

PWR 一次系亜鉛注入模擬環境において形成された インコネル材表面酸化皮膜の STEM微小観察

東 拓真

2023.3.16

 **MHI NUCLEAR DEVELOPMENT**

© MHI NUCLEAR DEVELOPMENT CORPORATION. All Rights Reserved.

目次

 MHI原子力研究開発

1. はじめに
2. 目的
3. 実施内容
4. 結果
5. 考察
6. 結論

1. はじめに

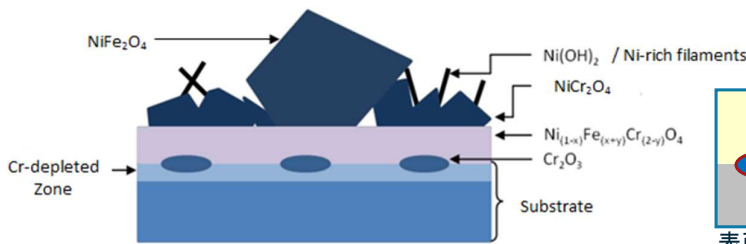
- PWR1次系における亜鉛注入では、以下の効果が知られている。
 - Co取込み抑制
 - 腐食抑制
- Co取込み抑制はサイト選択エネルギーによって説明できる。
- 酸素が結晶粒界に沿って母材へ拡散することにより母材の腐食が進行するが、**クロミア粒 (Cr₂O₃)** によって、酸素の拡散が阻害される。
- 亜鉛注入環境では、上記クロミアの特性が腐食抑制に寄与していると考えられる。

サイト選択エネルギー

内層酸化皮膜 (スピネル酸化物)	サイト選択 エネルギー (kcal/mol)
ZnCr ₂ O ₄	64.8
CoCr ₂ O ₄	43.7
NiCr ₂ O ₄	24.2

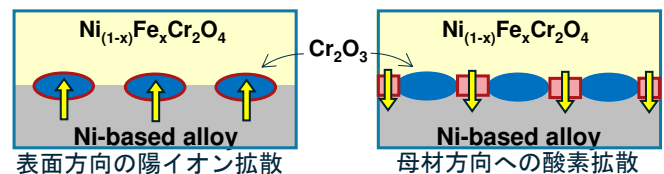


EPRI, "2004 EPRI PWR Primary Zinc Addition Workshop," (2005)



Zn未注入酸化皮膜の微細構造

F. Hamdani, Materials. INSA de Lyon, 2015



酸化皮膜中の拡散

H. Lefaix-Jeuland, et, al., Corrosion Science, 2011

2. 目的

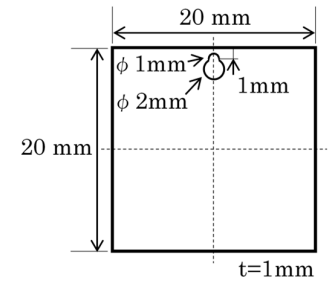
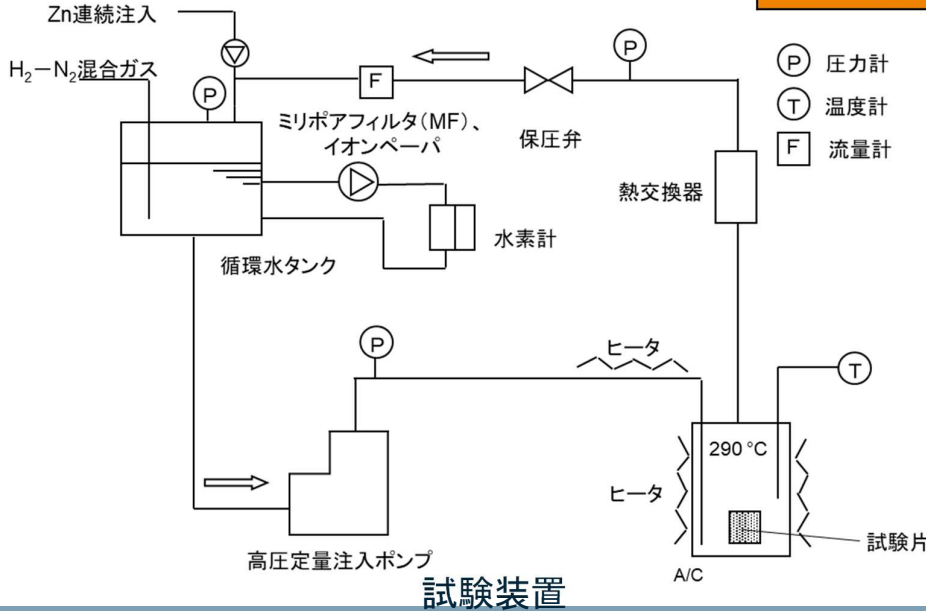
- 亜鉛注入によって形成された酸化皮膜による、腐食抑制メカニズムを酸化皮膜のSTEMを用いた微小観察によって検討する。

3. 実施内容

- #800研磨を行ったTT690合金を試験片として用いた。
- 腐食試験は、PWR1次系模擬条件で実施した。
- オートクレーブは高温部の接液面がチタン製のものを用了。

試験片条件

材質	TT690
試験時間(hr)	100, 2000, 3000
試験温度(°C)	290
B (ppm)	500
Li (ppm)	2.2
DH (ml-STP/kg-H ₂ O)	30
Zn (ppb)	5

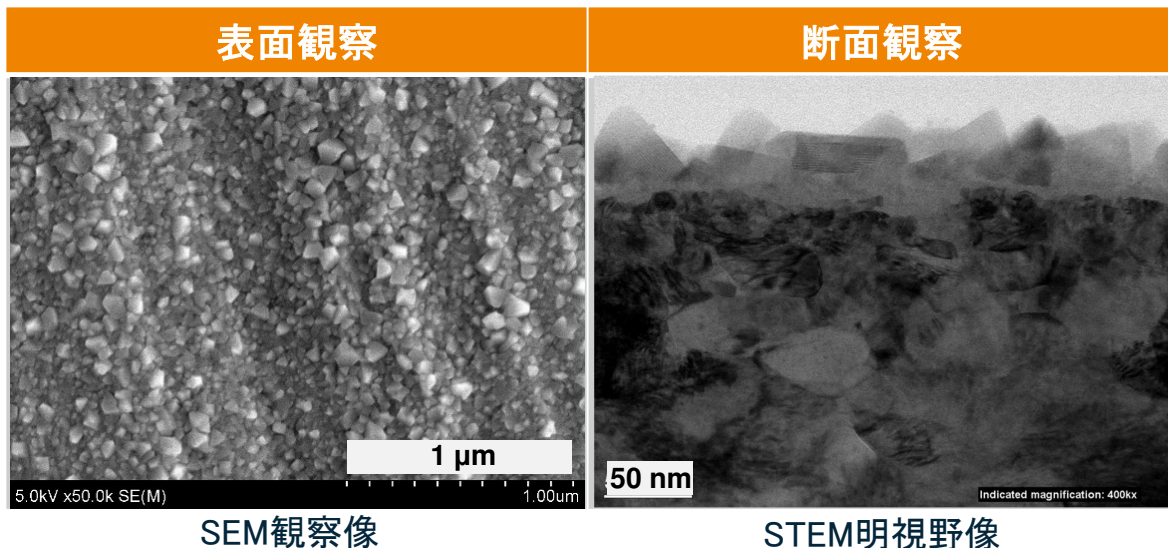


TT690合金試験片

4. 結果 (1/4)

SEM、STEM観察

- 腐食試験後の試験片表面では、**結晶酸化物**が観察された。
- 母材界面に連続的な酸化皮膜層（連続層）が観察された。



SEM観察像

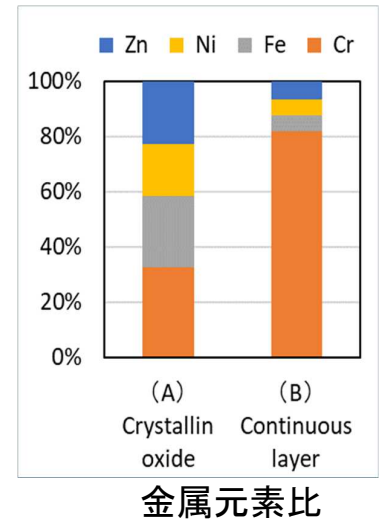
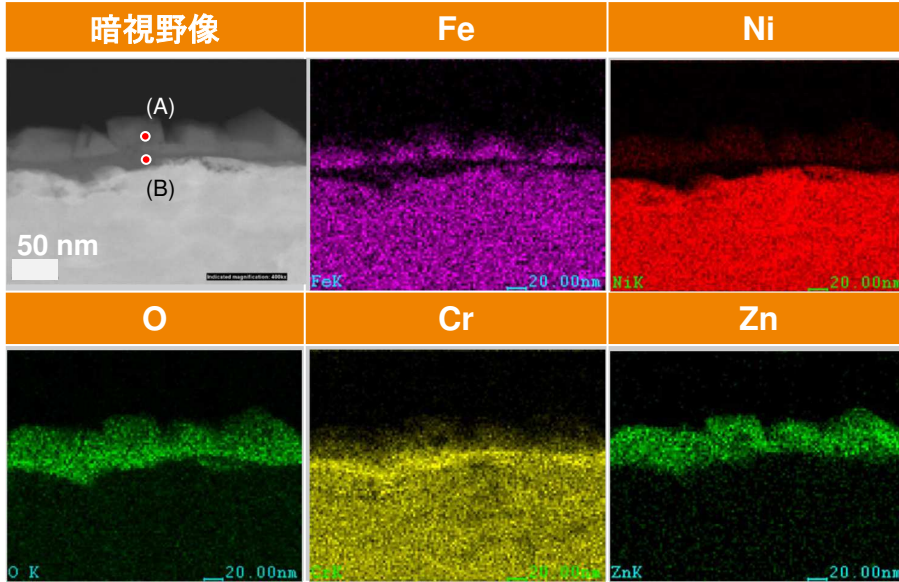
STEM明視野像

STEM-EDS分析

- (A) 試験片表面近傍の**結晶酸化物**
⇒Cr, Fe, Ni, Zn, O
- (B) 酸化皮膜の母材層側の**連続層**
⇒主にCr, O



母材界面でCr組成割合が高い層が観察され、非連続なクロミア結晶粒ではなく、連続層として観察された。

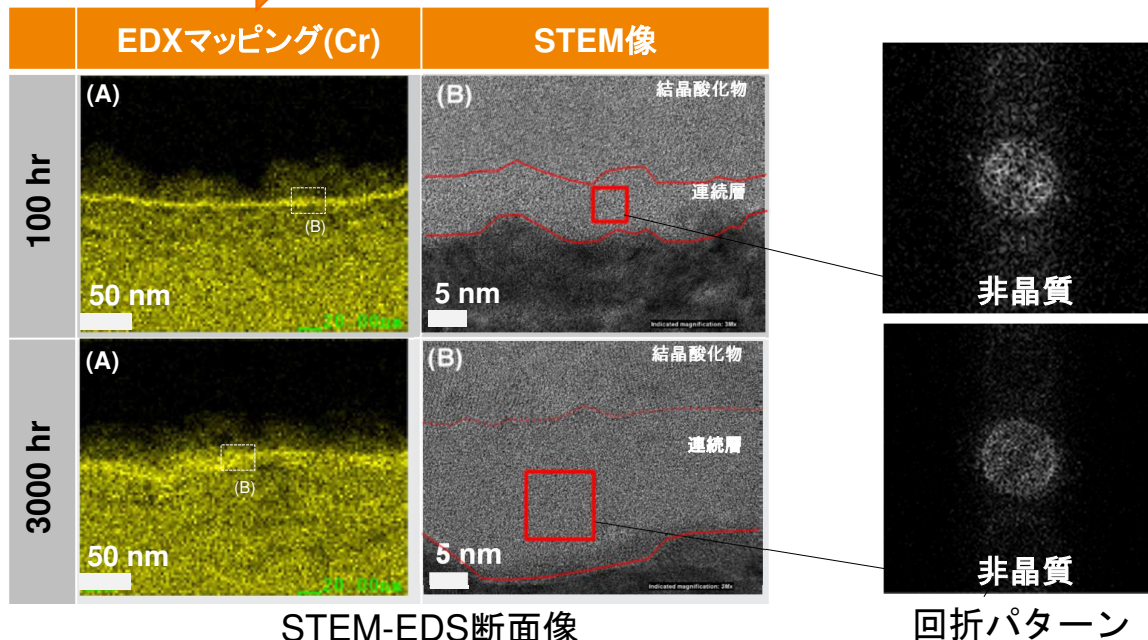


STEM-EDS断面分析

STEM 電子線回折分析

- 連続層は短時間の腐食試験(100hr)で形成が観察された。
- 連続層ではハローパターンが観察された。

連続層は非晶質層であると考えられる。



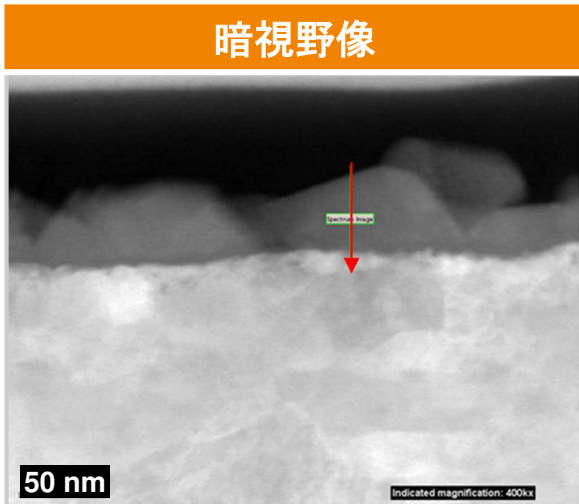
STEM-EDS断面像

回折パターン

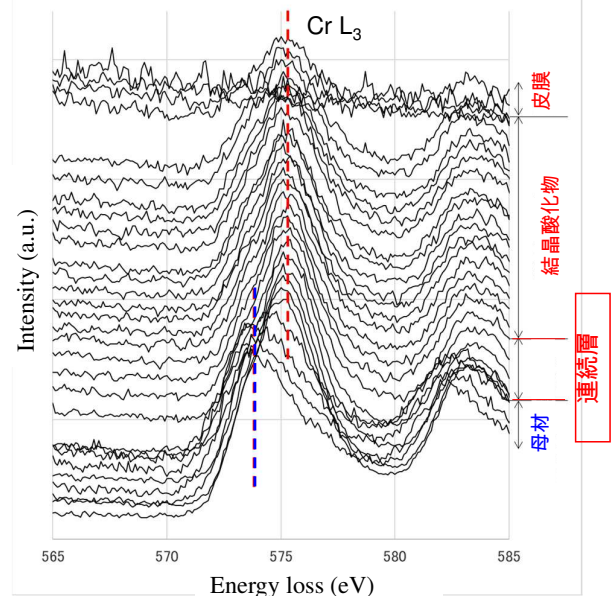
STEM-EELS分析

- 連続層では、 CrL_3 のスペクトルの高エネルギー側へのシフトが観察され、結晶酸化物と同等であった。

➡ 連続層中のCrの価数は Cr^{3+} (Cr_2O_3) であると考えられる。



STEM断面観察像

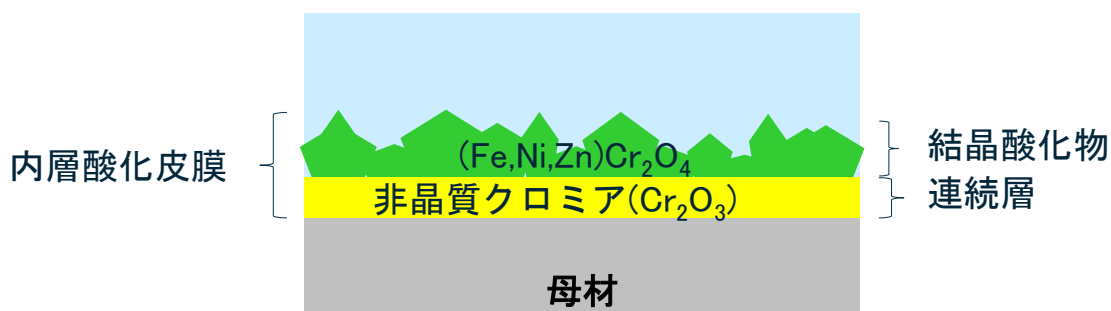


酸化皮膜のEELSスペクトル

5. 考察 (1/3)

酸化皮膜の微小構造

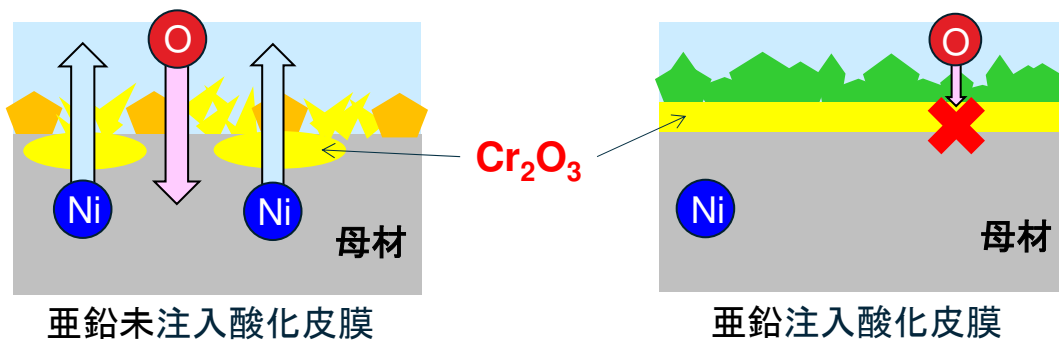
- 亜鉛注入後の内層酸化皮膜は、2層構造が観察された。
 - 結晶酸化物: $(\text{Fe,Ni,Zn})\text{Cr}_2\text{O}_4$
 - ➡ 結晶粒界に沿って母材へ酸素が拡散する。
 - 連続層: 非晶質クロミア (Cr_2O_3)
 - ➡ 結晶粒界がなく、母材への酸素の拡散が抑制される。



酸化皮膜概念図

酸化皮膜の耐食性

- 亜鉛未注入条件
 - 合金表面全体にクロミア粒が形成されるまで、粒界を介した酸素の拡散により腐食が進行する。
- 亜鉛注入条件
 - 短時間で緻密な非晶質クロミア層が形成され、酸素の内方拡散の障壁として機能する。
 - FeやNiなどの母材からの金属元素の溶出を抑制する。



今後の課題

- 酸化皮膜の形成メカニズム
 - 本試験により、連続したクロミア層が短時間で形成されることが分かった。そのためには、結晶酸化物を介した母材への十分な酸素の拡散があったことが推定され、形成メカニズムを検討する必要がある。
 - 酸化物層の電気化学的測定に関する報告では、亜鉛注入により形成されたCrリッチ酸化物はp型半導体を示すとされている*。
 - 亜鉛注入による腐食抑制のメカニズムを詳細に評価するため、今後の試験では、非晶質クロミアに焦点を当てた電気化学的手法による試験を検討中である。

* H. wei, et.al., frontiers in Materials, vol.9 832911, 2022

- 亜鉛注入によって形成された酸化皮膜による、腐食抑制メカニズムを酸化皮膜の微小観察によって検討した。
- PWR1次系模擬条件での亜鉛注入による腐食試験により、TT690合金試料に2層構造の内層酸化皮膜が形成された。
- 母材表面は緻密な非晶質クロミア層で一様に覆われているため、結晶酸化物の粒界に沿った酸素の内方拡散は阻害される。
- 亜鉛注入による腐食抑制には、酸素の拡散障壁として機能する非晶質クロミア層が寄与することが示唆された。

MOVE THE WORLD FORWARD