2023年3月16日
三菱重工横浜ビル

MOVE THE WORLD FORWARD MITSUBISHI HEAVY INDUSTRIES GROUP

日本原子力学会水化学部会　2022年奨励賞 受賞論文紹介

600合金の酸化皮膜性状とPWSCC発生感受性に及ぼす溶存水素濃度の影響

Influence of Dissolved Hydrogen Concentration on the Protective Property of Oxide Film of Alloy 600 Against Primary Water Stress Corrosion Cracking

三菱重工業株式会社　垣谷 健太、小林 高揚、佐藤 賢二
日本原子力発電株式会社　杉野 亘、　中野 佑介
東北大学　庄子 哲雄
東京大学　阿部 弘亨

論文： Corrosion Vol.78 (2022) 885-893.

© MITSUBISHI HEAVY INDUSTRIES, LTD. All Rights Reserved.

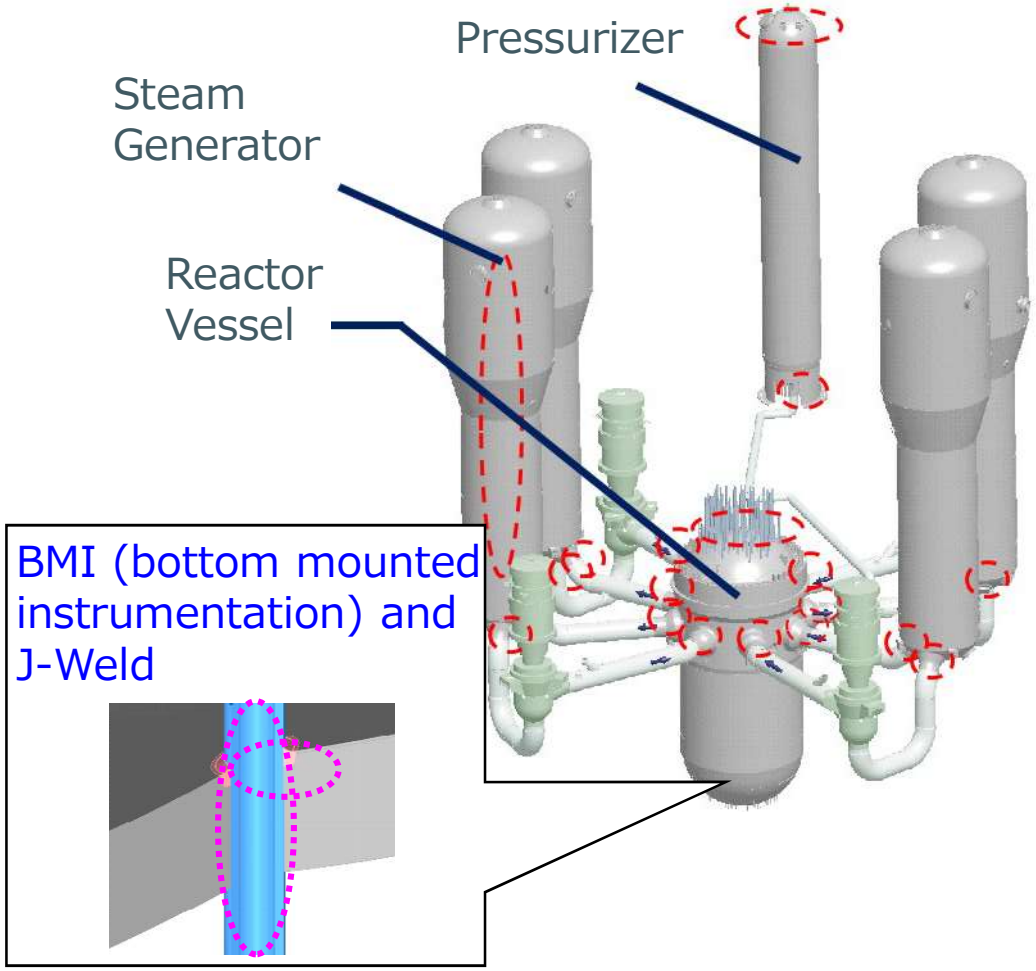
MITSUBISHI HEAVY INDUSTRIES

PWR1次系における600合金とPWSCC

600合金の位置
(建設当初)

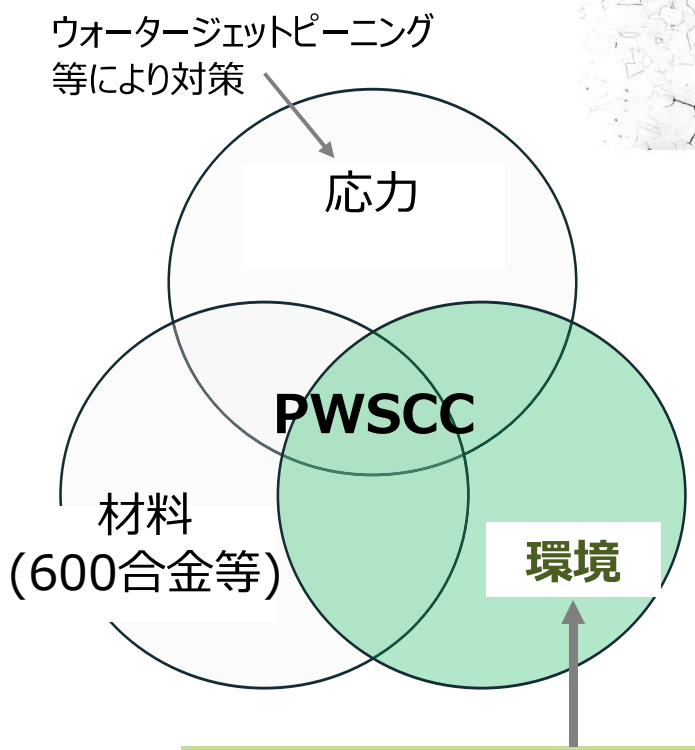
690系合金へ交換可能

690系合金へ交換困難



600合金のPWSCC

粒界割れ[1]



本研究:

溶存水素（DH）濃度

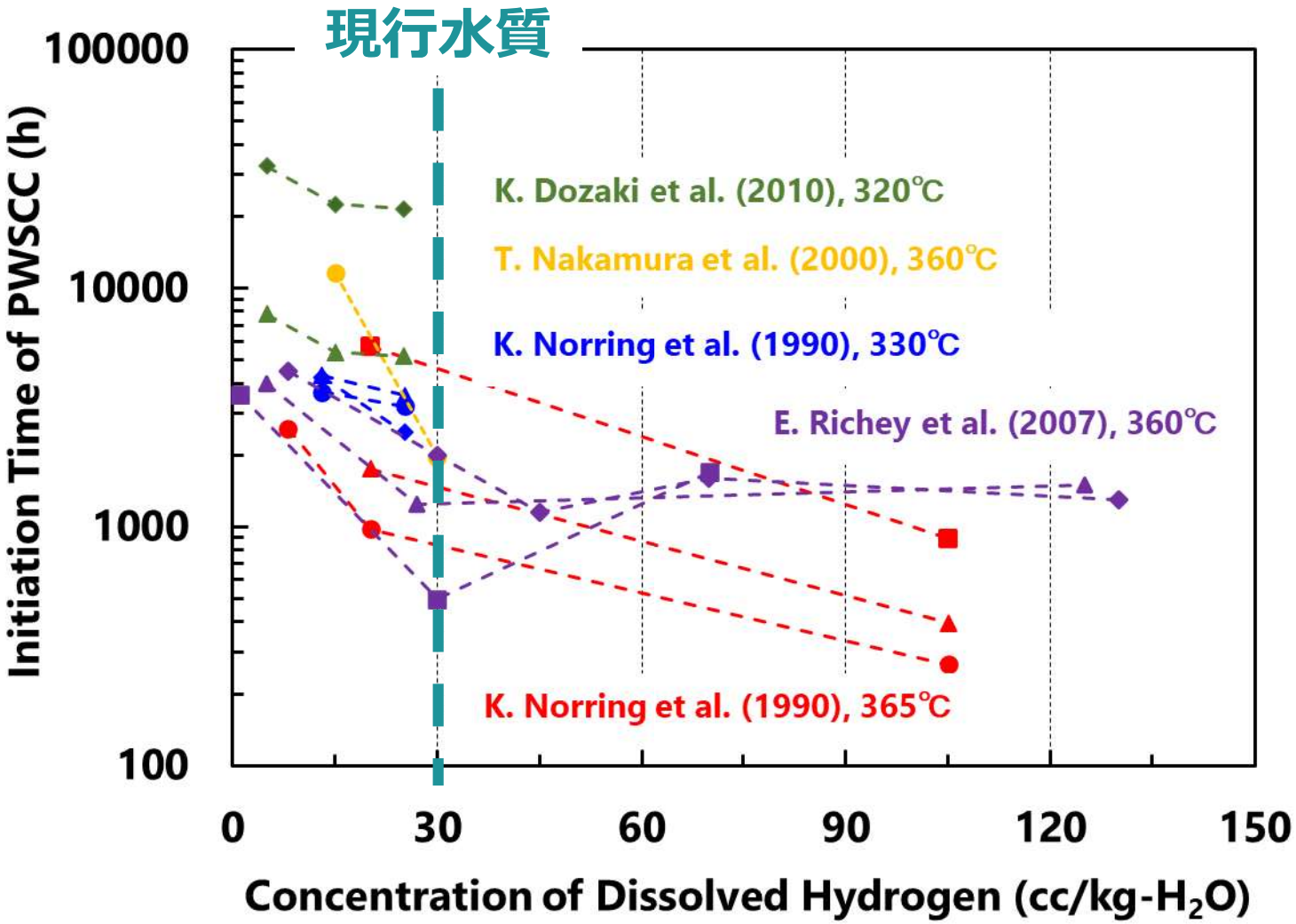
© MITSUBISHI HEAVY INDUSTRIES, LTD. All Rights Reserved.

[1] H. Coriou, et al., Proceedings of the 3rd "colloque annuel de métallurgie corrosion," 1959, 161-169.

PWSCC発生に対するDH濃度の影響

MITSUBISHI HEAVY INDUSTRIES

既往知見　：　DH濃度の低下がPWSCC発生を抑制



© MITSUBISHI HEAVY INDUSTRIES, LTD. All Rights Reserved.

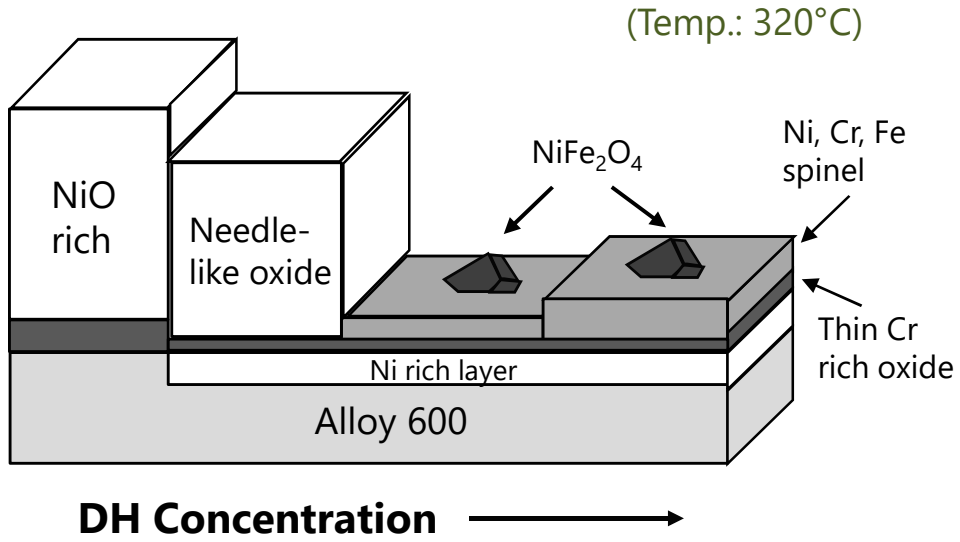
目的

- 600合金に形成する酸化皮膜性状がDHによって変化

- 酸化皮膜性状がPWSCC感受性に影響することが示唆されている

- **DH濃度を低下した水質でのPWSCC抑制メカニズムは明らかにされていない**

一例：寺地らの報告[1]



目的

DH濃度を下げたPWR1次冷却水中で形成する酸化皮膜のPWSCCに対する保護的性質を調べる

© MITSUBISHI HEAVY INDUSTRIES, LTD. All Rights Reserved.

[1] T. Terachi et al., J. Nucl. Sci. Technol. 40 (2003) 509-516.

低DH水質によるPWSCC発生抑制機構の仮説

600合金の内層酸化皮膜

||

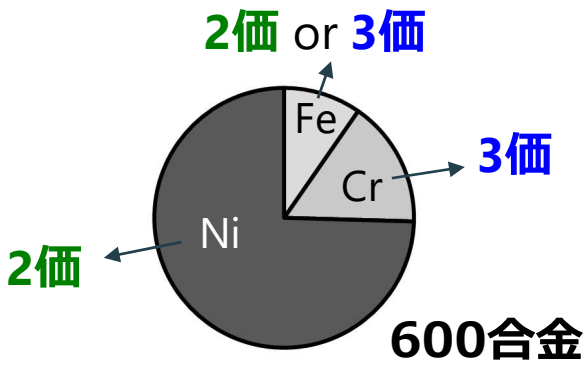
スピネル

$$\underbrace{Ni^{2+}{}_{1-x}\,Fe^{2+}{}_{x}}_{\text{2価}}\;\underbrace{Cr^{3+}{}_{2-y}\,Fe^{3+}{}_{y}}_{\text{3価}}\;O_4$$

600合金の成分からスピネルを形成

主成分Ni（2価）

⇒**3価カチオンの不足**

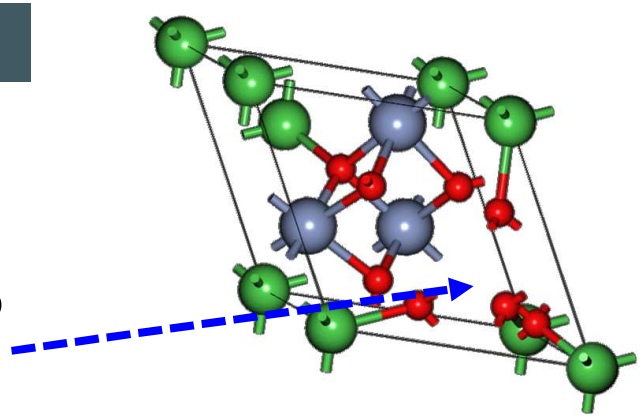


15, 30 cc/kg

M^{3+}の不足

↓

スピネル結晶の格子欠陥



5 cc/kg

Fe^{3+}がM^{3+}の不足を補給

↓

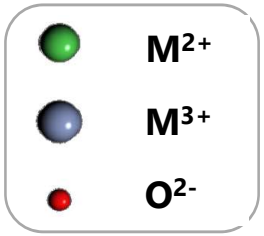
格子欠陥密度が低くなる

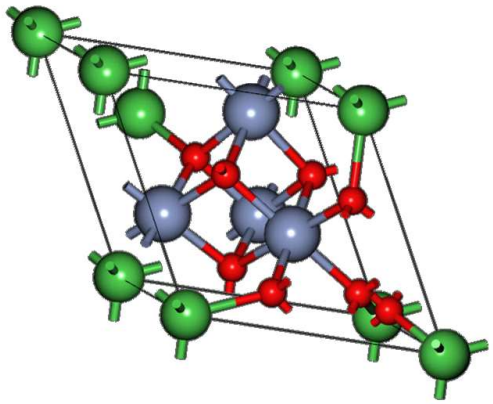
↓

内層皮膜中のイオン拡散を抑制

↓

粒界酸化を抑制





© MITSUBISHI HEAVY INDUSTRIES, LTD. All Rights Reserved.

分析試料

MITSUBISHI HEAVY INDUSTRIES

➢ 過去の研究 [1]でPWSCC試験に供した試験片の表面に形成した酸化皮膜を調査対象とした。

表．供試材の化学成分

	Chemical Composition (wt%)								
	C	Si	Mn	P	S	**Fe**	**Cr**	**Ni**	Cu
Alloy 600 (Mill Annealed)	0.029	0.28	0.28	0.009	0.001	**9.53**	**15.57**	**73.54**	0.014

過去研究のSCC試験片

Side

Top

表．前研究のPWSCC試験の条件と結果[1]

No.	DH 濃度 (cc/kg-H_2O)	他の水質	温度 (°C)	浸漬時間	PWSCC発生数
1	**5**	B: 1800 ppm Li: 3.5 ppm DO: 5 ppb以下	345	1200 h	**0**/7
2	**15**				**2**/7
3	**30**				**5**/7

PWSCC Mitigation

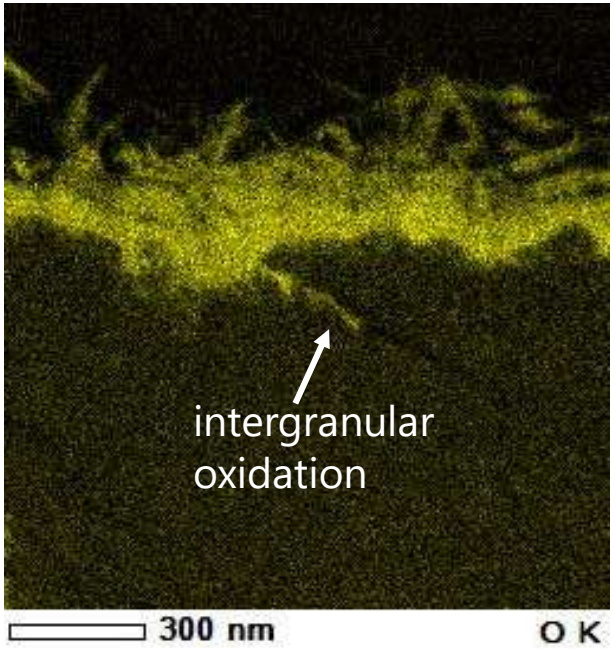
© MITSUBISHI HEAVY INDUSTRIES, LTD. All Rights Reserved.

[1] T. Kobayashi and W.Sugino, E-Journal of Advanced Maintenance 12 (2020) 14-25.

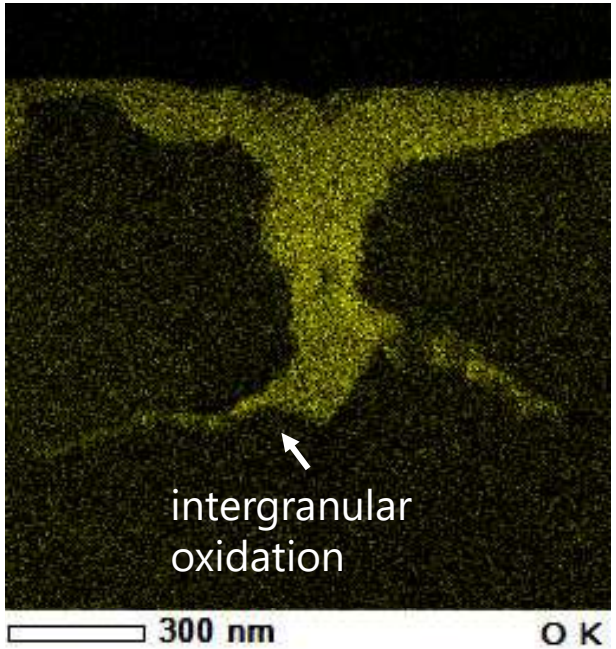
粒界酸化の比較（試料断面のTEM-EDS）

- 粒界酸化： PWSCC発生の前駆現象[1]
- 5 cc/kgのDH濃度では、粒界酸化が比較的顕著でなかった。

DH: 5 cc/kg



DH: 15 cc/kg



DH: 30 cc/kg

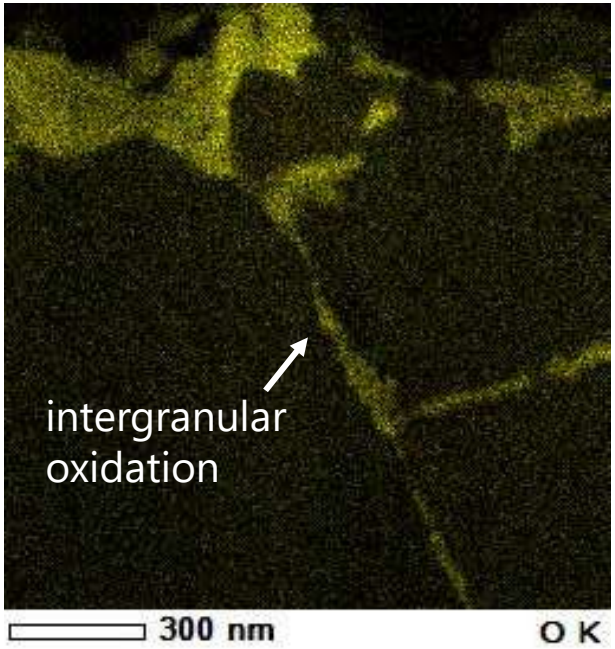


Fig. Oxygen EDS maps

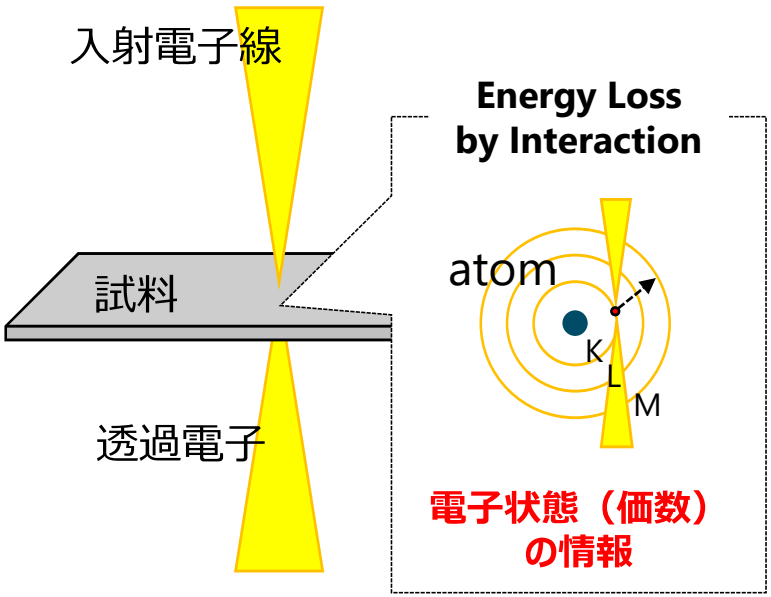
© MITSUBISHI HEAVY INDUSTRIES, LTD. All Rights Reserved.

[1] P.M. Scott and P. Combrade, Journal of Nuclear Materials 524 (2019) 340-375.

内層酸化皮膜中のFeの価数

- 15、30 cc/kgのDH濃度では Fe^{2+}とFe^{3+} が混在
- 5 cc/kg のDH濃度では, Feが主にFe^{3+}として存在

TEM-EELS
(Electron Energy Loss Spectroscopy)



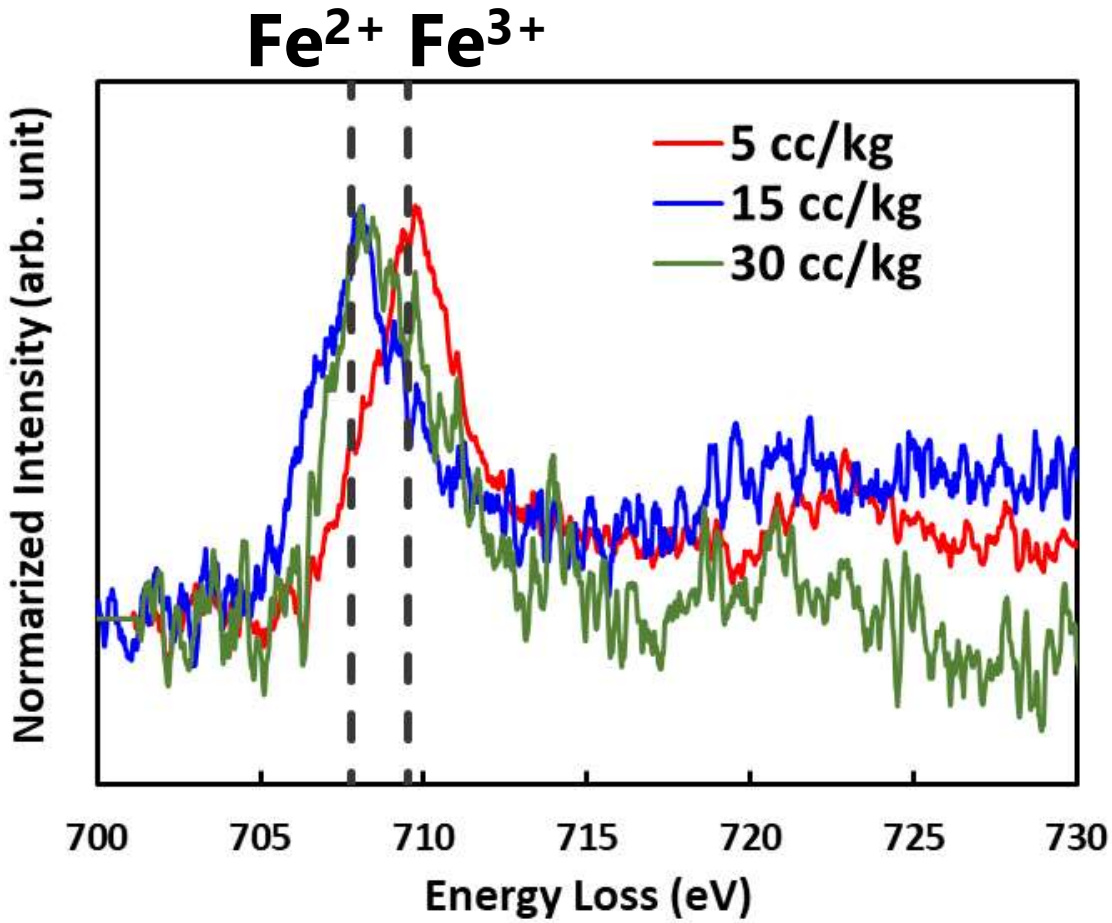


Fig. EELS at Fe-L_3 edge for inner oxide layer

© MITSUBISHI HEAVY INDUSTRIES, LTD. All Rights Reserved.

酸化皮膜の電気抵抗

- 5 cc/kgの内層皮膜の電気抵抗は、30 cc/kg DHの場合よりも大幅に高い

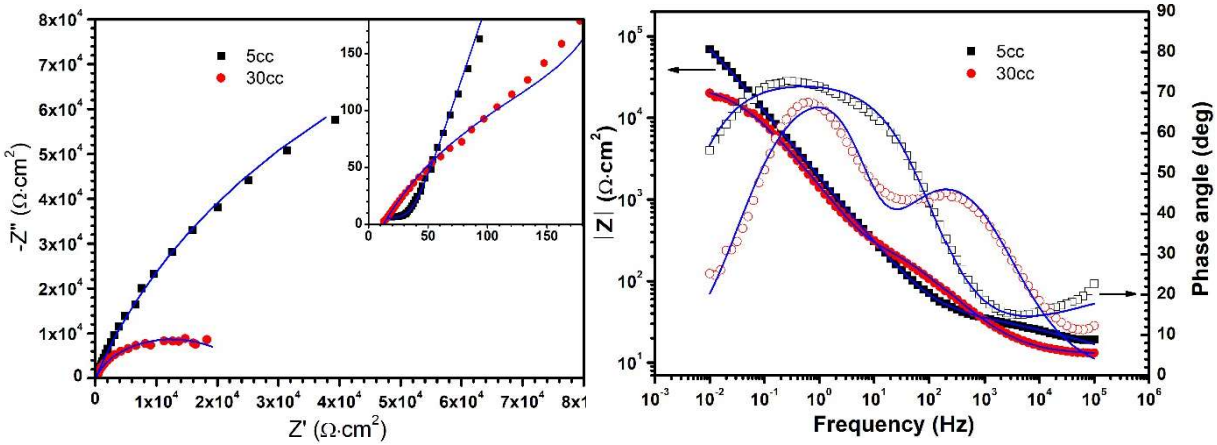
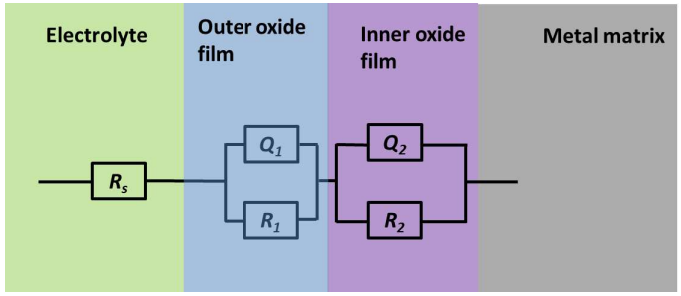


Fig. Nyquist plot and Bode plot



R_s: resistance of electrolyte
Q_1: CPE (Constant Phase Element) of outer oxide
R_1: resistance of outer oxide
Q_2: CPE of inner oxide
R_2: resistance of inner oxide

Fig. Equivalent circuit for fitting

Table. Fitted result of Nyquist Plot

	5 cc/kg	30 cc/kg
R_s (Ω cm^2)	12	12
Q_1 (Ω^{-1} S^n cm^2)	1.8×10^{-4}	1.7×10^{-4}
n_1	0.49	0.63
R_1 (Ω cm^2)	27	2.1×10^{2}
Q_2 (Ω^{-1} S^n cm^2)	1.2×10^{-4}	1.5×10^{-4}
n_2	0.81	0.85
R_2 (Ω cm^2)	**2.5×10^{5}**	**2.2×10^{4}**

© MITSUBISHI HEAVY INDUSTRIES, LTD. All Rights Reserved.

まとめ

MITSUBISHI HEAVY INDUSTRIES

低DH水質で形成した酸化皮膜のPWSCCに対する保護的性質

仮説（右図）

- DH濃度が5 cc/kg の水質では**FeがFe^{3+}として存在**
- Fe^{3+} がスピネル型酸化物の格子欠陥を減らす
- 欠陥の少ないスピネルがイオン拡散を抑制（**酸化皮膜の電気抵抗が増大**）
- 保護性の酸化皮膜に覆われた600合金では**粒界酸化が生じにくく**PWSCC発生が抑制される

検証

粒界酸化の抑制傾向 → *TEM-EDS*

Fe^{3+}の状態 → *TEM-EELS*

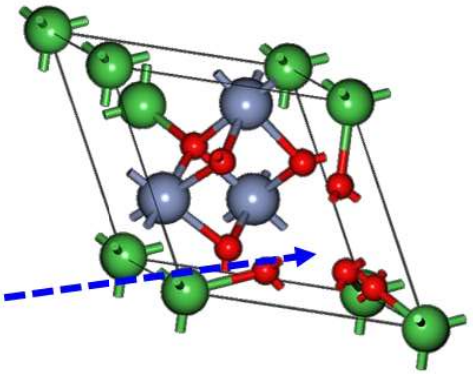
内層皮膜の高い電気抵抗 → *Impedance Measurement*

15, 30 cc/kg

M^{3+}の不足

↓

スピネル結晶の格子欠陥



5 cc/kg

Fe^{3+}がM^{3+}の不足を補給

↓

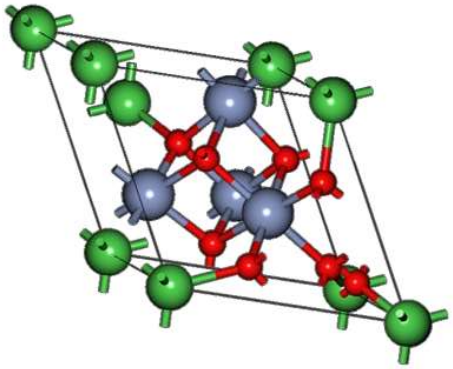
格子欠陥密度が低くなる

↓

内層皮膜中のイオン拡散を抑制

↓

粒界酸化を抑制



© MITSUBISHI HEAVY INDUSTRIES, LTD. All Rights Reserved.

MITSUBISHI
HEAVY INDUSTRIES