

PWR1 次系模擬水中におけるステライト材の腐食挙動に及ぼす溶存水素濃度と温度の影響

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

笹岡 孝裕 (Takahiro Sasaoka)^{*1}

山田 卓陽 (Takuyo Yamada)^{*2}

有岡 孝司 (Koji Arioka)^{*2}

要約 PWR1 次系模擬水環境下においてステライト材の腐食挙動に及ぼす溶存水素(DH)濃度と温度の影響を調べた。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、DH濃度影響として290°Cでは15から45 cm³/kgのDH濃度範囲では腐食に顕著な変化は確認されず、DH濃度はステライト材の腐食に大きな影響を及ぼさない可能性が示唆された。温度の影響をDH濃度30 cm³/kgで250, 290, 320°Cの温度範囲で調べた結果、低温の250°Cで内層酸化皮膜厚さが大きくなる傾向が確認された。これはステライト材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, ステライト材, 溶存水素濃度, 酸化皮膜厚さ

Abstract The effects of dissolved hydrogen (DH) concentration and temperature on the corrosion behavior of Stellite Alloy in the simulated PWR primary water system were investigated. As a result of determining the parabolic rate constants k_p [m²/s] from the oxide film thickness and the test time, it was found that dissolved hydrogen concentration has no significant impact to corrosion rate from 15 to 45 cm³/kg at 290°C. From this result, it was suggested that dissolved hydrogen concentration has no significant impacts to corrosion behavior in PWR primary water condition at 290°C. As for the effects of temperature of 250, 290, 320 °C at 30 cm³/kg, it was found that the oxide film thickness tended to increase at a low temperature of 250°C. This suggests that the corrosion behavior of Stellite Alloy is related to a corrosion mechanism other than a diffusion-controlled reaction such as for oxygen.

Keywords PWR primary water system, Stellite alloy, dissolved hydrogen, oxide 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⁽¹⁾。加圧水型原子力発電(PWR)プラントにおいては、系統線量上昇に寄与する主要な放射性核種として、⁵⁸Coや⁶⁰Coがある⁽²⁾。⁵⁸Coは蒸気発生器(SG)伝熱管として用いられているNi基合金から⁵⁸Niが溶出し、1次冷却材により原子炉内へ持ち込まれ、放射化されることにより生成される。⁶⁰Coは⁵⁹Coが放射化されることで生成される。⁵⁹Coの主要な放出元はステライト材（主要組成：30Cr-4W-Ba1. Co）であるが、優れた耐摩耗性と耐食性を持った材料で、プラントの弁やポンプの摺動部等に用いられる。⁵⁸Coは系統線量への寄与が大きく、これまでに材料

面や水質環境面での種々の低減対策が検討・実施されてきた⁽³⁾。一方で⁶⁰Coについては、⁵⁸Coと比べ系統線量への寄与は小さいが、放出される γ 線のエネルギーが大きいこと（⁵⁸Co: 0.810 Mev, ⁶⁰Co: 1.173 Mev + 1.333 Mev）や半減期が長い（⁵⁸Co: 71.3 d, ⁶⁰Co: 5.27 y）ことから長期的にはその影響は無視できない可能性がある。Terachiら⁽⁴⁾は系統線量に対する⁵⁸Coと⁶⁰Coの寄与を運転年数で評価し、10年を超えるプラントで⁶⁰Coの寄与が⁵⁸Coよりも大きくなる結果を報告している。長期の供用を想定すれば、⁶⁰Coの低減も系統線量低減に対して必要である。SG伝熱管からのNiの溶出の観点から、690合金からのNiの溶出挙動に関して研究を開始して、その成果を前報にて報告した⁽⁵⁾。一方で、PWR 1次系環境下におけるステライト材の腐食挙動に関する報告例^{(6)～(8)}は少なく、温度やDH濃度の影響についての検討は十分ではない。なお、1次冷却材の水質

*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 関西電力(株)

*2 (株)原子力安全システム研究所 技術システム研究所

管理においては, 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が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⁽⁹⁾. このため, 最適DH濃度の検討がこれまでにもされており, 米国電力研究所(EPRI)の報告⁽¹⁰⁾では高DH濃度側での管理が検討されており, 国内的一部事業者においては低DH濃度側での管理を検討している⁽¹¹⁾. 系統全体でDH濃度の最適化を検討する上でも有効な知見と考えられる.

本研究では, 被ばく低減と材料劣化抑制を目指したより良い水質条件策定に資することを目的に, PWR 1次系環境下におけるDH濃度と温度の水質条件の違いによるステライト材の腐食挙動の変化を調べた. 主な試材には入手が容易な鍛造ステライト材を主に用いたが, 実機プラントではステライト材は肉盛溶接されており, 腐食挙動に対する金属組織の影響を確認するために, 実機取替え弁から採取した肉盛溶接材についても試験を行った.

2. 実験方法

2.1 供試材

腐食試験には表 1 に化学組成を示すステライト 6B 材 (AMS5894) (MMC スーパーアロイ(株)製) (以降, 鍛造材とする) および実機 PWR プラント 2 次系主給水ライン系統逆止弁より採取した肉盛溶接材 (以降, 溶金材とする) を用いた. 溶金材の化学組成は採取した試験片を組成分析した結果であり, 母材側の炭素鋼の影響

により Fe 濃度が高くなっていると考えられる. それぞれの試験片については, 亀裂進展試験に供された 0.5TCT 試験片の底面サンプルや腐食試験用に製作したクーポン試験片 (15×15×2 mm) であり, 表面は DP3 μm 研磨仕上げとした.

2.2 腐食試験

試験水は標準的な PWR1 次系模擬水環境中 (B:500 ppm, Li:2 ppm) で, DH 濃度は 15, 30, 45 cm^3/kg 条件とし, 試験温度はプラント 1 次系の高温側を模擬した 290°C と 320°C に加え, 温度傾向を調べるために少し低温側となる 250°C について試験した. 試験時間は 501 ~3,488 h とした. 試験条件の一覧を表 2 に示す.

2.3 酸化皮膜観察

腐食試験後の試験片については, 電界放射型走査電子顕微鏡 (FE-SEM, 以下 SEM と略す) (Carl Zeiss 製 ULTRA55) を用いた表面皮膜観察と皮膜断面観察を実施した. またエネルギー分散型 X 線分光法 (以下 EDS と略す) と, オージェ電子分光分析装置 (以下 AES と略す) (ULVAC-PHI 製 SAM-680 型) を用いた組成分析を実施した. なお, AES 分析のスパッタ条件は加速電圧 2kV, 入射角 30°, ラスターサイズ 1 mm×1 mm でスパッタレートは約 15 nm/min とした.

皮膜断面方向からの SEM 観察は, 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て行った.

表 1 鍛造材および溶金材の化学組成 (wt%)

材料		Ni	Fe	Mn	C	Si	Cr	W	Mo	Co
鍛造材	規格値 (Min)	—	—	—	0.70	—	28.00	3.50	—	balance
	規格値 (Max)	3.00	3.00	2.00	1.50	2.00	32.00	5.50	—	
	供試材	2.41	2.71	1.47	1.04	0.59	29.84	3.98	—	balance
溶金材	供試材	0.52	7.77	0.18	0.89	1.57	28.88	4.17	0.03	balance

表2 腐食試験条件

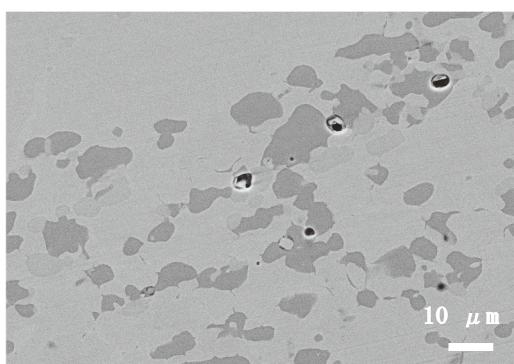
DH 濃度 [cm^3/kg]	250°C		290°C		320°C	
	鍛造材	溶金材	鍛造材	溶金材	鍛造材	溶金材
15	—	—	815 h	—	—	—
30	2,183 h	762 h	3,488 h	3,376 h	2,010 h	3,376 h
	762 h		815 h		501 h	501 h
45	—	—	817 h	—	—	—

3. 実験結果

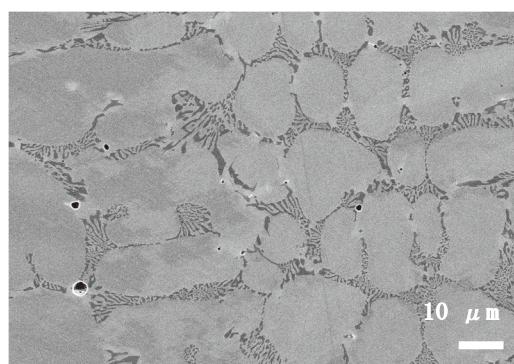
3.1 鍛造材と溶金材の金属組織

図 1 に鍛造材と溶金材の腐食試験前の試験片の表面を SEM 観察した結果を示す。ステライト材の金属組織の特徴として、試料全体に析出物が形成されていた。また、鍛造材と溶金材では析出物の形態が異なり、鍛造材では粒形をしているのに対し、溶金材では樹枝状であった。これらの析出物は Cr 炭化物であることが知られている⁽¹²⁾。

図 2 に溶金材の母材と、輝度の異なる炭化物を EDS で組成分析した結果として C を除いた元素の組成比 (Wt%) を示す。なお、全体としては暗い見た目の炭化物 1 が多く析出していた。炭化物 1 は、Cr の組成比が高いのに対し、炭化物 2 では Cr が減り、代わりに W の割合が増加していた。炭化物 1 は M_7C_3 や $M_{23}C_6$ の組成をした Cr が主体の炭化物であるのに対し、炭化物 2 は M_6C の組成をした W の割合が高い炭化物であると考えられる。

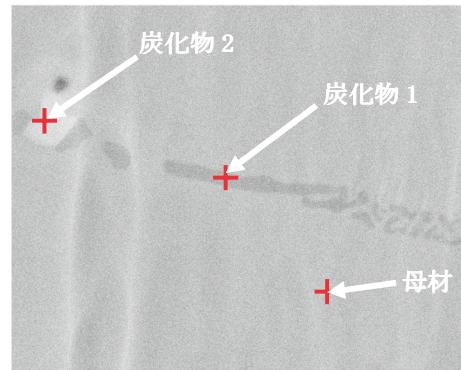


(a) 鍛造材



(b) 溶金材

図 1 ステライト材金属組織 SEM 観察結果



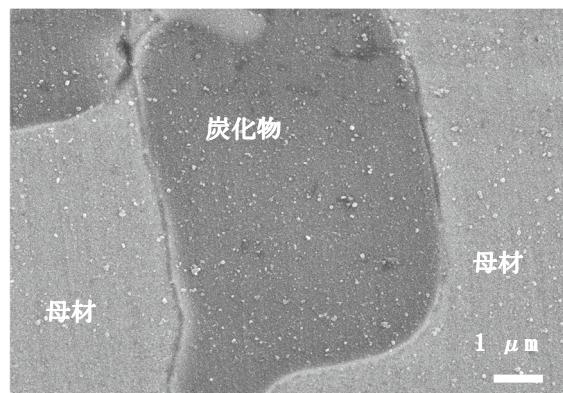
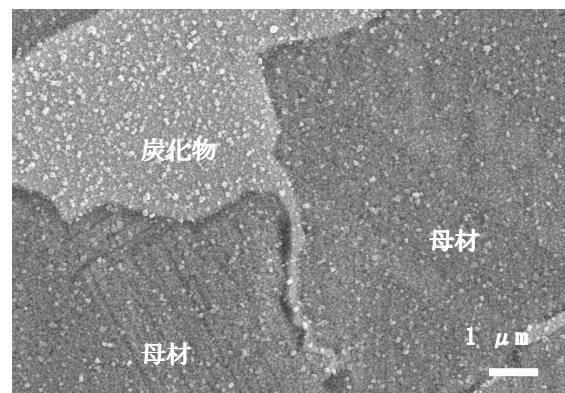
元素	組成比 Wt%		
	母材	炭化物 1	炭化物 2
Cr	23.9	55.9	24.1
Co	60.0	29.3	28.4
Fe	8.0	4.7	3.8
Ni	2.2	0.9	0.9
Si	1.5	0.9	2.4
W	4.4	8.3	40.4

図 2 ステライト材組成分析結果

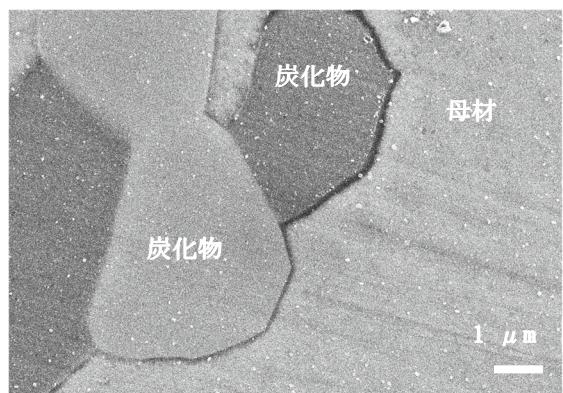
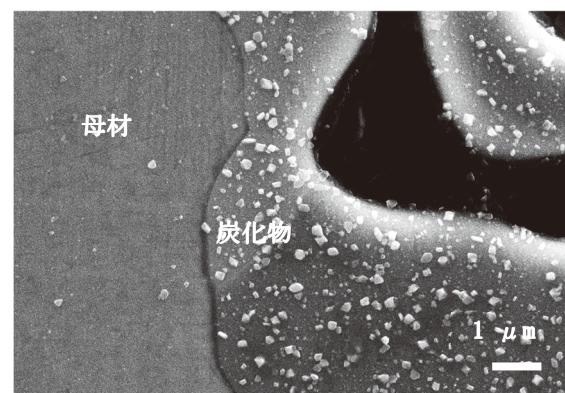
3.2 外層腐食生成物

図 3 に 290°C で DH 濃度を変えた鍛造材の表面皮膜を SEM 観察した結果を示す。いずれも母材表面は数十 nm サイズの小さな粒径の酸化物で覆われており、表面全体には 100 nm 程度の大きさの多角形の酸化物が点在する形で形成されていた。試験した 290°C, DH 濃度 15, 30, 45 cm³/kg 条件では、SEM 観察において表面皮膜の形態に大きな違いは認められなかった。

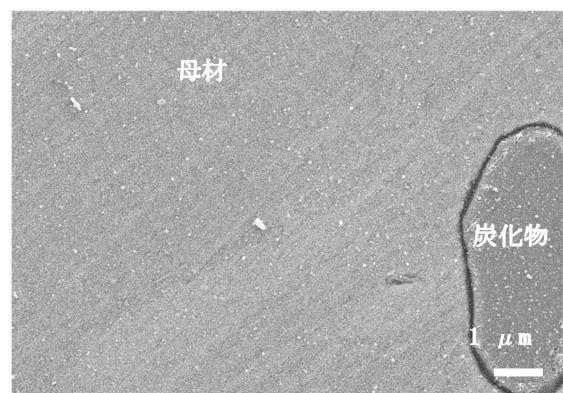
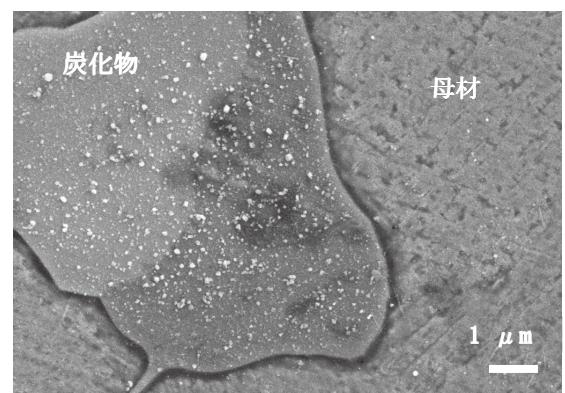
図 4 に DH30 cm³/kg 条件で温度を変えた鍛造材の表面皮膜を SEM 観察した結果を示す。最も低温条件の 250°C と、290°C と 320°C 条件では、表面皮膜の様子に僅かに違いが見られた。290°C と 320°C 条件では 100 nm 程度の大きさの粒状の酸化物が炭化物上では多く観察されたが、母材表面では同様の酸化物はほとんど形成されておらず、10 nm 程度の小さな粒径の酸化物で覆われていた。一方で、250°C 条件では母材表面にも 100 nm 程度の大きさの酸化物が多く形成されており、母材表面でより酸化物が形成されている様子が観察された。これは 250°C で腐食生成物の形成が多いことを示唆する。

(a) DH15 cm^3/kg , 815 h

(a) 250°C, 2, 183 h

(b) DH30 cm^3/kg , 815 h

(b) 290°C, 3, 488 h

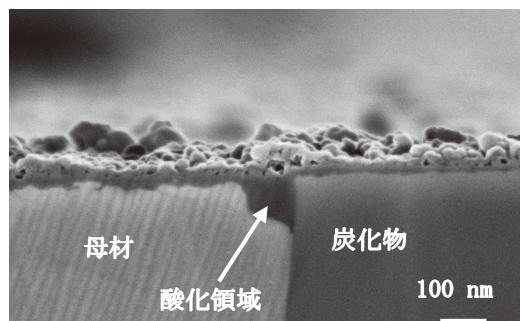
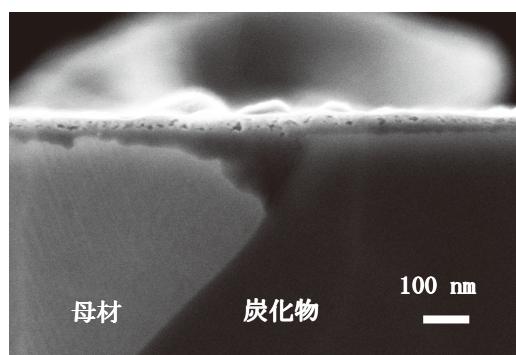
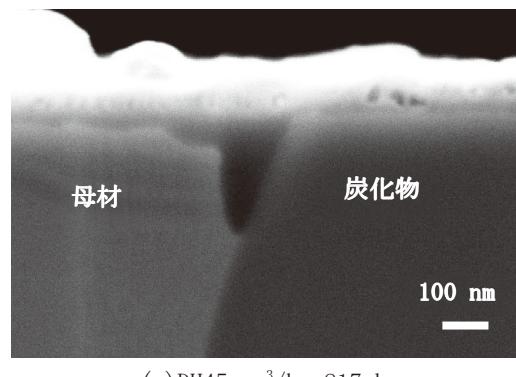
(c) DH45 cm^3/kg , 817 h図3 ステライト鍛造材表面皮膜SEM観察結果
(DH濃度変化)

(c) 320°C, 2, 010 h

図4 ステライト鍛造材表面皮膜SEM観察結果
(温度変化)

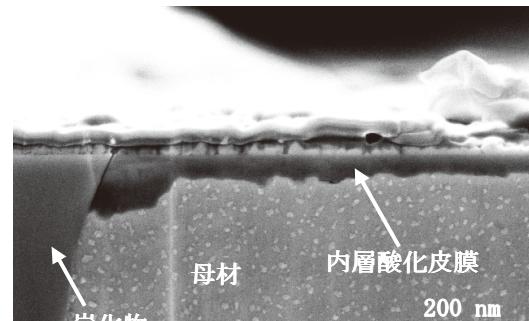
3.3 内層酸化皮膜

試験環境による内層酸化皮膜の違いについて、断面方向からの観察結果として図5に290°CでDH濃度15と30と45 cm³/kg条件の鍛造材の観察結果を示す。母材と炭化物では母材側で酸化が進行しており、薄く均一な内層酸化皮膜が形成されていた。また、母材/炭化物境界面の母材側で酸化が深くまで進行している様子が

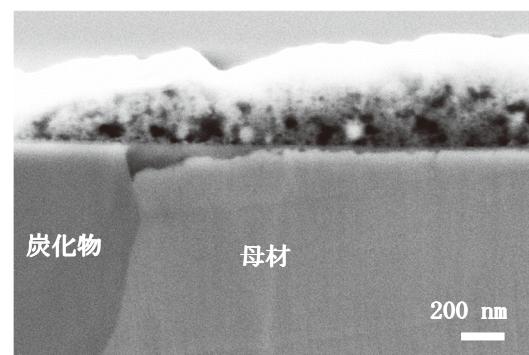
(a) DH15 cm³/kg, 815 h(b) DH30 cm³/kg, 815 h(c) DH45 cm³/kg, 817 h図5 ステライト鍛造材皮膜断面SEM観察結果
(DH濃度変化) (290°C)

観察された。290°Cでは内層酸化皮膜厚さや酸化の様子など、DH濃度による腐食挙動に大きな違いは見られなかった。

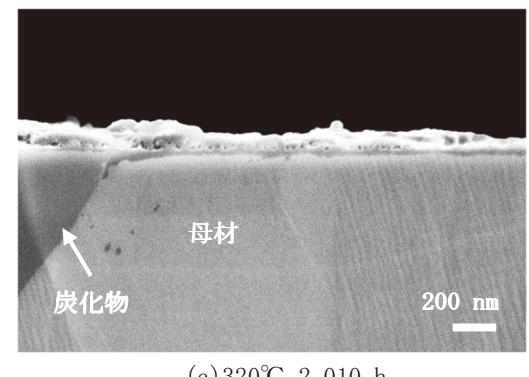
図6にDH濃度30 cm³/kg条件における250, 290, 320°Cでの鍛造材の観察結果を示す。最も低温条件の250°Cではより酸化が進行し母材側に厚い内層酸化皮膜が形成されていた。290°Cと320°Cでは腐食挙動に大きな違いは認められなかった。



(a) 250°C, 2, 183 h



(b) 290°C, 3, 488 h



(c) 320°C, 2, 010 h

図6 ステライト鍛造材皮膜断面SEM観察結果
(温度変化) (DH30 cm³/kg)

また、溶金材の皮膜断面観察結果として、図7の様な炭化物が密集し、母材が炭化物に囲まれている領域でより酸化が進行している様子が認められた。

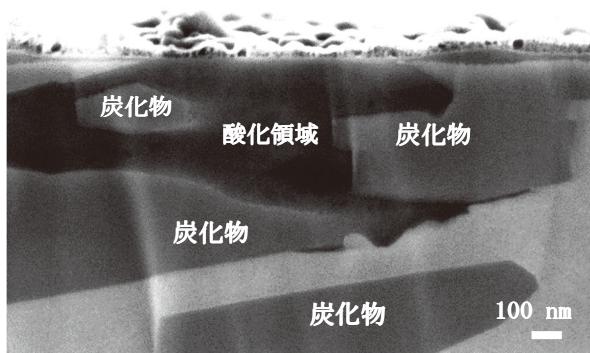


図7 溶金材の特徴的な酸化の様子
(320°C, DH30 cm³/kg, 3,376 h)

皮膜断面観察結果から、母材表面の内層酸化皮膜厚さおよび母材/炭化物境界での酸化深さをSEMにより測定した結果を表3に示す。測定結果は、皮膜断面を観察した約500 μm程度の範囲の測定結果の平均値である。

3.4 AES酸化皮膜組成分析

図8に鍛造材の320°C, DH30 cm³/kg条件の試験片をAESにより深さ方向に組成分析した結果を示す。測定範囲は炭化物と母材を含んだ約200 μm四方の領域

であり、横軸はスパッタ時間、縦軸は各元素の検出強度でスパッタ時間が増える程より深さ方向の結果となる。分析結果から、スパッタ初期はOとCrのピークが大きく、時間経過と共にCoやFeのピークが緩やかに上昇しており、試料表面にはCrを主体とした酸化皮膜が形成されていると考えられる。その後、Oのピークが減少すると共にCoのピークが上昇しており、表層付近の酸化皮膜中ではCo濃度が低下していると考えられる。NiとCはピーク変化が小さかった。

図9に250°C, DH30 cm³/kg条件の試験片を45°にトレンド加工した断面を、AESにより組成マッピングした結果を示す。内層酸化皮膜中のOの検出位置とCoが検出されていない位置が良く一致していた。また母材側よりもCrが強く検出されている位置も同様の位置であり、この結果から内層酸化皮膜中ではCoが欠乏し、Crが濃化している様子が分かる。またFeについてもCoと同様に低下していた。

図10に内層酸化皮膜の母材側から表面への組成変化をAESによりライン組成分析した結果を示す。内層酸化皮膜中ではOとCrは表層付近程強度が高く、一方でCoとFeは表面に向かうに従い強度が低下しており、逆の傾向が見られた。Coが溶出し濃度が低下した部分でCrの濃化が起きている結果と考えられる。なお、ステライト中においてFeはCoの1/20程度の組成比にも関わらず、Coと同程度の強度が検出された。この理由として、FeとCoのピークエネルギーが上手く分離できておらず、Coのピークカウントを含んだ結果となっている可能性が考えられる。

表3 ステライト材の母材と母材/炭化物境界の内層酸化皮膜厚さ測定結果 [nm]

DH濃度 [cm ³ /kg]	250°C		290°C		320°C	
	鍛造材	溶金材	鍛造材	溶金材	鍛造材	溶金材
15	—	—	36 109.3 (815 h)	—	—	—
30	102 475 (2183 h)	40 332 (762 h)	38 222 (3488 h)	43 275 (3376 h)	41 305 (2010 h)	38 281 (3376 h)
	43 81 (762 h)		28 113 (815 h)		43 135 (501 h)	44 170 (501 h)
	—	—	32 308 (817 h)	—	—	—
	—	—	—	—	—	—

上段／中段／下段：内層酸化皮膜厚さ／母材/炭化物境界酸化深さ／試験時間

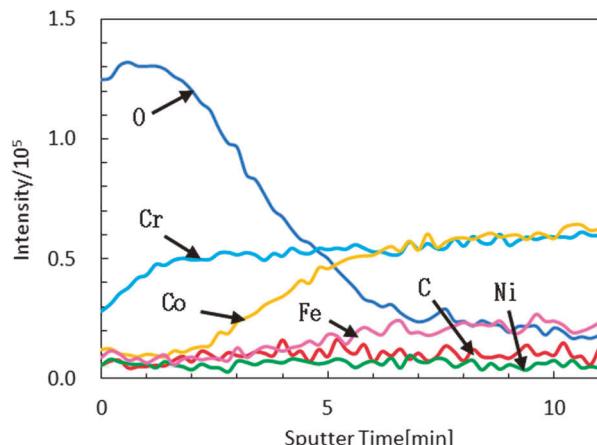
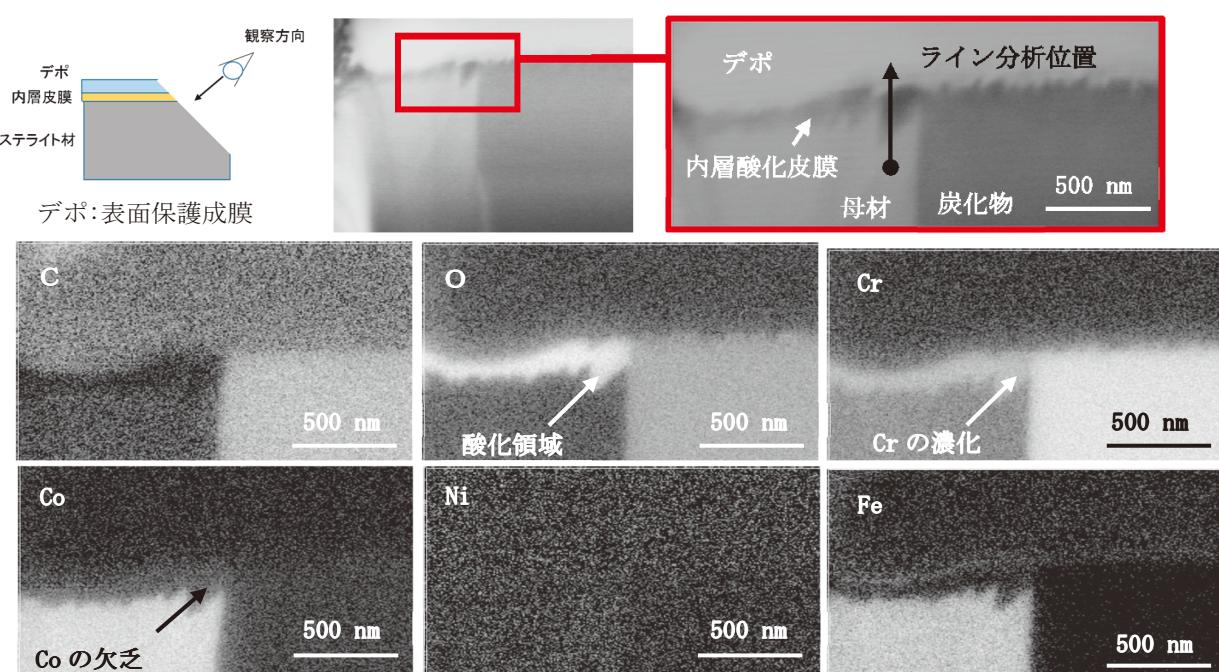
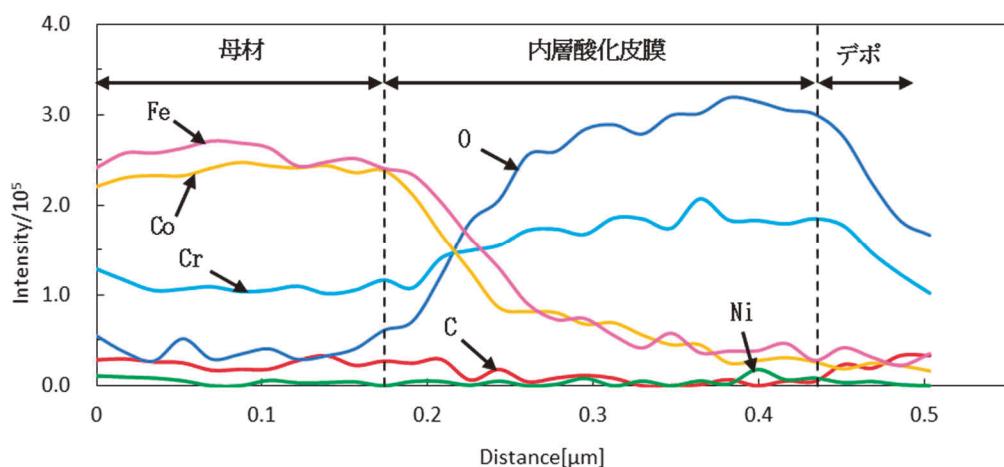
図8 AES深さ方向組成分析結果(320°C , DH30 cm^3/kg , 2,010 h)図9 トレンチ断面AES組成マッピング結果(250°C , DH30 cm^3/kg , 2,183 h)

図10 図9に示した分析位置のAES組成ライン分析結果

4. 考察

4.1 ステライト材の腐食挙動

腐食試験後のステライト材の酸化皮膜断面を観察した結果として、母材表面と母材/炭化物境界の母材側で優先的に酸化が起こっており、図9および10で示したAESによる酸化皮膜の組成分析結果から、内層酸化皮膜中ではCo濃度の低下とCr濃度の増加が確認された。同様の結果がHockingら^[7]により報告されており、PWR1次系模擬環境下(300°C, DH18 cm³/kg, pH 10.3)でStellite-6サンプル(52.1–58.6% Co, 27–31% Cr, 3.5–5.5% W, 3% Ni, 3% Fe, 1% Mn, 0.9–1.4% C, 1.5% Si, 1.5% Mo)に形成された表面酸化皮膜をXPS(X線光電子分光法)による深さ方向組成分析した結果として、時間経過に伴い表面酸化皮膜中のCo濃度の低下とCr濃度の上昇を確認しており、Coの溶出が起きた結果としている。Hockingらは酸化皮膜の成長はCoの酸化皮膜中での体拡散によるとしており、Maffiotteら^[8]も同様に体拡散による材料中からのCoの外方拡散と、環境中からの酸素の内方拡散によりCoが酸素と置き換わる結果、酸化皮膜が成長する機構を提案している。またCrの濃化については、酸化皮膜—溶液界面における酸化皮膜中から溶液中へのCoの優先的な溶出が母材中から酸化皮膜中へのCoの拡散よりも速く、酸化皮膜中のCoが欠乏する結果として相対的にCrの濃化が起こるためとしている。

4.2 鍛造材と溶金材の違い

鍛造材と溶金材の金属組織の違いとして炭化物の析出形態が異なっているが、表面皮膜観察と皮膜断面観察から内層と外層の腐食形態は良く似ていた。また表3で示した母材表面の酸化皮膜厚さ測定結果も、同じ水質条件では両者は良く似た酸化皮膜厚さの傾向を示した。また、母材/炭化物境界の母材側で優先酸化する傾向も両者で類似していたが、酸化深さの測定結果の比較ではかなりバラつきが大きい結果であった。図11に鍛造材と溶金材の母材/炭化物境界の酸化深さの測定結果を示す。比較対象はなるべく試験時間が近いものを選定した。平均酸化深さは溶金材の方が鍛造材よりも大きい傾向であった。この理由として鍛造材と溶金材の炭化物の析出形態の違いが関係していると考えられる。酸化は母材/炭化物境界の母材側で進

行し、溶金材は炭化物が樹枝状のため母材と炭化物が接している範囲が広いことが、溶金材でより酸化が進行した理由と考えられる。

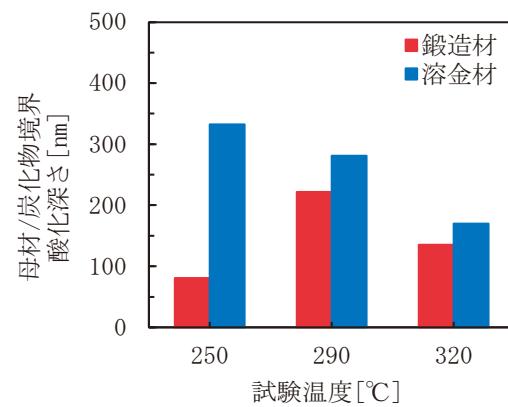


図 11 鍛造材と溶金材の母材/炭化物境界酸化深さの比較 (DH30 cm³/kg)

母材/炭化物境界で酸化が進行する明確な理由については分かっていないが、Hussainら^[13]は炭化物の種類によって腐食挙動が変化することを報告している。彼らはM₇C₃タイプのCrリッチ炭化物では境界部で腐食が起こるが、それ以外の例えばM₁₂CタイプのWリッチな炭化物(Co₆W₆C)では腐食は起こらず、M₇C₃タイプのCrリッチ炭化物とCo母材の境界で優先的な腐食が起こる理由について、ステンレスの銳敏化の様にCr炭化物境界の母材中のCrの欠乏が影響していると報告している。しかし彼らの分析結果からは境界部でのCrの欠乏を確認できておらず、直接的なエビデンスは無いとしている。

Hussainらはその他に母材/炭化物境界部で腐食が生じた理由として、電気化学影響についても考察している。M₇C₃やM₂₃C₆タイプの炭化物はM₁₂Cタイプの炭化物よりも貴な電位を持ち(M₁₂C-type carbide, $\Delta G^\circ = -130 \text{ kJ mol}^{-1}$ at 1150 °C, M₇C₃-type carbide, $\Delta G^\circ = -226 \text{ kJ mol}^{-1}$ at 1127 °C), 母材との電位差が大きくなることで腐食が起こると報告している。

母材/炭化物境界では腐食が起こりやすく、また溶金材では鍛造材よりも母材と炭化物が接する境界部の範囲が広くより影響を受けた結果として、酸化領域が深くなないと考えられる。一方で炭化物がステライト中に占める割合は5%程度と少なく^[7]、系統線量に影響するCoの溶出には母材表面での腐食が大きく関係していると考えられることから、鍛造材と溶金材ではCo溶出量に大きな違いはないと考えられる。

4.3 試験時間と酸化皮膜厚さの関係

図12に鍛造材と溶金材の試験時間と酸化皮膜厚さの関係について示す。類似の先行研究との比較のため、Taylorら⁽⁶⁾とHockingら⁽⁷⁾との腐食試験結果を合わせて示す。HockingらはAESにより酸化皮膜厚さを測定し、Taylorらは放射性Coの溶出量を腐食溶出量 [$\text{mg} \cdot \text{dm}^{-2} \cdot \text{month}^{-1}$] として測定している。Taylorらの結果から酸化により皮膜が成長している部分と腐食溶出している部分が同じと仮定し、腐食溶出量をステライト材中のCoの密度(ステライト材密度 × Coの存在比(wt%))で割ることにより皮膜成長量を概算し、試験時間当たりの酸化皮膜厚さを求めた。

290°Cと320°C条件における試験時間と酸化皮膜厚さの試験結果はそれぞれ放物線則に則った成長曲線と良い相関関係が見られた。この結果については酸化の初期段階で安定な保護皮膜が形成され以降の腐食を抑制しているためであり、AESによる酸化皮膜分析結果からも母材表面にはCr酸化物の保護皮膜が形成されていると考えられる。保護皮膜が形成され緻密で均一に表面を覆っている場合、腐食反応は抑制され以降の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とが知られている⁽¹⁴⁾。金属の拡散速度はFickの第一法則と拡散係数の温度依存性を表す式により計算でき、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る⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾。そのため、290°Cよりも320°C条件でよりCoイオンの拡散に伴う腐食溶出と母材の酸化が進行した結果、より厚い内層酸化皮膜が形成されたと考えられる。

赤丸で示した最も低温条件の250°C、DH濃度30 cm^3/kg 条件の試験結果は、他の試験条件と比べ試験時間に対する酸化皮膜厚さが大きく、放物線則を示さなかつた。保護性の低い不完全な保護皮膜の形成や、形成された保護皮膜の破壊が起こることにより拡散律速に則った酸化皮膜の成長ではなく、直線則に則った酸化皮膜の成長が起こった可能性が考えられる。

一方で250°C、高DH濃度条件のTaylorらの結果は酸化皮膜厚さの算出方法が異なるが、290°C、320°Cの試験データに近く、放物線則に則った酸化皮膜の成長傾向が見られた。明確な理由は分からぬが、DH濃度が50 cm^3/kg 付近と高い条件であることが関係している可能性が考えられる。同様にTaylorらの250°Cの試験結果として、DH濃度4.5～6 cm^3/kg の低DH濃度条件では、高DH濃度条件と比べ酸化皮膜厚さが1.5倍程度大きくなっている、250°C条件ではDH濃度により腐食挙動が変化し、高DH濃度側で腐食が抑制される可能性が示唆された。

ステライト材の腐食挙動には形成される酸化皮膜の保護性が強く関係していると考えられるため、酸化皮膜の組成や形態等の詳細な性状分析を今後検討していく。

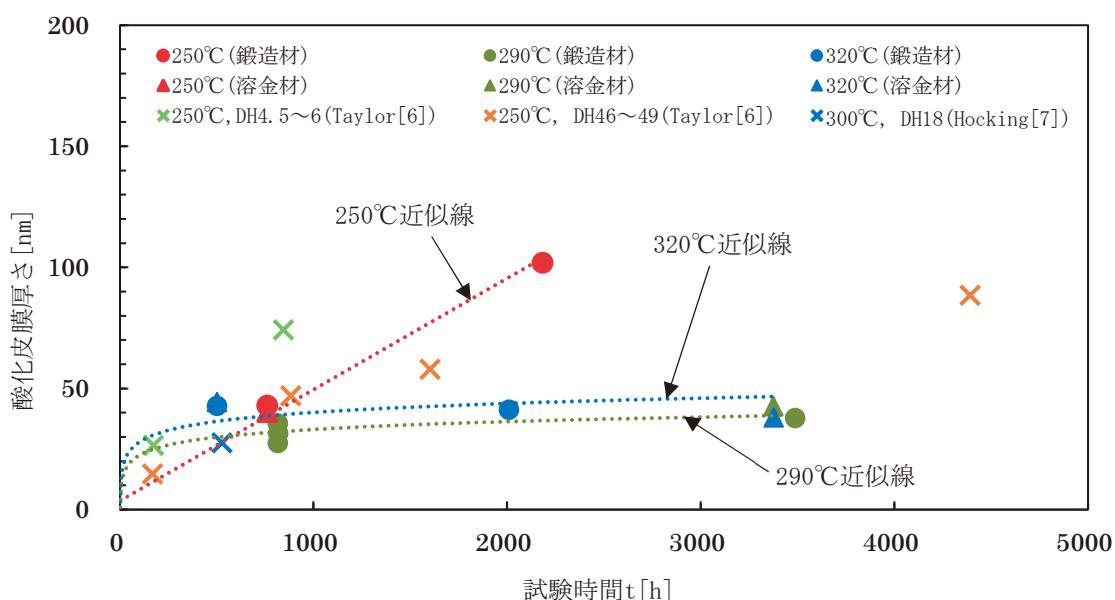


図12 試験時間と酸化皮膜厚さの関係

4.4 腐食挙動へのDH濃度と温度の影響

表3に示した酸化皮膜厚さ測定結果から、試験時間の異なる試験片について次式により放物線速度定数 k_p [m²/s] を求めた。

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

ここで、 X は酸化皮膜厚さ [m], k_p は放物線速度定数 [m²/s], t は時間 [s] である。内層酸化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、酸化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。温度依存性については、250°C 条件が保護皮膜を通した拡散律速ではない酸化皮膜の成長過程である可能性が考えられることから比較から除外した。なお、290°C と 320°C の k_p は図12に示した酸化皮膜厚さの傾向からも分かるように 320°C が 290°C よりも大きく、約 1.5 倍大きかった。

図13に290°Cでの鍛造材の k_p 平均値の DH 濃度依存性を示す。標準偏差をエラーバーとして示した。DH濃度影響として、わずかに 15 cm³/kg 条件で大きい傾向があるが、 k_p に及ぼす DH 濃度依存性は大きくないことがわかった。

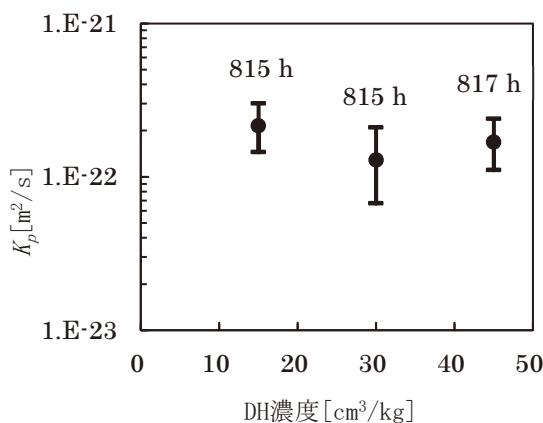


図 13 鍛造材の k_p に対する DH 濃度の影響(290°C)

5. まとめ

PWR1次系模擬環境下におけるステライト材の腐食挙動について調べた結果、以下のことが分かった。

(1) ステライト材の腐食は主として母材表面と母材/炭化物境界の母材側で起こり、酸化皮膜中では

Coが溶出しCrが濃化する。

- (2) 鍛造材と溶金材では金属組織の違いとして炭化物の析出形態が異なっているが、表面皮膜観察と皮膜断面観察から内層と外層の腐食形態は良く似ていた。また、母材表面の酸化皮膜厚さ測定結果も同じ水質条件では両者は良く似た傾向を示した。一方で母材/炭化物境界の酸化深さは鍛造材よりも溶金材で平均的な酸化深さが大きい傾向が見られた。母材/炭化物境界での優先酸化には母材中のCrの欠乏や、炭化物と母材との電位差による電気化学影響等が考えられ、環境条件や試験時間とはあまり相関関係がなかった。
- (3) 試験時間と酸化皮膜厚さの関係から、250°C 条件を除き 290°C と 320°C 条件では酸化皮膜厚さは放物線則に則った皮膜の成長曲線と良い相関関係が見られた。酸化の初期段階で保護性を持った皮膜が形成され、以降の酸化を抑制した結果と考えられる。一方で 250°C の試験結果は直線則の様な酸化皮膜の成長が見られ、温度条件が保護皮膜の形成や安定性へ影響した結果、酸化が進行した可能性が考えられる。
- (4) 内層酸化皮膜厚さから k_p を求め、腐食挙動に及ぼす DH 濃度の影響を評価した結果、290°C で DH 濃度 15, 30, 45 cm³/kg の範囲では k_p に及ぼす DH 濃度依存性は大きくないことがわかった。320°C についても 290°C と同様に放物線則に則った皮膜の成長が見られたことから、DH濃度の影響は少ない可能性が考えられる。一方で 250°C 条件では DH 濃度により腐食挙動が変化し、高 DH 濃度側で腐食が抑制され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、石榑顕吉、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," 第1卷 Vol. 49,

- pp. 365–370, 2007.
- (2) 目黒芳紀, 赤川吉寛, “軽水炉一次冷却材における放射線量率低減対策,” *保険物理*, 第19卷, pp. 51–57, 1984.
- (3) 近江正, 庄司浩之, 今井俊郎, “国内原子力発電所における線量低減活動の現状と今後の線量見通しについて,” *Jpn. J. Health Phys.*, 第46卷, p. 132~139, 2011.
- (4) Terachi, Kuge, Nakano, Yamaguchi, Nakagawa, Murashita, Tanabe, Okada, Iwaki, Sakata, Nishimura, Umehara, Shimizu, “Dose Rate Determining Factors of PWR Primary Water,” proc. NPC SAPPORO, 2014.
- (5) 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, 第28卷, INSS JOURNAL, 2021.
- (6) N. K. TAYLOR, A. Harwell, I. ARMON, “Corrosion product release from stellites and stainless steel in high pressure, high temperature lithiated water,” *Water chemistry* 3, 1983.
- (7) W. H. Hocking, F. W. Stanchell, E. McAlpine, D. H. Lister, “MECHANISM OF CORROSION OF STELLITE-6 IN LITHIATED HIGH TEMPERATURE WATER,” *Corrosion Science*, 第25卷, 第7, pp. 531–557, 1985.
- (8) C. Maffiotte, M. Navas, M. L. Castano, A. M. Lancha, “XPS characterization of oxide films formed in cobalt-based alloys during corrosion tests at high temperature.,” *SURFACE AND INTERFACE ANALYSIS*, 第30卷, pp. 161–166, 2000.
- (9) EPRI, “Pressurized Water Reactor Primary Water Chemistry Guidelines,” 2014.
- (10) EPRI, “Material Reliability Program Mitigation of PWSCC in Nickel-Base Alloys by Optimizing Hydrogen in the Primary Water (MRP-213),” 2007.
- (11) K. Hisamune, M. Sekiguchi, H. Takiguchi, “New Aspect of DH Control in PWR Primary Water Chemistry,” JAIF, 1998.
- (12) L. Almstrom, G. Soderstrom, “Alternative materials for high-temperature and high-pressure valves,” *Mechanical Engineering Specialisation in Materials Engineering*, 2010.
- (13) G. N. Karimi, P. H. Shipway, D. A. Stewart, T. Hussain, “Corrosion of cast Stellite-3 a analogue in simulated PWR conditions,” 第140卷, *Corrosion Science*, 2018, pp. 402–411.
- (14) 新居和嘉, “金属・合金の高温腐食,” National Research Institute for Metals, 1980.
- (15) 野口学, 八鍬浩, “「腐食防食講座—高温腐食の基礎と対策技術一」第一報: 高温腐食の基礎 I (基礎となる気論),” エバラ時報, 第252卷, p. 31–39, 2016.
- (16) 新居和嘉, “合金の高温酸化,” *防食技術*, 第26卷, pp. 389–400, 1977.