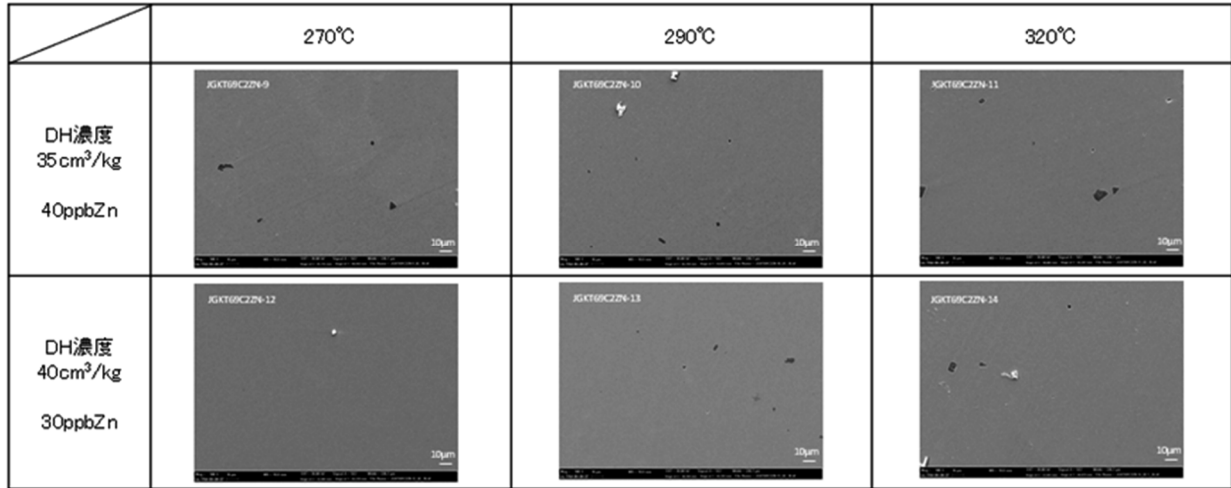


図5 FE-SEMによる表面皮膜観察結果(×500) (20%CW TT690)

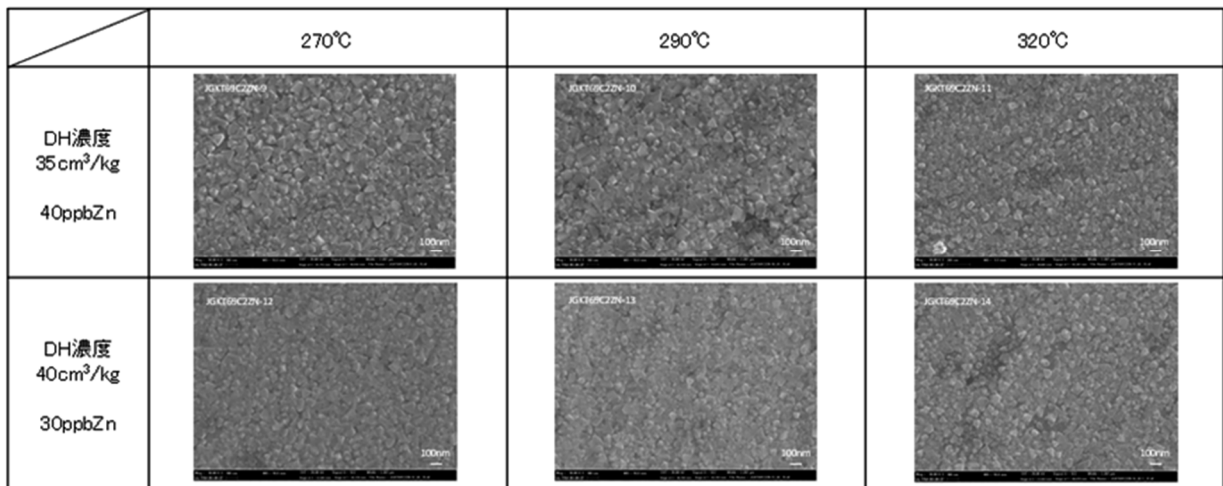


図6 FE-SEMによる表面皮膜観察結果(×50,000) (20%CW TT690)

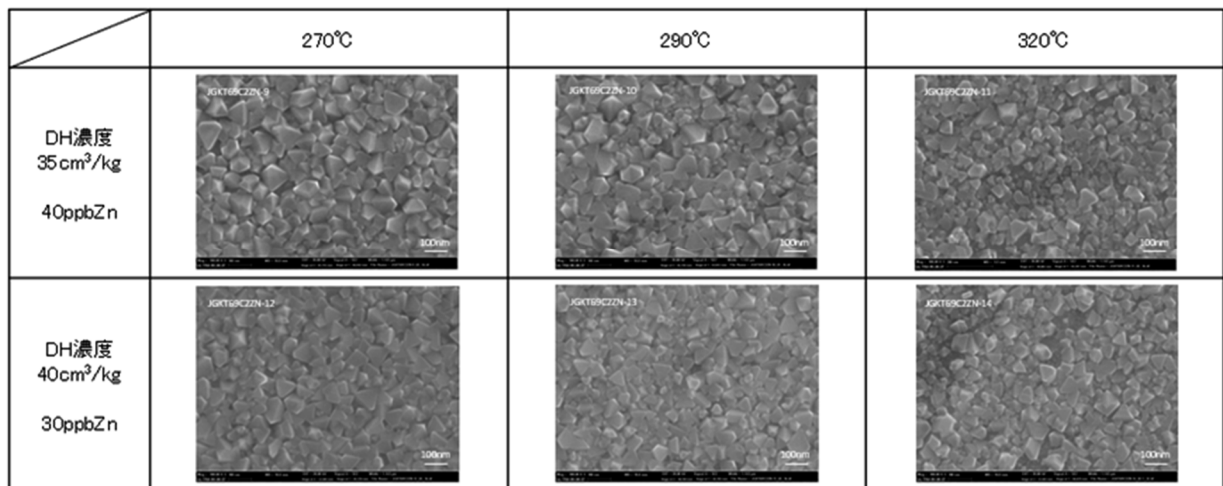


図7 FE-SEMによる表面皮膜観察結果(×100,000) (20%CW TT690)

### 3.3 酸化皮膜の断面観察

FE-SEMによる酸化皮膜の断面観察結果の一例を図8に示す。試験片は、亜鉛を含むPWR1次系模擬環境(DH濃度  $35 \text{ cm}^3/\text{kg}$ ,  $270^\circ\text{C}$ , Zn  $0.04 \text{ ppm}$ )に浸漬した後、CP加工により  $338.3\mu\text{m}$  にわたり断面処理を施したものである。 $0.1 \mu\text{m}$  に満たない薄い酸化皮膜であるため、低倍での評価は困難だが、観察視野全域にわたり一様な皮膜が形成していた。これまでの観察でも、皮膜は内層と外層の2層構造を形成し、これら2層は同程度の厚みとなることが分かっている。今回観察した皮膜についても、類似の2層構造の形態が認められた。

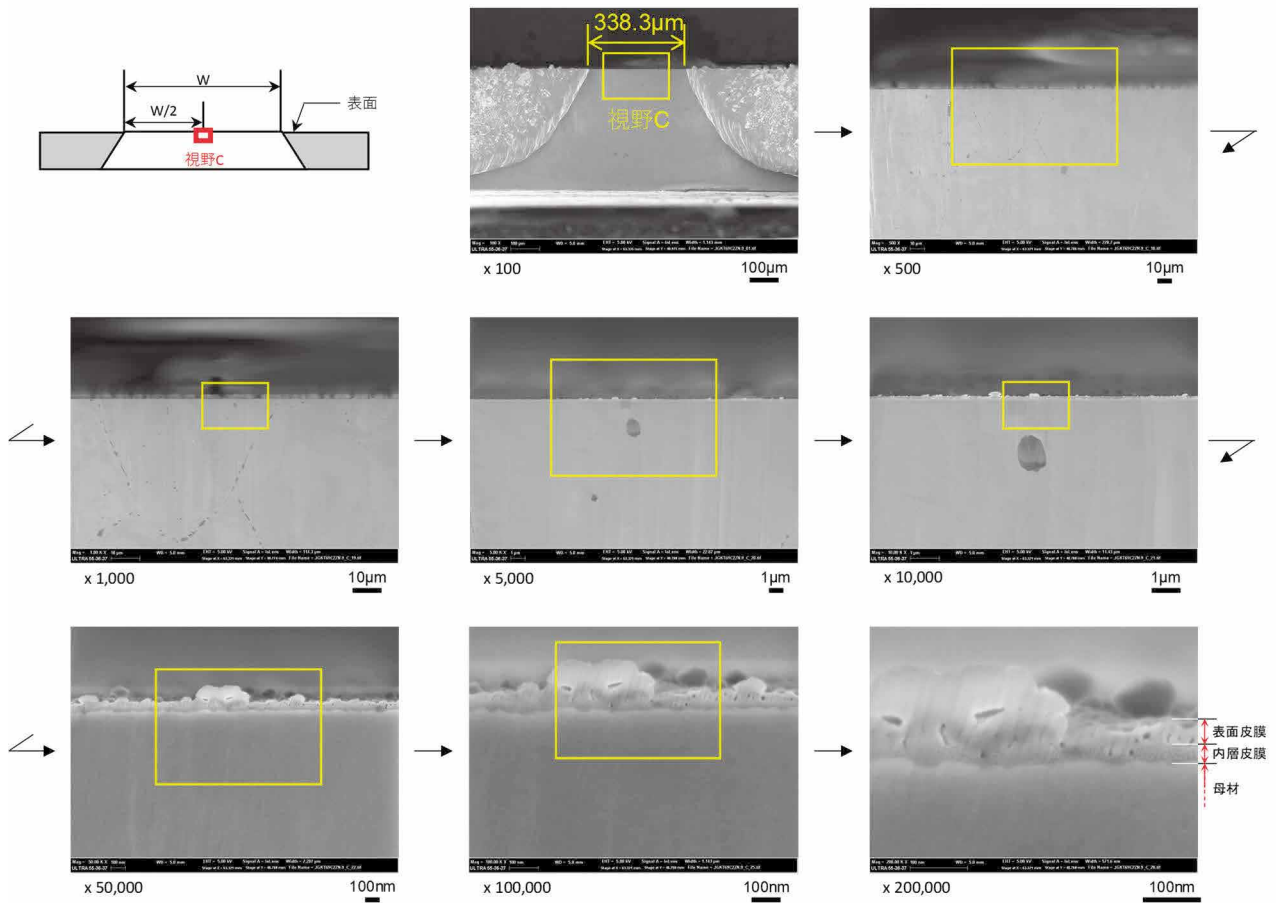


図8 FE-SEMによる皮膜断面観察結果 (20%CW TT690, DH濃度  $35 \text{ cm}^3/\text{kg}$ ,  $270^\circ\text{C}$ , Zn濃度  $0.04 \text{ ppm}$ )

### 3.4 酸化皮膜厚さの測定

酸化量を定量的に取り扱うために、一般に耐食性を担うと考えられる内層酸化皮膜の厚さを評価した。評価は 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) まで拡大して行った。測定例を図9に、各試験片の内層酸化皮膜の3点の平均厚さを

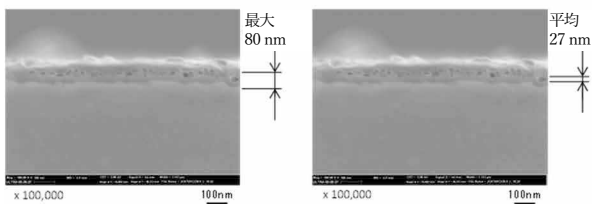
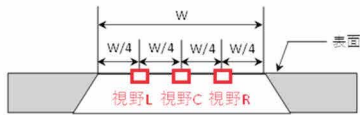


図9 FE-SEMによる内層酸化皮膜厚さ測定例

表4に示す。評価を実施した皮膜厚さの平均値は21~32nmの範囲にあり、何れも0.1μmにも満たない薄い皮膜であった。

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 <sup>3</sup> /kg)	内層酸化被膜の平均厚さ(nm)		
	270°C	290°C	320°C
35	25	30	32
40	21	23	21

## 4. 考察

### 4.1 表面皮膜形成へのDH濃度の影響

各DH濃度におけるTT690合金表面の腐食生成物の状況を前報<sup>(7)</sup>の結果を含めてまとめた。図10に試験片のDP 3μmの研磨面表面をFE-SEMにて高倍率(x50,000)で観察した結果を示す。いずれの条件も亜鉛を含む環境に浸漬したもので、試験片表面全面に粒状酸化物が観察された。

	270°C	290°C	320°C
DH濃度 30cm <sup>3</sup> /kg* 40ppbZn			
DH濃度 35cm <sup>3</sup> /kg 40ppbZn			
DH濃度 40cm <sup>3</sup> /kg 30ppbZn			
DH濃度 45cm <sup>3</sup> /kg* 30ppbZn			

図10 FE-SEMによる表面皮膜観察結果 (x50,000) (20%CW TT690合金, DH濃度 30, 35, 40, 45 cm<sup>3</sup>/kg)

\*前報<sup>(7)</sup> INSS JOURNAL 2023 からの引用

DH 濃度 30, 35, 40 cm<sup>3</sup>/kg では、270°C~320°Cの温度域で、粒径が0.1 μm程度だが、DH 濃度 45 cm<sup>3</sup>/kg では腐食生成物の形態が小さく、同視野では粒径を評価することが困難である。一方で、表面皮膜の形態や大きさに温度の影響は確認されなかった。これらの傾向は、高 DH 濃度ほど表面の腐食生成物の成長抑制が顕著であることを示している。

### 4.2. 内層酸化皮膜形態への DH 濃度の影響

内層酸化皮膜の成長が、皮膜中のイオンの拡散に律速される場合、その皮膜の成長は放物線則に従うと考えられる。皮膜厚さと時間の関係を表す放物線則は次式により示される<sup>(8)</sup>。

$$x^2 = 2k_p t \tag{1}$$

ここで、 $x$ は内層皮膜厚さ[m]、 $k_p$ は放物線速度定数[m<sup>2</sup>/s]、 $t$ は時間[s]である。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、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5に前報<sup>(7)</sup>での結果および表4の皮膜厚さより求めた $k_p$ をまとめて示す。

表5  $k_p$  計算結果

DH 濃度 (cm <sup>3</sup> /kg)	亜鉛注入の有無	$k_p$ [m <sup>2</sup> /s]		
		270°C	290°C	320°C
30*	Zn 有り	2.3×10 <sup>-22</sup>	2.6×10 <sup>-22</sup>	3.6×10 <sup>-22</sup>
	無し	—	1.0×10 <sup>-21</sup>	1.3×10 <sup>-21</sup>
35	Zn 有り	1.8×10 <sup>-22</sup>	2.5×10 <sup>-22</sup>	2.9×10 <sup>-22</sup>
	無し	—	—	—
40	Zn 有り	1.2×10 <sup>-22</sup>	1.4×10 <sup>-22</sup>	1.2×10 <sup>-22</sup>
	無し	—	—	—
45*	Zn 有り	6.8×10 <sup>-23</sup>	6.4×10 <sup>-23</sup>	3.2×10 <sup>-23</sup>
	無し	—	3.4×10 <sup>-22</sup>	4.6×10 <sup>-22</sup>

\*前報<sup>(7)</sup> INSS JOURNAL 2023 からの引用

亜鉛注入環境下における $k_p$ と DH 濃度の関係を図11に示す。試験温度に依らず DH 濃度が高いほど $k_p$ は低下しており、高 DH 濃度ほど内層酸化の進行が妨げられる結果となった。

次に、試験温度 (290°C, 320°C) の $k_p$ と DH の関係を、過去に取得した亜鉛注入無しのデータと合わせて図12に示す。亜鉛注入により著しく酸化皮膜の成長は抑制され、高 DH 濃度でその効果が顕著になることが分かった。

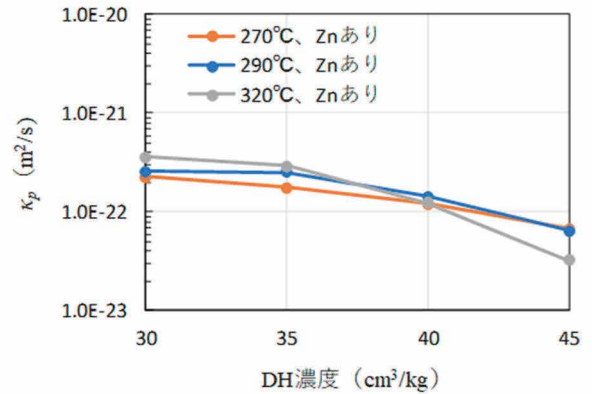
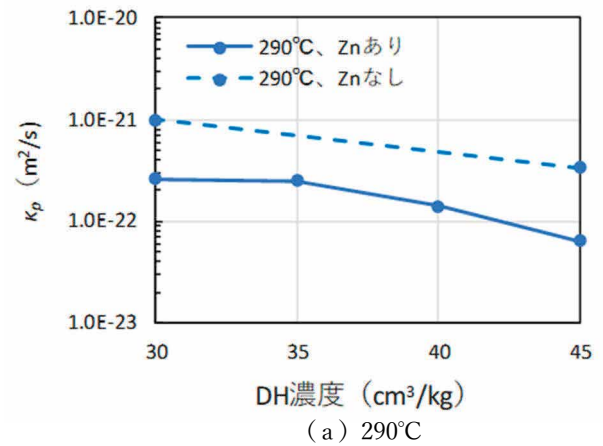
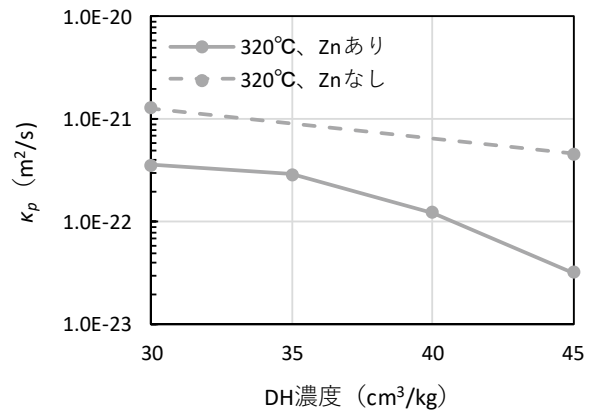


図11  $k_p$ とDH濃度の関係 (270°C, 290°C, 320°C, Zn注入あり)



(a) 290°C



(b) 320°C

図12  $k_p$ とDH濃度の関係 (Zn注入有無の比較) (上段: 290°C, 下段: 320°C)

腐食に及ぼす亜鉛注入環境下での 270°C~320°C の範囲における温度の影響を評価した。  $k_p$  に対する温度の影響を図 13 に示す。傾向は DH 濃度により僅かな違い認められ、DH 濃度 30 と 35  $\text{cm}^3/\text{kg}$  では温度上昇に伴い  $k_p$  がわずかに大きくなった。一方、DH 濃度 40  $\text{cm}^3/\text{kg}$  では温度による変化はほとんどなく、DH 濃度 45  $\text{cm}^3/\text{kg}$  では高温側で  $k_p$  が減少する傾向が認められた。この複雑な温度依存性については、高 DH 側で金属イオンの拡散以外の要因が強く影響することを示唆している。具体的には、表面における電気化学反応が影響した可能性が考えられ、ステンレス鋼などでも高温側で皮膜が薄くなることが報告されている<sup>(9)</sup>。ただし、より高温側における挙動や詳細機構については、引き続き検討を要するものと考えられる。

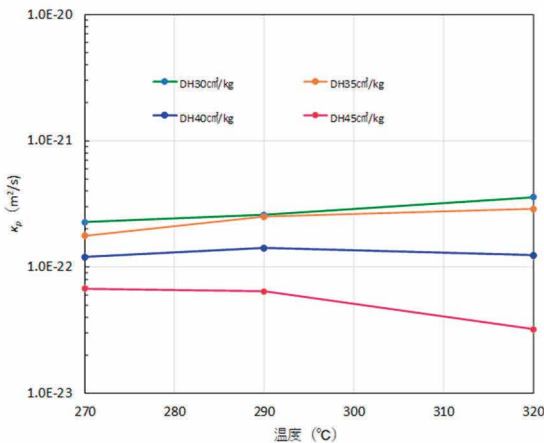


図 13 各溶存水素条件における  $k_p$  と温度の関係 (DH 30\*, 35, 40, 45\*  $\text{cm}^3/\text{kg}$ , Zn 注入あり)

\*前報<sup>(7)</sup> INSS JOURNAL 2023 からの引用

## 5. まとめ

亜鉛注入した PWR1 次系模擬環境下において、DH 濃度と温度を変えた 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や、内層酸化皮膜の厚さを調べた。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) 亜鉛注入による腐食抑制効果は、検討を実施した 270~320°C および DH 濃度 30~45  $\text{cm}^3/\text{kg}$  のいずれの範囲でも有効である。
- (2) 特に高 DH 濃度条件となる DH 濃度 45  $\text{cm}^3/\text{kg}$  の条件で、亜鉛注入による腐食抑制効果が顕著に認められた。
- (3) 皮膜厚さへの温度の影響は DH 濃度により変化する可能性があり、高 DH 条件となる 45  $\text{cm}^3/\text{kg}$

では、高温側で皮膜が薄くなる傾向が認められた。

## 謝辞

本研究を遂行するにあたり、関係された方々ならびに (株)原子力安全システム研究所 高経年化研究グループ 村上公治氏、黒崎登氏の多大な協力があった。この場を借りて謝意を表します。

## 引用文献

- (1) H. Kawamura, Y. Shoda, T. Terachi et al., "PWR secondary water chemistry guidelines in Japan-Purpose and technical background," Progress in Nuclear Energy, 114, pp.121-137, (2019).
- (2) 渡辺 憲夫, 高原 省吾 "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, JAEA-Review 200-027, "(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) 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) 金島 慶在, 笹岡 孝裕, 山田 卓陽, 國谷 耕平, 有岡 孝司, "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," INSS JOURNAL, (2023).
- (8) 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).
- (9) 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).