

PWR 1次冷却系の水化学が Ni基合金のSCC発生に及ぼす影響の研究

三菱重工業株式会社

日本原子力発電株式会社

垣谷 健太、佐藤 賢二、志水 雄一

杉野 亘※、中野 佑介

※ 現（一財）日本エネルギー経済研究所

目次

- 導入
- トピック 1（LiOHをKOHで代替した際の影響）
- トピック 2（溶存水素濃度の影響）
- まとめと今後の課題

- Ni基合金は蒸気発生器伝熱管や炉内計装筒（BMI）といった1次冷却系の主要部位に使用されている。
- 低合金鋼とオーステナイト系ステンレス鋼の中間程度の熱膨張係数を持つNi基合金は、これらの異材溶接部として広く使われている。

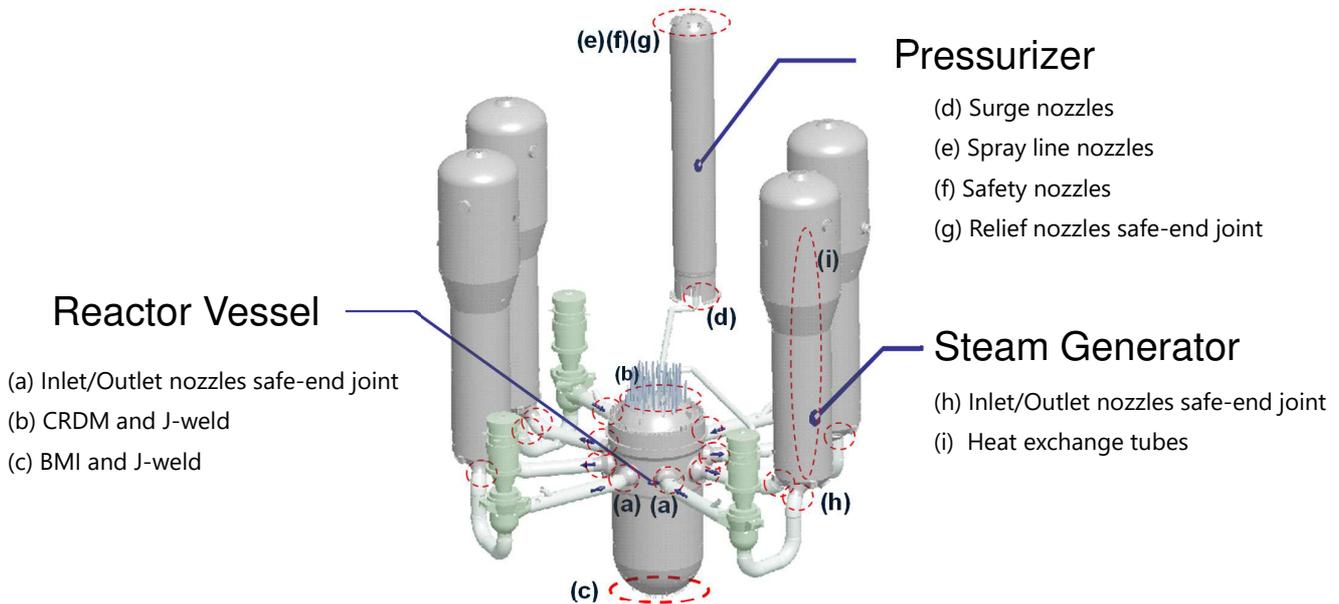
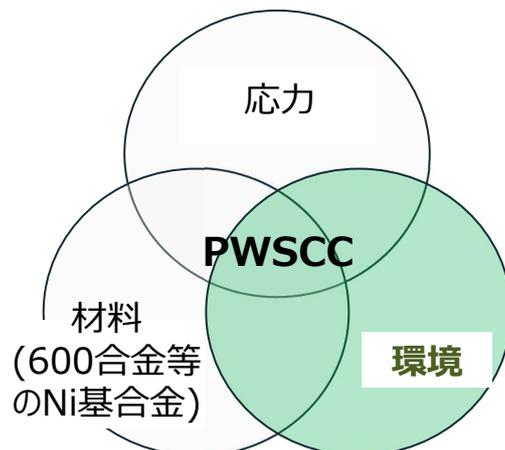


図. PWR1次冷却系におけるNi基合金

PWSCC (Primary Water Stress Corrosion Cracking)

- 1次冷却系におけるNi基合金の応力腐食割れはPWSCCと呼ばれる。PWSCCによる損傷事例が国内外で経験されており、主要な劣化事象と認識されている。
- PWSCCは、材料・環境・応力が重畳して起こる事象で、材料・環境・応力の各面から対策が講じられてきた。
- 今回、PWSCCの環境因子としての水化学の研究トピックを紹介する。

粒界割れ^[1]



今回のテーマ:

PWSCCの環境因子としての水化学の研究

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

- 炉心反応度制御のための中性子吸収剤として、Bを H_3BO_3 の形で添加。
- pH調整剤としてLiOHを添加。 $^{10}B(n,\alpha)^7Li$ によってLiが生じることが考慮され、LiOHがpH調整剤として選定された経緯。
- 水の放射線分解に伴う電位上昇を防ぐため、溶存水素（DH）を添加。

表. PWR1次冷却水の仕様例^[1]

項目	値の例
温度	約290℃～約325℃
圧力	15.5 MPa
溶存酸素濃度	≤ 5 ppb
ほう酸 (H_3BO_3)	0～1800 ppm as B
水酸化リチウム (LiOH)	0.2 ～ 3.5 ppm as Li
溶存水素 (DH)	約30 ml/kg- H_2O

トピック1 (ほう酸) と トピック2 (水酸化リチウム, 溶存水素) が示されています。

発表目的および位置づけ

- PWSCCは、発生過程と進展過程に大別される。日本ではき裂が生じた状態での運転が認められていないことから、これまで国内では、PWSCCの発生を抑制することが重視されてきた経緯がある。
- 今回、特に、**PWSCC発生に対する1次冷却系の水化学の影響**を紹介することを目的とする。
- 実機でのPWSCC発生は、10年超等の長期間を要することもある現象である。今回発表では、PWSCC発生に対する水化学の影響を合理的な期間でスクリーニングするため、材料や応力や温度について、加速条件（PWSCCが発生しやすい条件）としている。

- 導入
- **トピック 1 (LiOHをKOHで代替した際の影響)**
- **トピック 2 (溶存水素濃度の影響)**
- まとめと今後の課題

各トピックに関連する既発表資料

トピック 1

- The Proceedings of the International Conference on Nuclear Engineering (ICONE) 30 (2023) No.1017.
- Mechanical Engineering Journal 11 (2024) No.23-00317.
- 日本原子力学会2024年秋の大会 (2024) 発表番号1M05.

トピック 2

- Corrosion 78 (2022) 885-893.
- Journal of Nuclear Science and Technology 61 (2024) 397-402.

- 現在 1次冷却水に **^7Li の同位体を濃縮したLiOH**を添加。
- 生産国の限られる同位体濃縮Liの供給リスクがあり^[1]、**LiOHの代替剤の検討**が求められている。
- ロシア型加圧水型原子炉 (**VVER**) では長年の**KOH使用実績**があり、西欧型PWRへの適用性が期待されている。
- PWRの1次冷却水へKOHを添加した実績はなく、**事前の検証が必要**。

[1] U.S. Government Accountability Office
GAO-13-716, "Managing Critical Isotopes: Stewardship of Lithium-7 is Needed to Ensure a Stable Supply", 2013.

- KOH適用性は広い視点での検討が必要であり、米国EPRIを中心に検討が進められている。
- VVER にはNi基合金が使用されていないのに対し、PWRでは多くの部位にNi基合金が使用されており、PWSCCは重要な課題と考えられている。
- 米国ではPWSCC進展データが充実しているが、PWSCC発生データは多くない。日本ではき裂が生じた状態での運転が認められていないことから、特に国内ではPWSCC発生データのデータ拡充が求められる。

表. KOH適用に向けた検討課題 ([1]の文献を参考に作成)

課題項目	
系統材料の健全性	PWSCC (Ni基合金) ← 特に国内では発生過程が重要
	IGSCC (ステンレス鋼)
	IASCC (ステンレス鋼)
燃料被覆管の健全性	
被ばく線量	
運転管理方法(pH管理)	

[1] K. Fruzzetti, et al., "Evaluation of Potassium Hydroxide for Reactor Coolant pH_T Control in Western PWRs", Proc. of NPC2016 (2016)

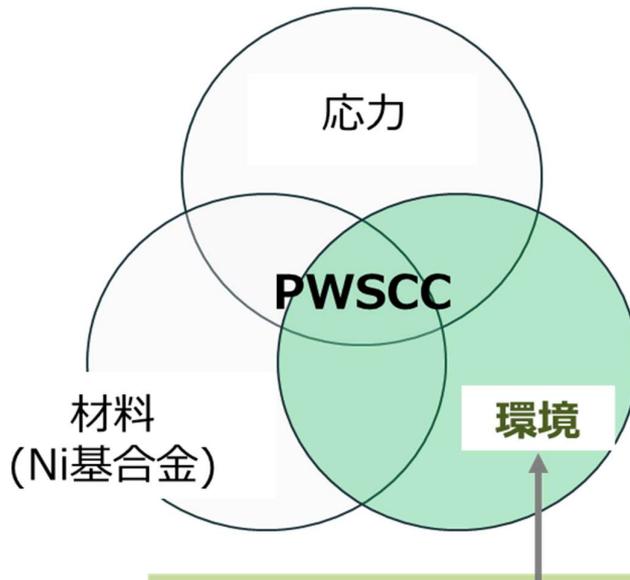
(ご参考) KOH適用に向けた検討課題

表. KOH適用に向けた課題 ([1]の文献を中心に整理)

課題	状況
系統材料の健全性	PWSCC (Ni基合金) KOHの適用実績のあるVVERにはNi基合金が用いられていない。それに対し、PWRでは多くの部位にNi基合金が使用されており、KOHの影響評価が重要課題 ⇒ 本研究の検討対象とした。
	IGSCC (ステンレス鋼) 溶存酸素濃度が高い水質（キャブピーシール部等）やアルカリ成分が濃縮し得るクレビス水質（加圧器加熱器等）での適用性は今後検証が必要。
	IASCC (ステンレス鋼) Chenら[2]が304SSについて、Sinjlawiら[3]が347SSに対して、LiOH環境とKOH環境でIASCC感受性に大差がないデータを報告している。
燃料被覆管の健全性	VVERでは主にZr-1%Nbが燃料被覆管に用いられており、その材料がKOH適用時に健全であることは知られているが、PWRで使用されるジルカロイの健全性は検証が必要とされている。なお、ジルカロイ-2の全面腐食速度がLiOH環境よりKOH環境で低くなることは1962年に発表されている[4]。
被ばく線量	炉内の反応で生じる ⁴² Kは高エネルギーのγ線を放出する核種であり、VVERでは主要な被ばく線源の1つとされている。PWRでのKOH適用に際しては、被ばくへの影響の事前評価が必要である。EPRI等による評価が現在進められていることが2023年に国際学会で発表されている[5]。
運転管理方法 (pH管理)	冷却水にはKOH由来のKと炉心の核反応で生じる ⁷ Liが混在する。混合系のpH管理法を予め策定する必要がある。解析による検討では、従来同様にイオン交換樹脂によってpH管理が可能とされている [6,7]。

[1] K. Fruzzetti, Proc. of NPC2016 (2016), [2] K. Chen, J. Nucl. Mater. (2022), [3] A.S. Sinjlawi, J. Nucl. Mater. (2023), [4] H. Coriou, J. Nucl. Mater. (1962), [5] K. Fruzzetti, Proc. of NPC2023 (2023), [6] J. Dingee, Proc. of NPC2018 (2018), [7] 村上、原子力学会2024秋の大会 (2024) .

目的：PWSCC発生に対するKOH適用の影響評価

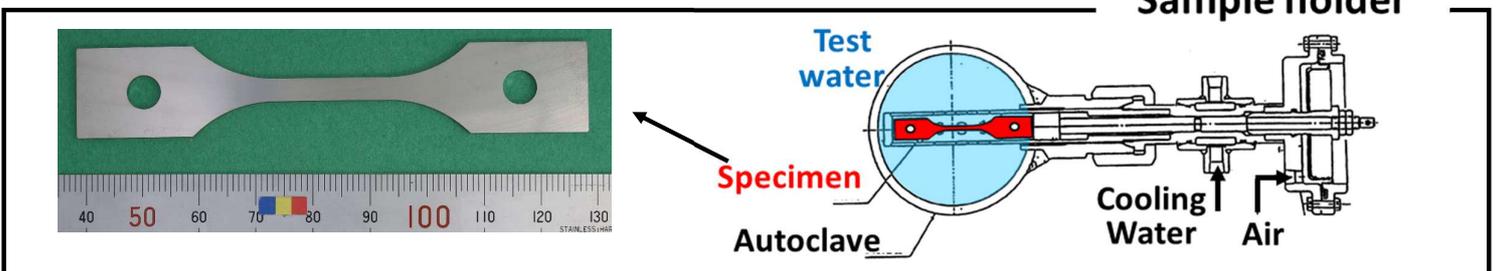
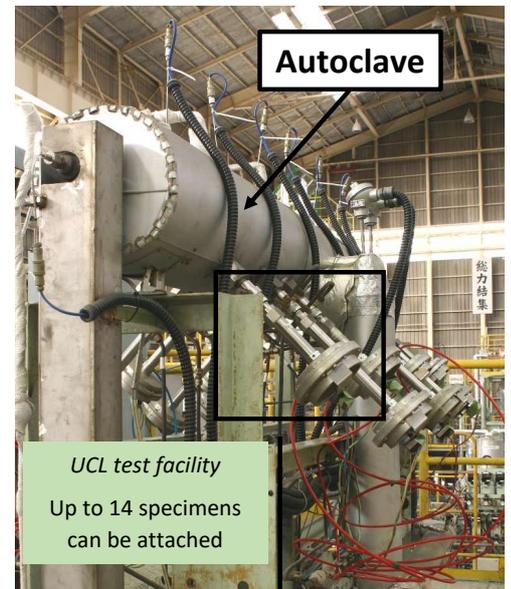


トピック1：
KOH適用の影響評価

試験方法（PWSCC発生試験）

表. 高温水中での定荷重試験の条件

条件		備考
材料	X-750合金	PWSCC感受性が高まる熱処理条件
応力	744 MPa	供試材の360℃での0.2%耐力の1.1倍 (次ページで補足)
温度	360℃	実機温度（約290～320℃）より高い 温度加速条件
水質 条件	パラメータ	詳細は後述
試験片	10個/条件	各試験片の破断時間からPWSCC発生感 受性を評価



- 試験片材料の引張試験（360℃）の結果、0.2%耐力（ $\sigma_{0.2}$ ）は677 MPa、引張強さは1066 MPaであった。
- ベースとなるDH濃度30 ml/kgの条件で1000時間程度で試験片破断が期待できる条件とするため、 $\sigma_{0.2}$ の1.1倍（744 MPa）の負荷応力条件とした。

本研究における引張試験の結果

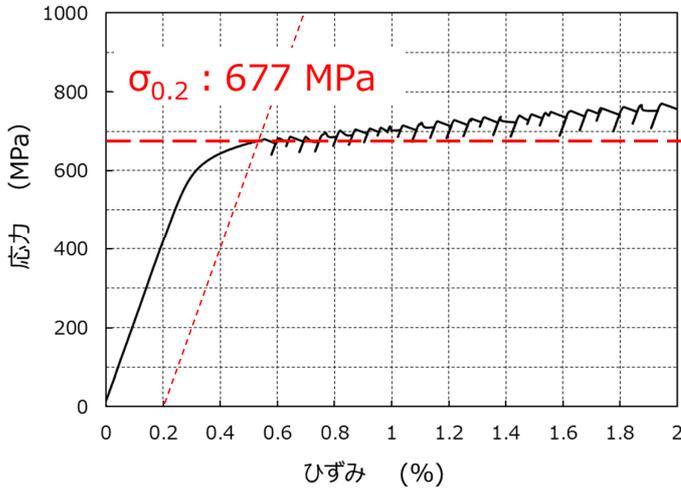


図1. 引張試験の応力-歪線図

応力条件設定時に参考にした既往データ

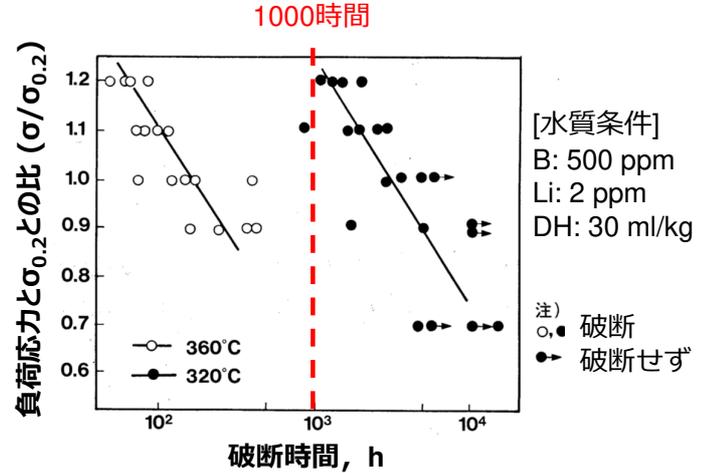


図2. X-750合金のPWSCC発生に及ぼす応力と温度の影響^[1]

試験の水質条件

No.	pH調整剤		ほう酸濃度 ppm as B	pH _{285℃} (計算値)	
	アルカリ種	モル濃度			
1	Li	Li 2 ppm相当 (K: 11 ppm)	500	7.1	サイクル 中期想定
2	K				
3	Li	Li 3.5 ppm相当 (K: 20 ppm)	1800	6.8	サイクル 初期想定
4	K				

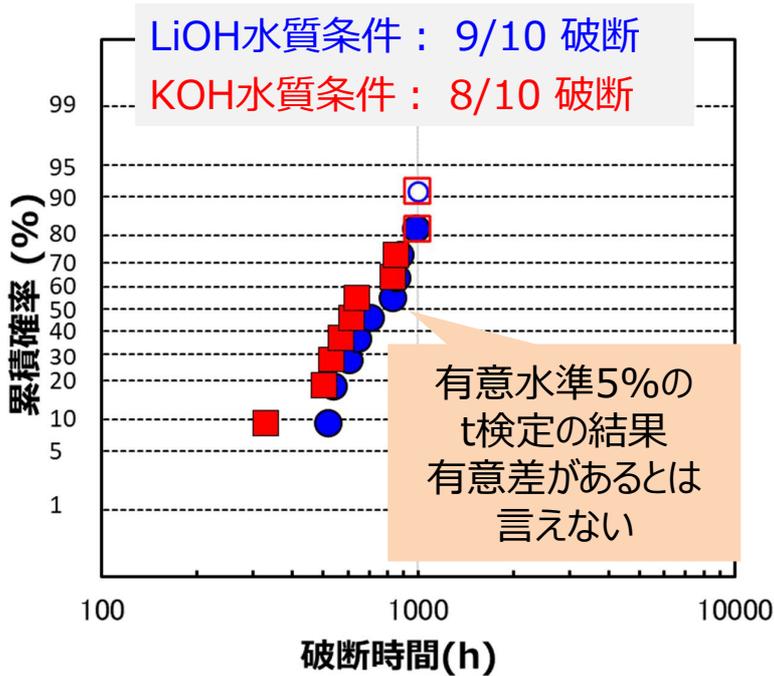
[共通条件]

温度: 360℃

溶存水素 (DH) : 30 ml/kg-H₂O

溶存酸素 (DO) : ≤ 5 ppb

試験時間 : 1000 h

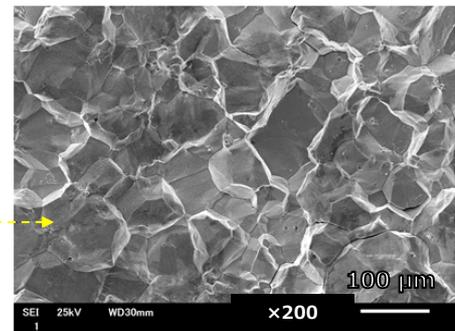
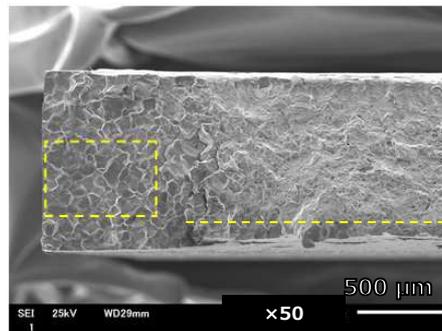


●	LiOH 水質条件	破断	
○		未破断	
■	KOH 水質条件	破断	
□		未破断	

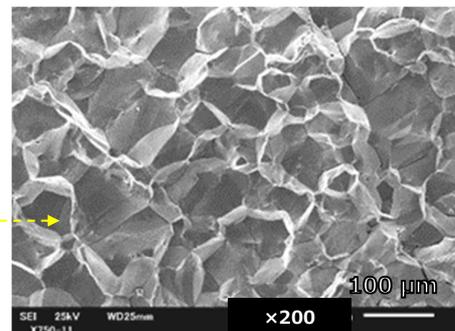
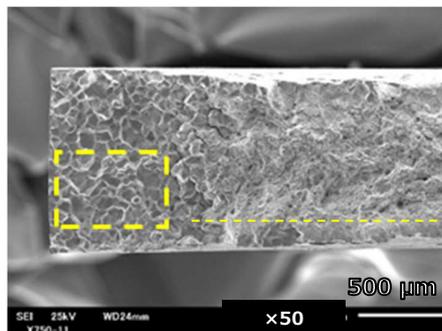
LiOHとKOHの場合でPWSCC発生感受性に差は認められないと評価

破面のSEM観察 (Li 2 ppm相当のモル濃度)

LiOH水質

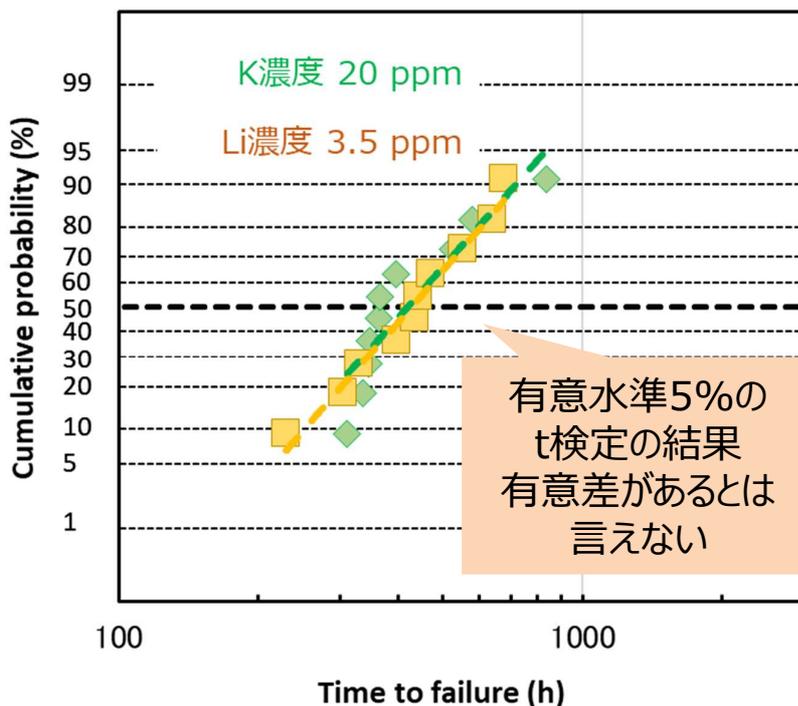


KOH水質



いずれも粒界破面であり、PWSCC (粒界型SCC) が確認された

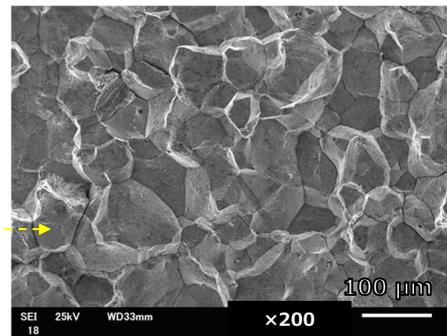
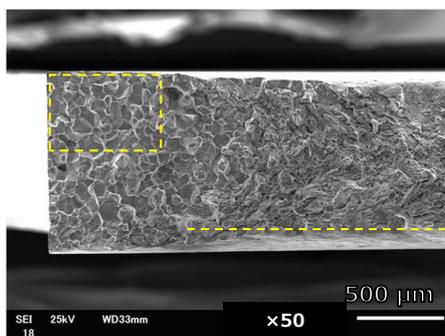
➤ いずれの水質条件でも、10個すべての試験片が破断。



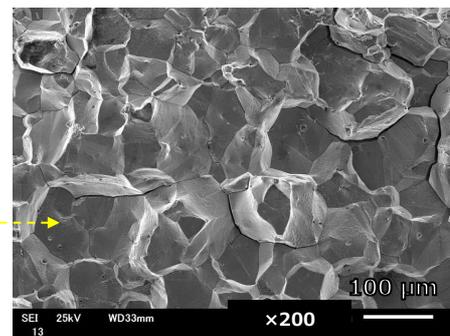
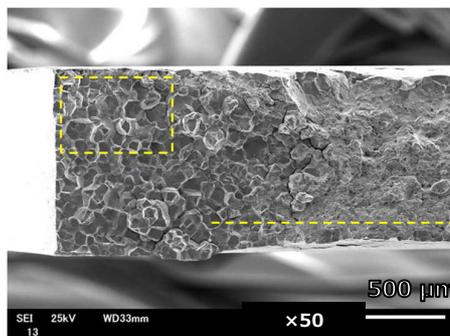
LiOHとKOHの場合でPWSCC発生感受性に差は認められないと評価

破面のSEM観察 (Li 3.5 ppm相当のモル濃度)

LiOH水質

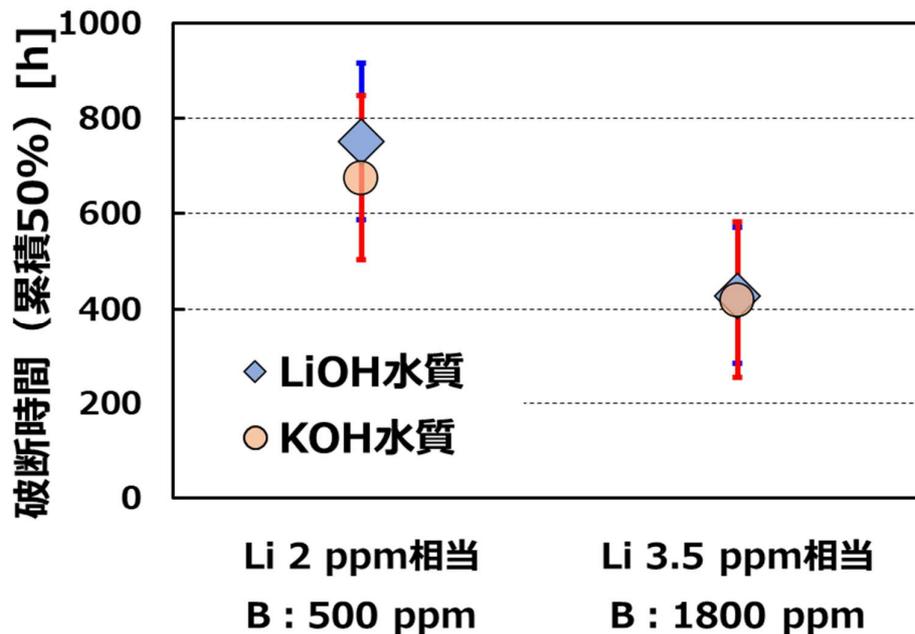


KOH水質



いずれも粒界破面であり、PWSCC (粒界型SCC) が確認された

- 本研究では、[Li: 2ppm、B: 500 ppm]の条件に比べて、[Li: 3.5 ppm、B: 1800 ppm]の破断時間が僅かに短い傾向。
- Li-B濃度の影響については、既往文献の間でも報告が異なるが、[Li: 2ppm、B: 500 ppm]と比べ[Li: 3.5 ppm、B: 1800 ppm]の場合にPWSCC感受性が僅かに高まるという報告もあり^[1,2]、本研究のデータはこれらと整合している。



[1] R.J. Jacko, et al., Proceedings of Fontevraud 2 (1990) 250-257.

[2] N. Ogawa, et al., Nuclear Engineering and Design 165 (1996) 171-180.

トピック 1 のまとめ

目的

- PWR1次冷却水のLiOHをKOHで代替した際のPWSCC発生感受性の評価

方法

- Ni基X-750合金を試験片とした高温水中での定荷重試験
- Li 2 ppm相当（サイクル中期想定）とLi 3.5 ppm相当（サイクル初期想定）のモル濃度条件でLiOHをKOHを比較

結果

- KOHを含む水質環境でも、粒界型SCCの挙動に差がないことを明らかにした
- KOHを含む水質環境でも、PWSCC発生感受性に変化は認められないことを明らかにした

- 導入
- トピック 1 (LiOHをKOHで代替した際の影響)
- トピック 2 (溶存水素濃度の影響)
- まとめと今後の課題

各トピックに関連する既発表資料

トピック 1

- The Proceedings of the International Conference on Nuclear Engineering (ICONE) 30 (2023) No.1017.
- Mechanical Engineering Journal 11 (2024) No.23-00317.
- 日本原子力学会2024年秋の大会 (2024) 発表番号1M05.

トピック 2

- Corrosion 78 (2022) 885-893.
- Journal of Nuclear Science and Technology 61 (2024) 397-402.

背景：1次冷却水の溶存水素（DH）とその濃度

- 水の放射線分解で生じる酸化性化学種により腐食電位が上昇することを防ぐため、DHが添加されている。
- 放射線分解による水素発生量に関する1956年の報告（図1）をもとに、DH濃度の下限は15 ml/kgとされ、通常30 ml/kg程度で維持されている。
- 図1のデータは低温（60℃）での試験結果で、DHの必要濃度を過大評価していると考えられている。例えば2004年の照射環境中の試験では、DH濃度は5 mL/kg程度で十分との報告がある。

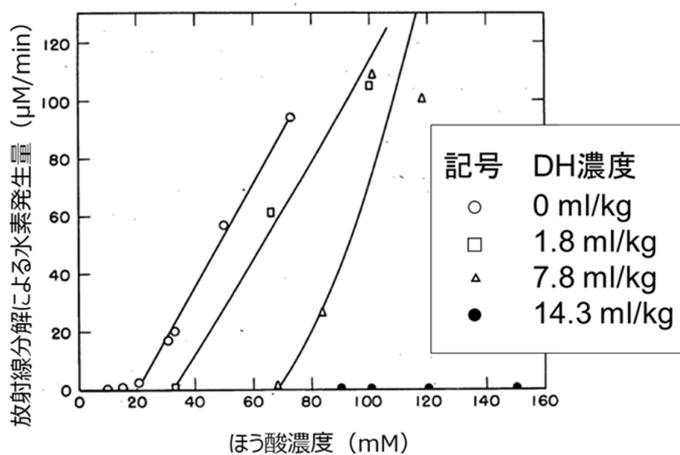


図1. 水の放射線分解に及ぼすDH濃度の影響に関する1950年代のデータ [1]

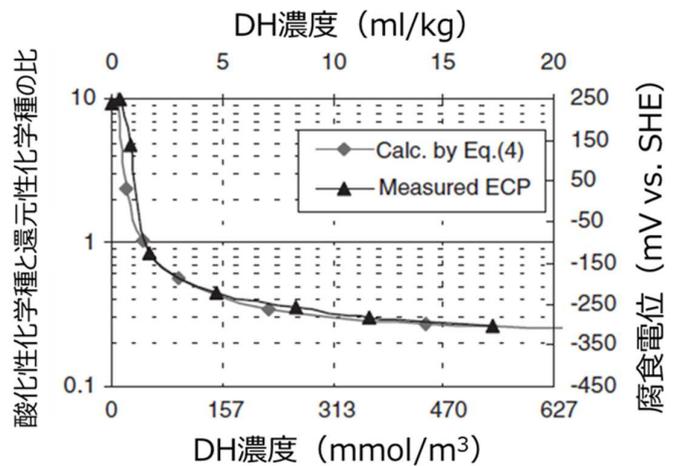
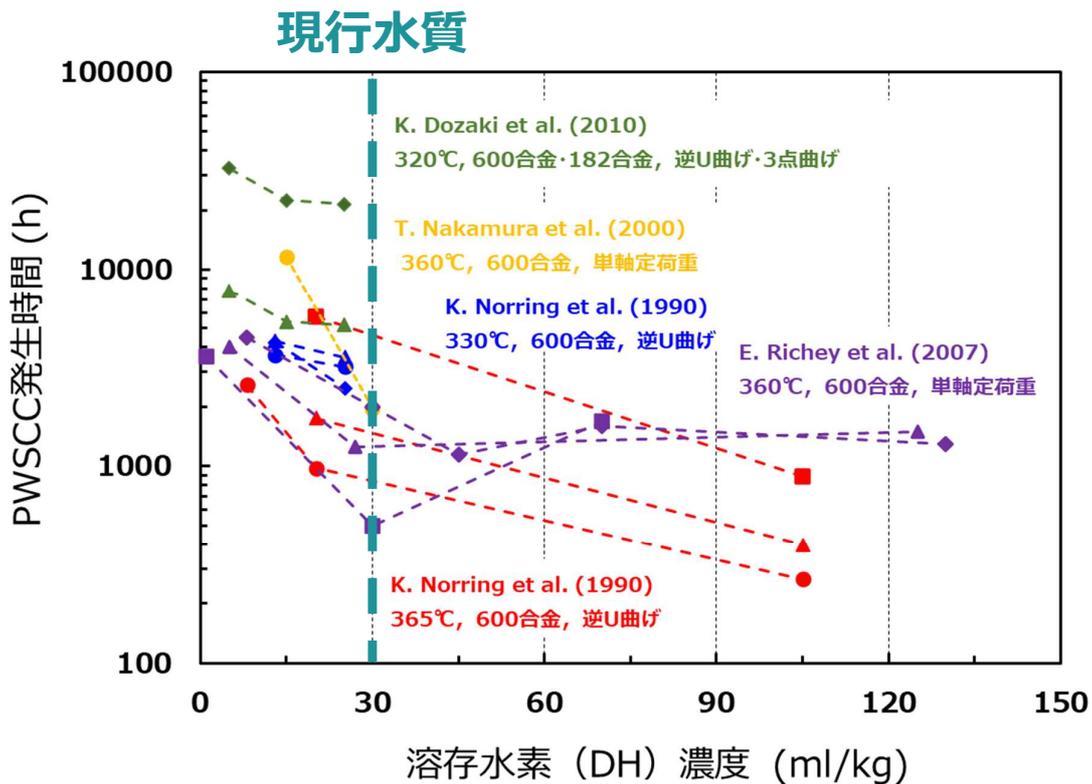


図2. Studsvik R2 reactorのINCA loopでステンレス鋼の腐食電位に対するDH濃度の影響を評価した瀧口らの結果 [2]

[1] E.J. Hart, Proc. Int. Conf. Peaceful Uses Atomic Energy (1956).

[2] H. Takiguchi, Journal of Nuclear Science and Technology 41(2004) 601-609.

溶存水素（DH）濃度低下がPWSCC発生を抑制することが知られている



トピック2の目的と試験条件

- LiOH環境同様にKOH環境で DH濃度低減がPWSCC発生を抑制することの検証を目的とした。
- トピック1で紹介した定荷重試験に続けて、KOH添加条件でDH濃度をパラメータに試験した。

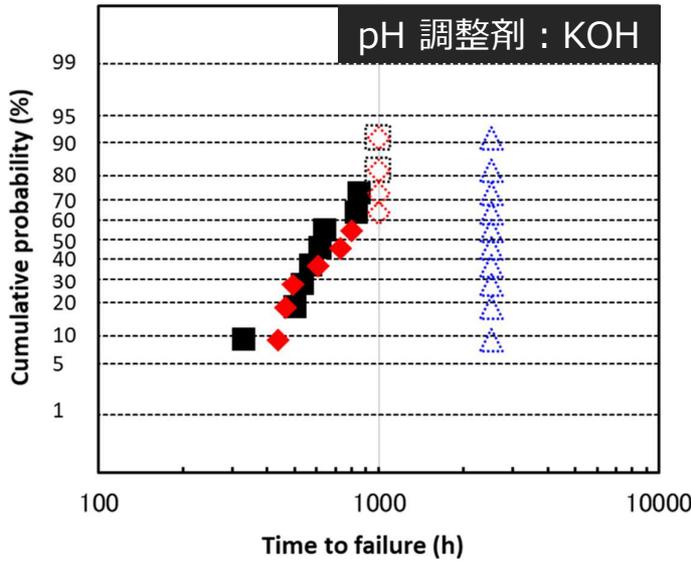
Run No.	pH調整剤		溶存水素 (DH) 濃度 (ml/kg)	試験時間 (h)
	アルカリ種	モル濃度		
1	Li	Li 2 ppm相当 (K: 11 ppm)	30	1000
2	K		30	1000
3	K		45	1000
4	K		5	2510

トピック1 (Li vs. K) covers runs 1 and 2.

トピック2 (DH濃度) covers runs 3 and 4.

[共通条件] 温度: 360°C、溶存酸素濃度 ≤ 5 ppb、ほう酸濃度: 500 ppm as B

- DH: 30 ml/kgでは8本、DH: 45 ml/kgでは6本が破断し、破断時間に顕著な差はない。
- DH: 5 ml/kgでは、2510時間の試験期間内に試験片の破断が認められなかった。



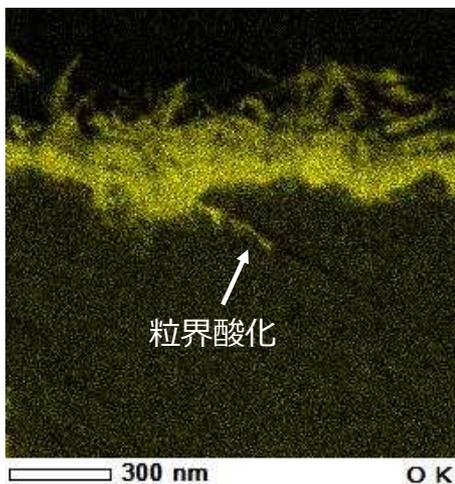
■	Run 2	破断
□	DH: 30	破断無 (試験終了)
◆	Run 3	破断
◇	DH: 45	破断無 (試験終了)
△	Run 4	破断無 (試験終了)
	DH: 5	破断無 (試験終了)

- DH濃度5 ml/kgの水質でPWSCC発生感受性が大幅に抑制されたと評価
- KOH水質でのPWSCC発生時間のDH濃度依存性はLiOH水質での既往知見と同様

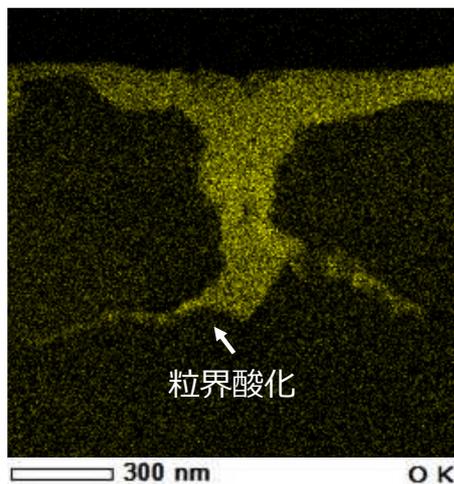
DH濃度低下がPWSCC発生を抑制する機構の考察

- DH濃度が異なる試験水 (LiOH水質) に浸漬した600合金製の試験片の断面を観察した。
- DH濃度5 ml/kgでは、粒界酸化 (PWSCC発生の前駆現象^[1]) が比較的短い。事前に各試料50か所以上の粒界をFE-SEMの反射電子像で観察した結果からも同様の傾向が確認されている。
- 5 ml/kgが相対的に酸化性であることを考慮すると、合金表面に保護的な皮膜が形成し、粒界酸化に対するバリアとして機能したと推測される。

DH: 5 ml/kg



DH: 15 ml/kg



DH: 30 ml/kg

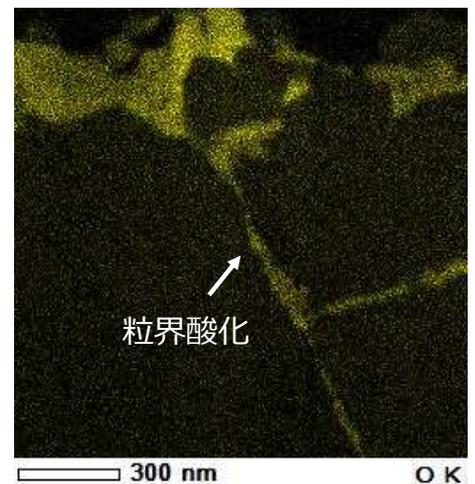


図. DH濃度が異なる試験水に浸漬した600合金製試験片断面の酸素分布 (STEM-EDS像)

- DH濃度5, 30 ml/kgの二試料について、逆U曲げ試験片を作用電極とし、皮膜の電気化学的特性を調べた。
- 電気化学インピーダンス分光法によって、皮膜の電気抵抗を評価。
- モット・ショットキー測定によって、酸化皮膜の欠陥密度を評価。

共通条件

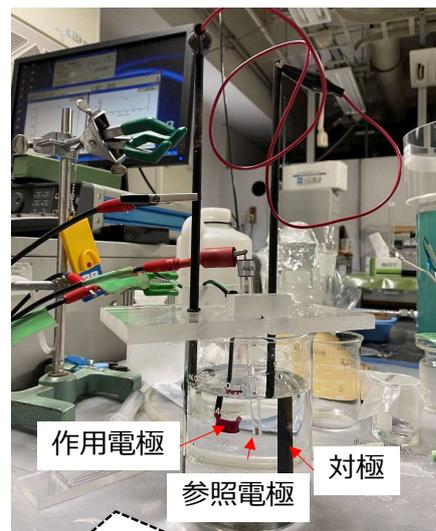
作用電極：供試後のRUB試験片の頂部
 対極：カーボン電極
 参照電極：Ag/AgCl
 測定溶液：0.1 M Na₂SO₄水溶液（室温，非脱気）

電気化学インピーダンス分光法

電位：OCP（開回路電位）
 電圧振幅：10 mV
 周波数：100 kHz ~ 0.01 Hz

モット・ショットキー測定

電圧振幅：10 mV
 周波数：1 kHz
 印加電圧：1 V ~ -0.8 V（vs. Ag/AgCl）



インピーダンス測定の結果

- ナイキスト線図（図1）に対して図2の等価回路を仮定してカーブフィット解析した。
- DH濃度5 ml/kgの内層皮膜の電気抵抗（R₂）は、DH濃度30 ml/kgの場合よりも約10倍高かった（表1）。

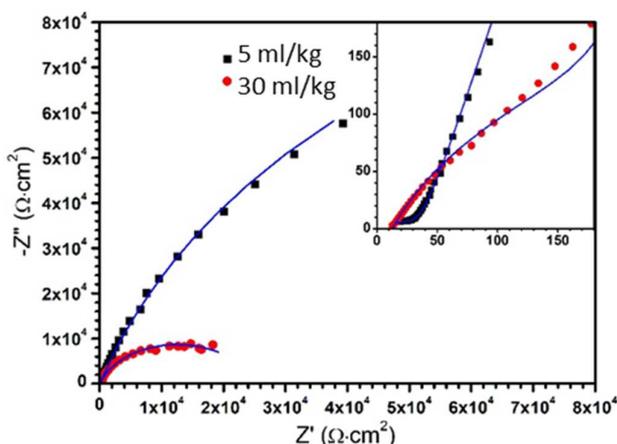


図1. ナイキスト線図（測定データ）

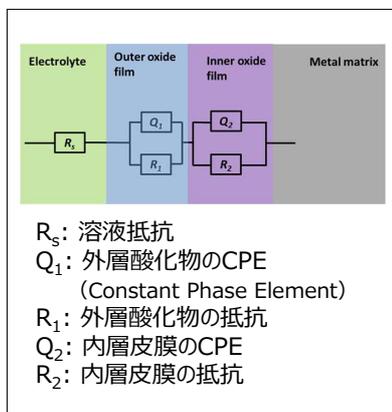


図2. 解析時に仮定した等価回路

表1. カーブフィット解析の結果

DH濃度	5 ml/kg	30 ml/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

DH濃度5 ml/kgの方が内層皮膜の電気抵抗率が高い

モット・ショットキー測定の結果

- N型とP型半導体に対する印加電圧とキャパシタンスの関係式は右の通り。モット・ショットキープロットの傾きから欠陥（ドナー、アクセプター）の密度を評価できる^[1]。
- カチオン欠陥及びインターステシヤルのアニオンはアクセプターであり、逆にインターステシヤルのカチオンや酸素欠陥はドナーである。
- 図1のモット・ショットキープロットの傾きから欠陥密度を評価した結果が表1である。

印加電圧とキャパシタンスの関係式

N型

$$C^{-2} = \frac{2}{\epsilon\epsilon_0 e N_d} \left(E - E_{FB} - \frac{kT}{e} \right)$$

正の傾き

P型

$$C^{-2} = \frac{-2}{\epsilon\epsilon_0 e N_a} \left(E - E_{FB} - \frac{kT}{e} \right)$$

負の傾き

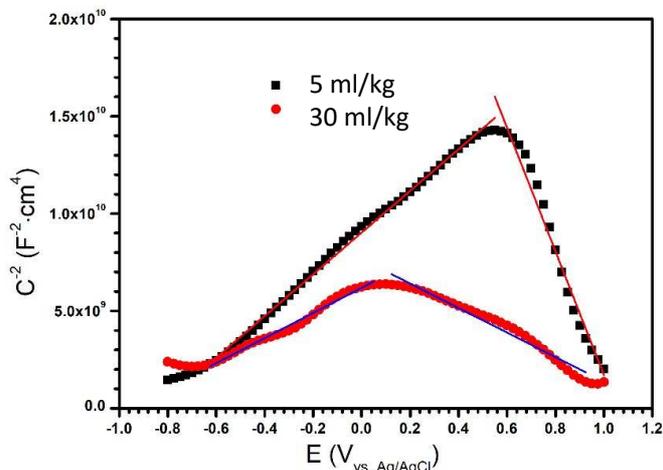


図1. モット・ショットキープロット（測定結果）

表1. 欠陥密度の評価結果

DH濃度	N-type	P-type
	N_d (cm ⁻³)	N_a (cm ⁻³)
5 ml/kg	2.3×10^{21}	7.8×10^{20}
30 ml/kg	3.8×10^{21}	3.9×10^{21}

5 ml/kgは、いずれの欠陥密度も低い

DH濃度5 ml/kgの皮膜の方が相対的に欠陥密度が低い

トピック2のまとめ



目的

- ① KOH環境におけるPWSCC発生感受性のDH濃度依存性
- ② DH濃度低下がPWSCC発生を抑制する機構

方法

- ① Ni基X-750合金を試験片とした高温水中での定荷重試験
- ② 浸漬後の試験片に形成した酸化皮膜の分析

結果

- ① KOH水質でのPWSCC発生時間のDH濃度依存性はLiOH水質での既往知見と同様
- ② DH濃度の低い水質でバリア性の高い酸化皮膜が形成することが示唆された

- 導入
- トピック 1（LiOHをKOHで代替した際の影響）
- トピック 2（溶存水素濃度の影響）
- **まとめと今後の課題**

まとめと今後の課題

まとめ

- PWSCC発生に対する水化学の影響として、KOH適用および溶存水素（DH）濃度変更に関する研究例を紹介した。
- 試験条件の範囲では、KOHを含む水質環境でも、PWSCC発生感受性に変化は認められないことを明らかにした。また、KOH水質でのPWSCC発生時間のDH濃度依存性はLiOH水質での既往知見と同様であることを確認した（DH濃度低減がPWSCC発生を抑制）。

今後の課題

- 特にKOH影響については、実機事象に対して大幅に加速条件（X-750合金非整合熱処理材、360℃など）でのスクリーニングの位置づけである。今後、よりマイルドな条件（600合金の使用等）も含めたデータ拡充が課題である。
- 水化学変更はPWSCC以外の観点でも考慮が必要である。KOH適用に関しては、EPRIが先行して多面的な評価を進めており（実機トライアル計画含む[1]）、この動向もウォッチしながら、総合的に適用性を評価することが求められる。

[1] K. Nigmatullina, et al., "Potassium Hydroxide for Western-Design PWRs: Plans for a Three-Cycle Monitored Campaign at TVA Sequoyah", Proc. of NPC2023 (2023)

