



実験と数値計算による高温水中ステンレス 鋼すき間内導電率と電位の関係の研究

国立研究開発法人 日本原子力研究開発機構
原子力基礎工学研究センター 相馬康孝

日本原子力学会「水化学部会」

第49回定例研究会 大阪

2024.11.28

未来へげんき
To the Future / JAEA

本日の内容

- ◆研究の背景：なぜ「すき間」、「導電率」か
- ◆実験結果について
- ◆数値計算について（簡易的に説明）
- ◆おわりに

研究背景

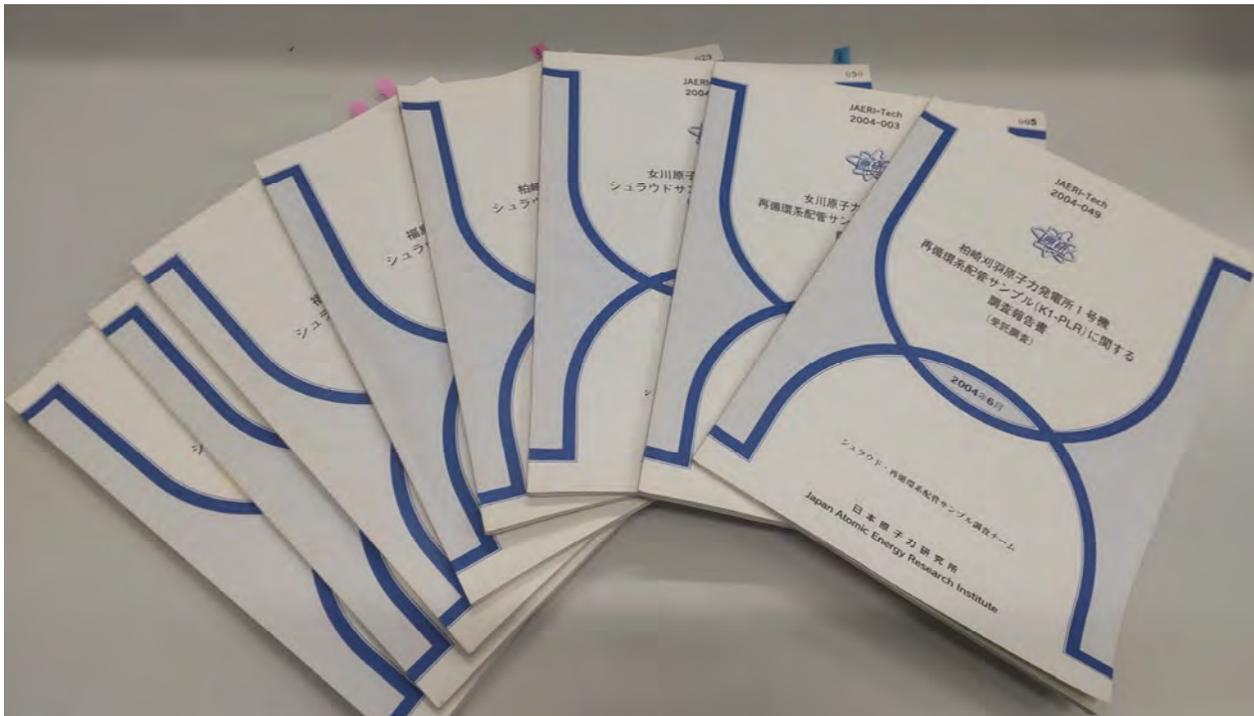
- 研究背景はステンレス鋼の応力腐食割れ（SCC）のメカニズム関連の研究。
- 弊所（JAEA、原子力基礎工学研究センター）は沸騰水型軽水炉（BWR）環境用の水循環装置のみ保有。
- 講演者はBWR環境における応力腐食割れ（SCC）挙動に及ぼす環境因子に着目した研究を2011年頃から開始。
- すき間（クレビス）も環境因子の一つとして認識。
- 実機調査事例がSCCとすき間効果を認識した第一歩。

シュラウド内面

シュラウド外面

再循環系配管

1. 柏崎刈羽原子力発電所3号機シュラウドサンプル (K3-H7a)
2. 福島第一原子力発電所4号機シュラウドサンプル (1F4-H4)
3. 福島第二原子力発電所3号機シュラウドサンプル (2F3-H6a)
4. 柏崎刈羽原子力発電所1号機シュラウドサンプル (K1-H4)
5. 女川原子力発電所1号機シュラウドサンプル (O1-H2)
6. 福島第二原子力発電所2号機シュラウドサンプル (2F2-H3)
7. 柏崎刈羽原子力発電所1号機再循環系配管サンプル (K1-PLR)
8. 女川原子力発電所1号機再循環系配管サンプル (O1-PLR)



1. JAERI-Tech 2004-002
2. JAERI-Tech 2004-004
3. JAERI-Tech 2004-011
4. JAERI-Tech 2004-012
5. JAERI-Tech 2004-015
6. JAERI-Tech 2004-049
7. JAERI-Tech 2004-003

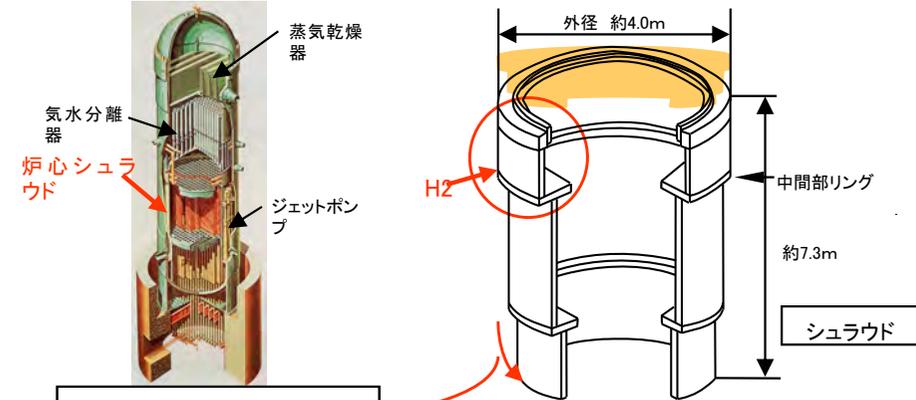
「JOPSS」により入手可能

東北電力(株)女川原子力発電所1号機のシュラウドひび割れ部(O1-H2)に関する調査の概要(1/4)

平成15年2月5日
日本原子力研究所

1. 目的

ひび割れ(以下、き裂)が検出されたシュラウド中間部リング外表面から採取したサンプルの各種検査を実施し、き裂発生の原因究明に資する。



2. 調査内容

- | | |
|----------|---|
| (1) 外観観察 | → 目視観察及び写真撮影(表面状態・き裂部の調査) |
| (2) 金相観察 | → 金属組織の光学顕微鏡観察(き裂形態の調査) |
| (3) 破面観察 | → き裂部破面の走査型電子顕微鏡(SEM)観察(き裂形態の調査) |
| (4) 硬さ試験 | → ビッカース硬さの測定(加工及び溶接の影響の調査) |
| (5) 試料分析 | → 結晶粒界近傍のFE-TEM ¹⁾ による化学成分分析、EPMA ²⁾ 組成分析 |

1)FE-TEM: 電界放射型透過型電子顕微鏡 2)EPMA: 電子プローブマイクロアナライザー

3. 調査結果 (1) 外観観察

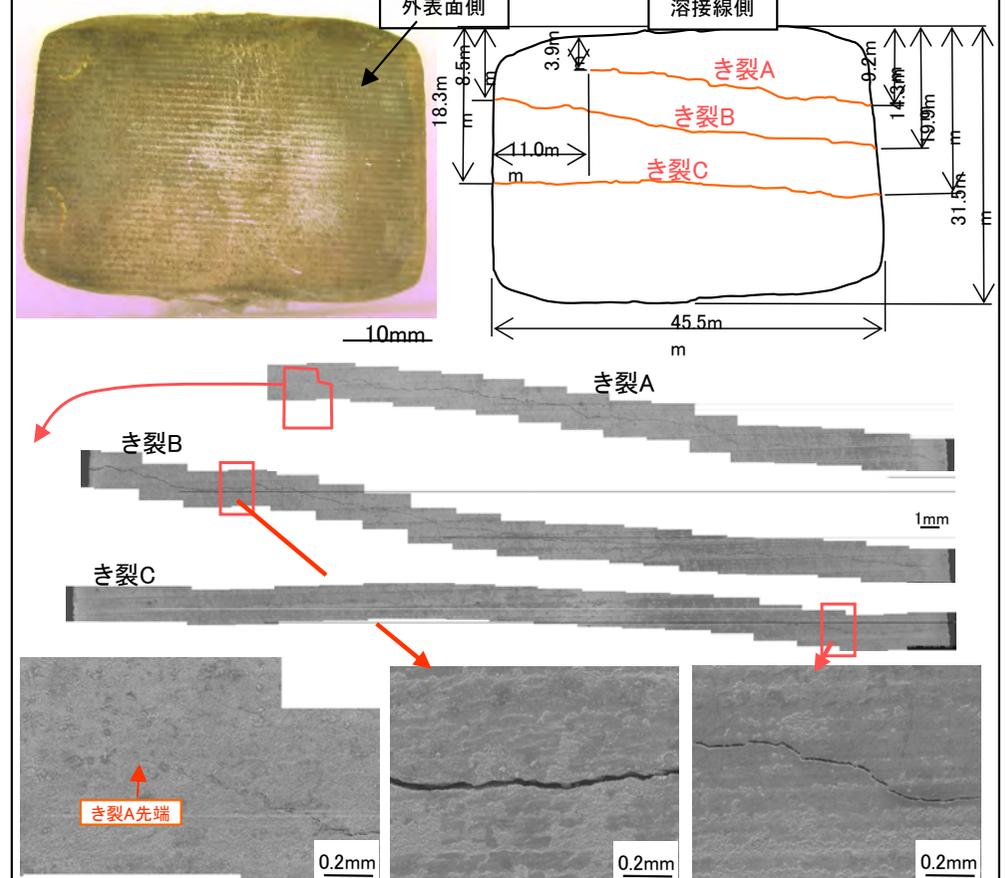
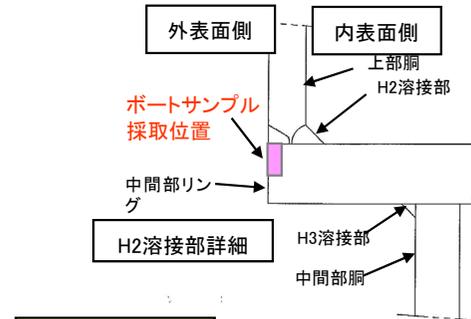
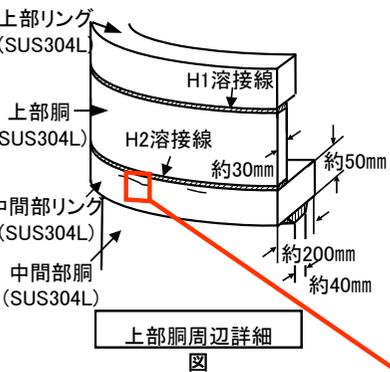


図2 調査サンプルの外観、き裂の状況

まとめ: ・サンプル表面上で溶接線側から20mm以内の領域に3本のき裂を確認した。

・サンプル表面上で機械加工による縞模様が幅約1mm間隔で確認された。未来へつなぐ To the Future / JAEA



シュラウド材料:
・JIS G 4304、SUS 304L(圧延材)
(0.010%C, 18.32%Cr, 10.05%Ni)
使用条件(原子炉定格運転時):
・温度: 約 286°C
・運転圧力: 約 6.9MPa
・炉水溶存酸素濃度: 150~250ppb
・炉水導電率: 約 15 μS/m以下
・中性子照射量: 約 1.4 × 10²³n/m²(E>1MeV)
運転開始時期:
・運転開始日: 1984年6月1日
・定格負荷相当年数(EFPY): 14.55年

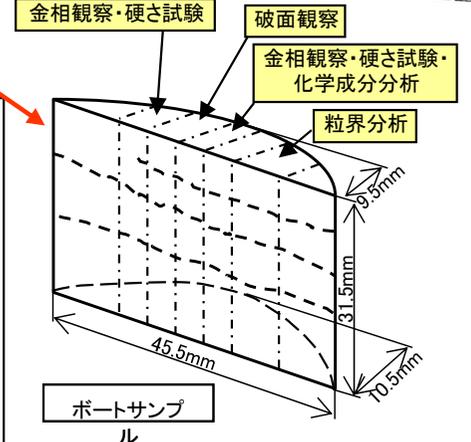


図1 調査サンプルの採取位置及びサンプル調査方法

東北電力(株)女川原子力発電所1号機のシュラウドひび割れ部(O1-H2)に関する調査の概要(2/4)

平成15年2月5日
日本原子力研究所

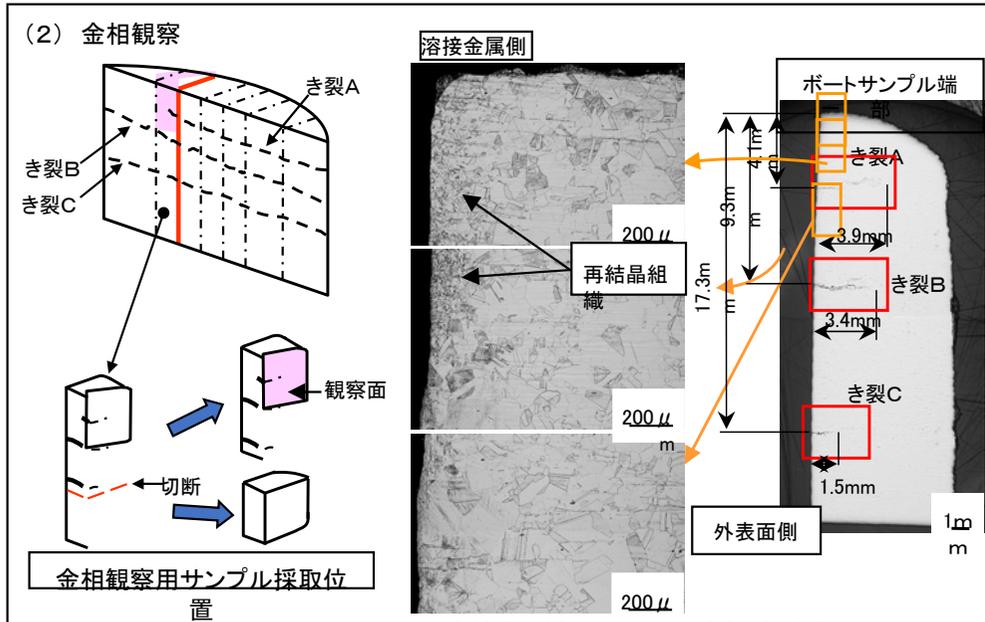


図3 溶接部近傍の金属組織観察結果

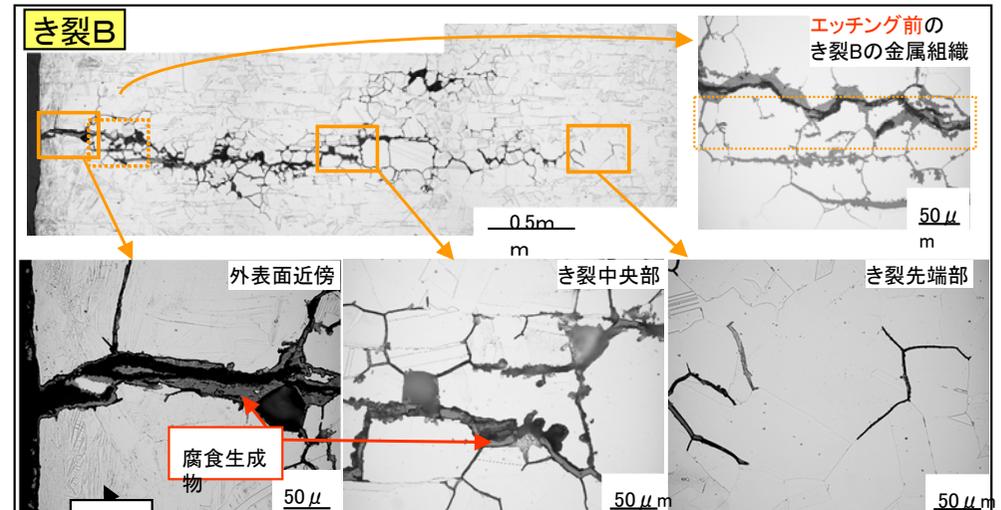


図5^m き裂Bの金属組織観察結果(エッチング後*)

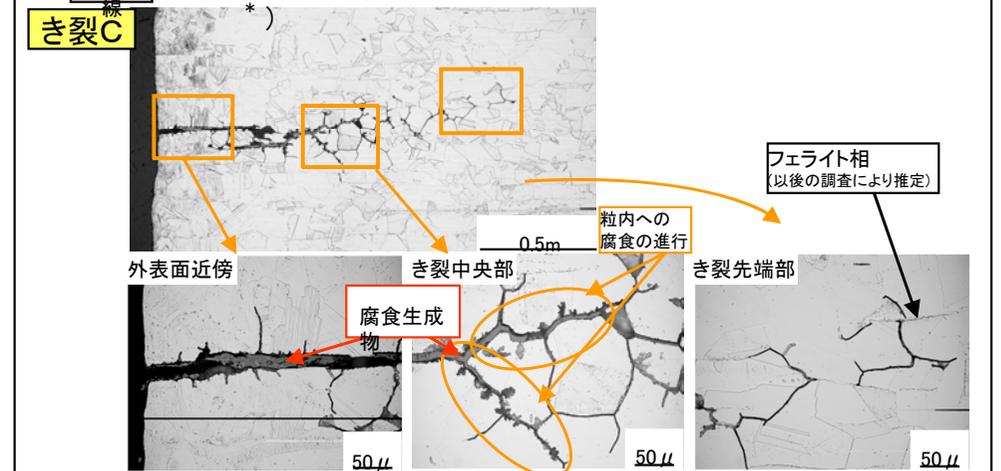


図6 き裂Cの金属組織観察結果(エッチング後*)

まとめ:

- ・溶接熱影響部では再結晶組織が観察されたが、そこではき裂が観察されなかった。
- ・サンプルの外表面から約150~250 μ mの領域において加工組織が観察された。
- ・加工組織部の最表面側に粒内割れが見られ、それ以外では粒界割れの様相を呈していた。
- ・き裂内部には腐食生成物が付着しており、一部は粒内へも腐食が進行していた。

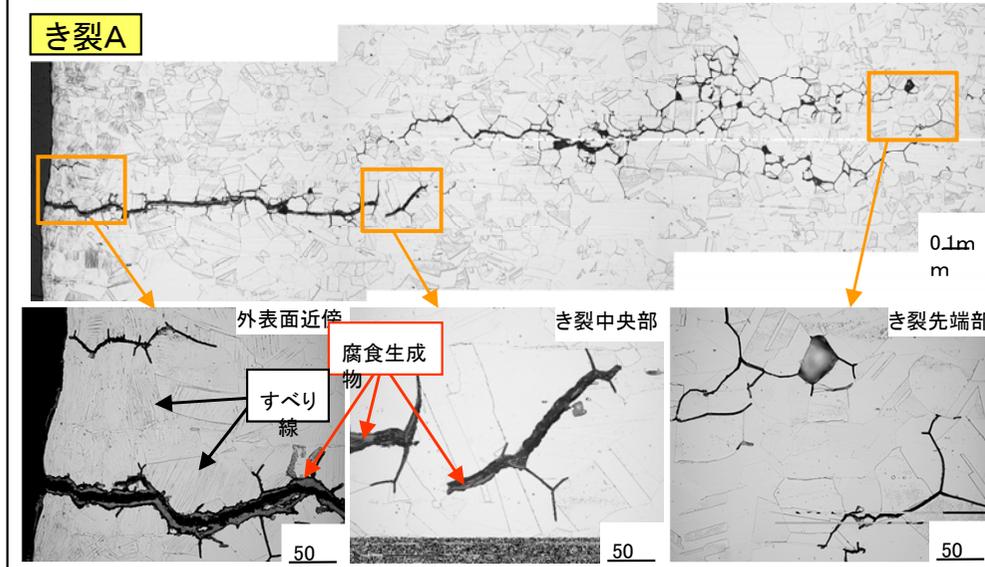
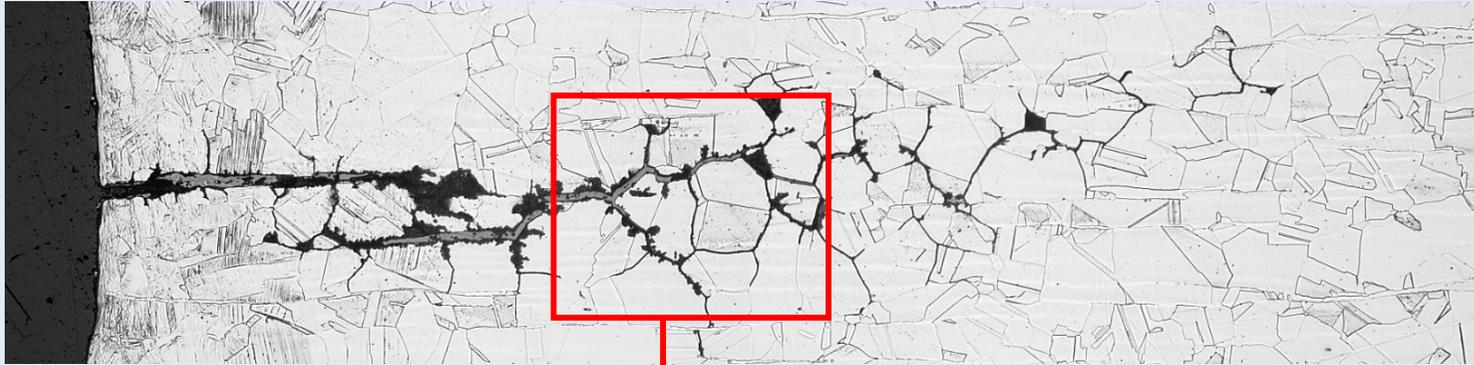
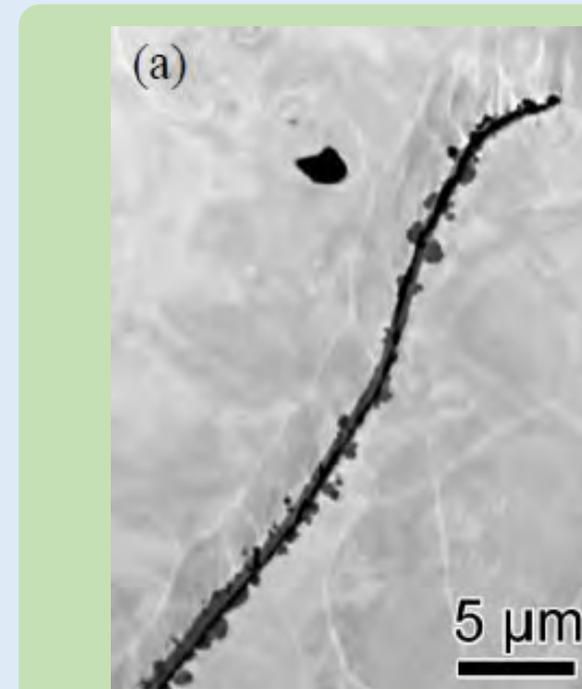
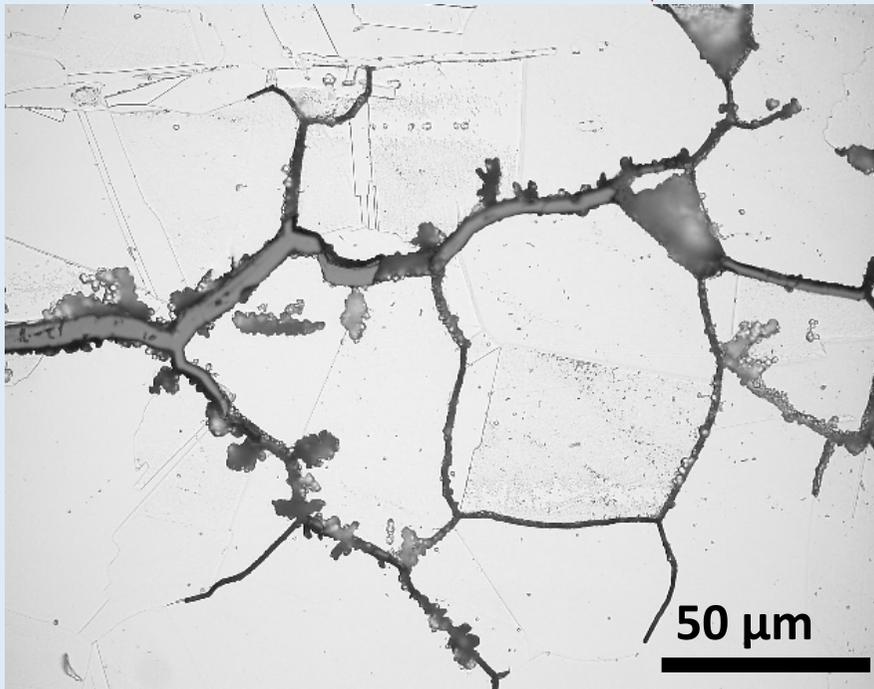


図4 き裂Aの金属組織観察結果(エッチング後*)

*: 10%シュウ酸エッチング



Core Shroud of
BWR (SUS304L)
(JAERI-Tech-2004-012)



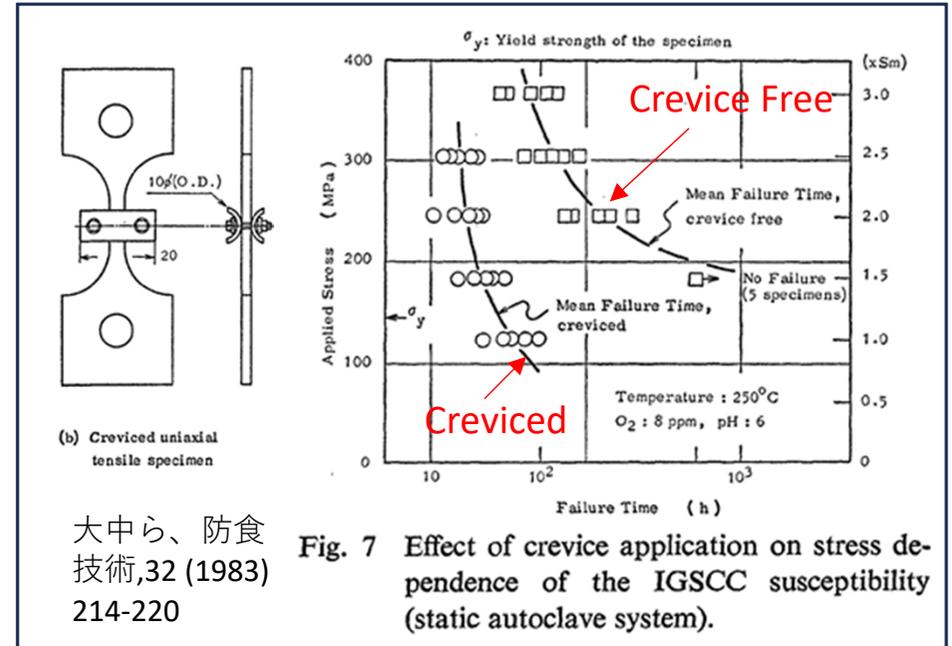
PLR-Piping
(SUS316NG)

L. Thomas et al.
13th Int. Conf. on
Env. Degrad. Mater.
Nucl. Pow. Syst.
Whistler, British
Columbia August 19
- 23, 2007

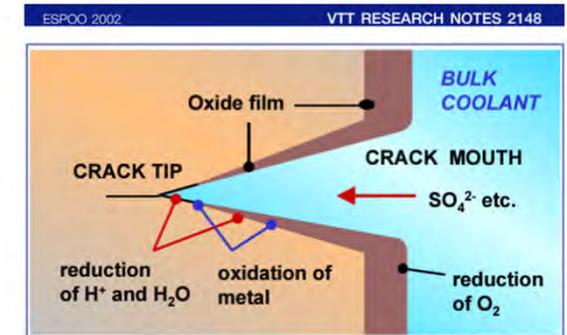
き裂内部において、バルクでは見られない局部的腐食が発生
→クレビス効果により腐食環境がバルクより厳しい可能性

クレビス環境の研究

- 高温・高純度水中であっても腐食は起きる。原因はおそらくすきま腐食 (1955)。
- クレビスはSCC発生を加速するし、いずれにせよ一度クラックが発生したらそれはクレビスである (1973)。

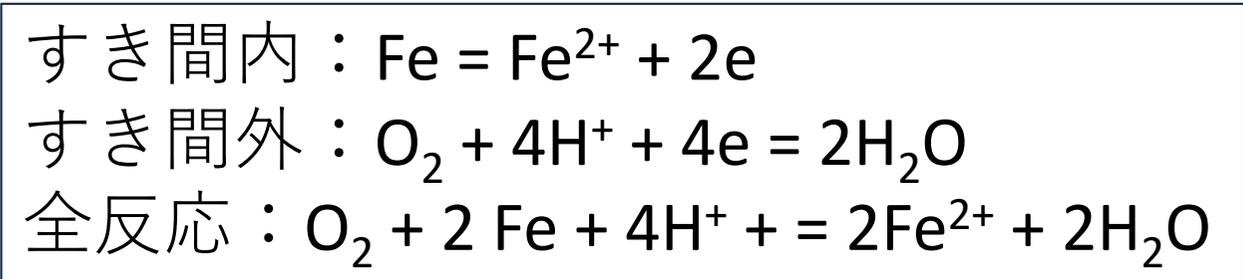
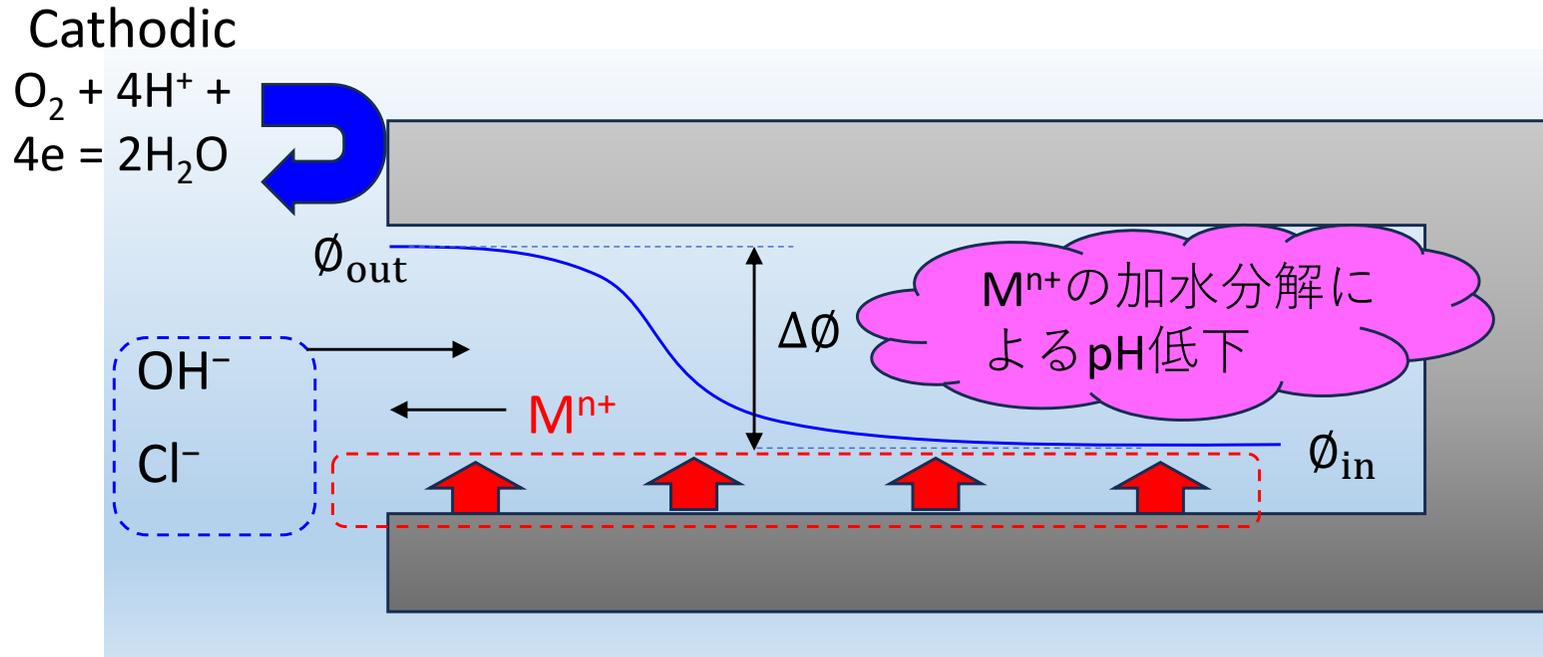


- 米GEのグループを中心とした研究。日本においても先駆的な研究例 (1970後半~90)。
- 軽水炉環境におけるすき間水化学 (Crevice Water Chemistry: CWC) のレビュー (2002)。
- 2000年代に入り研究は比較的低調。



Perti Aaltonen, Martin Bojinov, Mika Helin, Petri Kinnunen, Timo Laitinen, Erkki Muttilainen, Kari Mäkelä, Anneli Reinval, Timo Saario & Aki Toivonen

Facts and views on the role of anionic impurities, crack tip chemistry and oxide films in environmentally assisted cracking



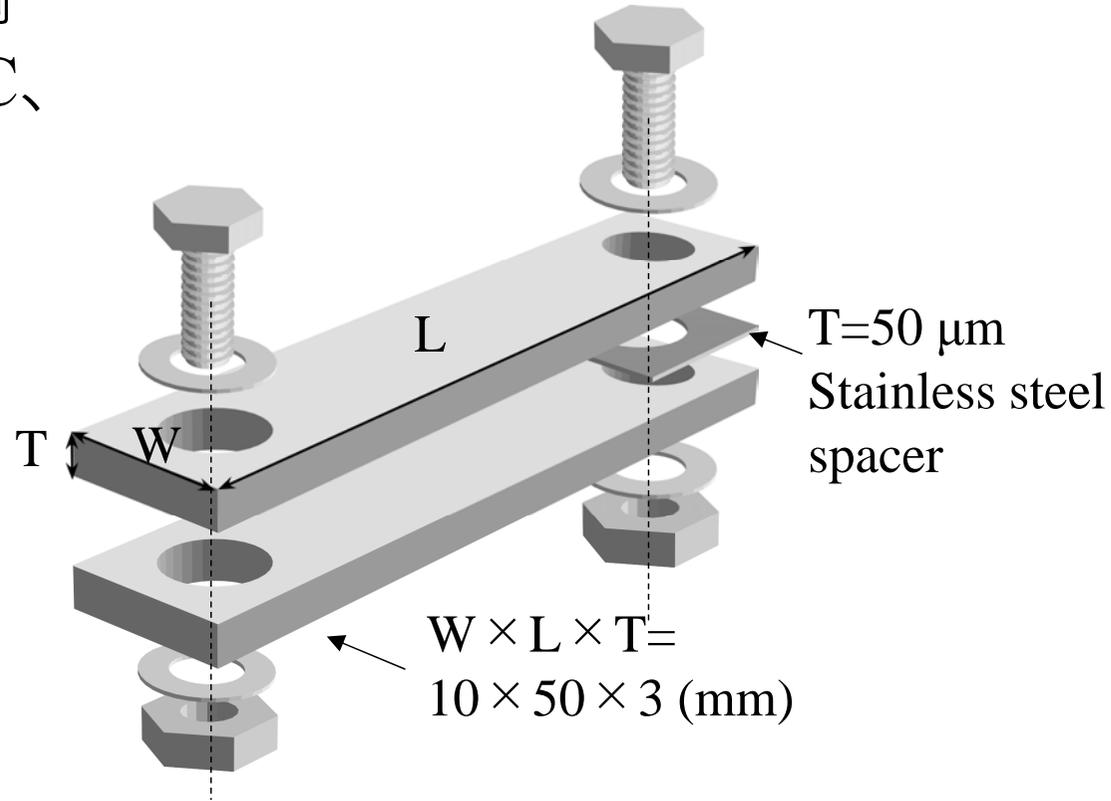
酸素濃淡電池による電位差でイオンを濃縮
 = “腐食反応 ($\Delta G < 0$) ” を駆動力とした “イオンポンプ”

すき間腐食試験

試験片

SUS316Lステンレス鋼
(固溶化熱処理1050°C、
30 min)

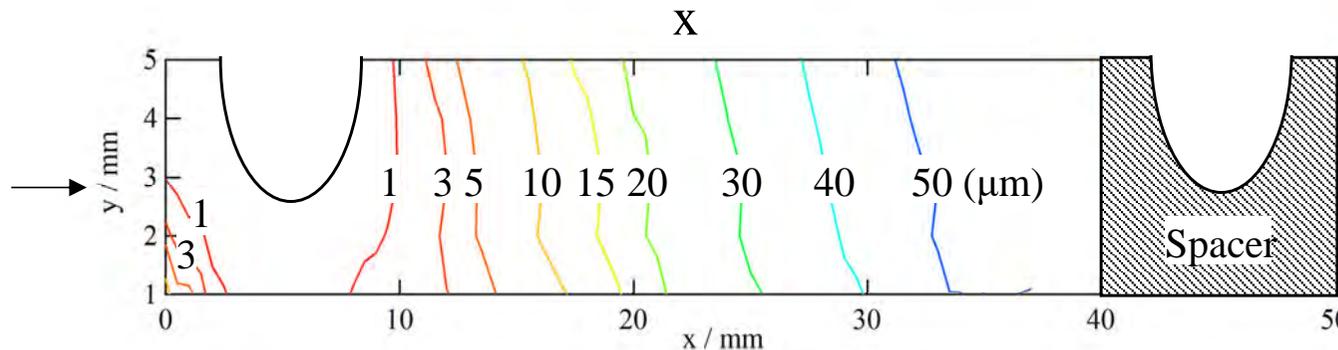
C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Fe
0.008	0.043	0.083	0.023	0.001	12.55	17.54	2.11	Bal.



すき間試験
片模式図



すき間
幅分布



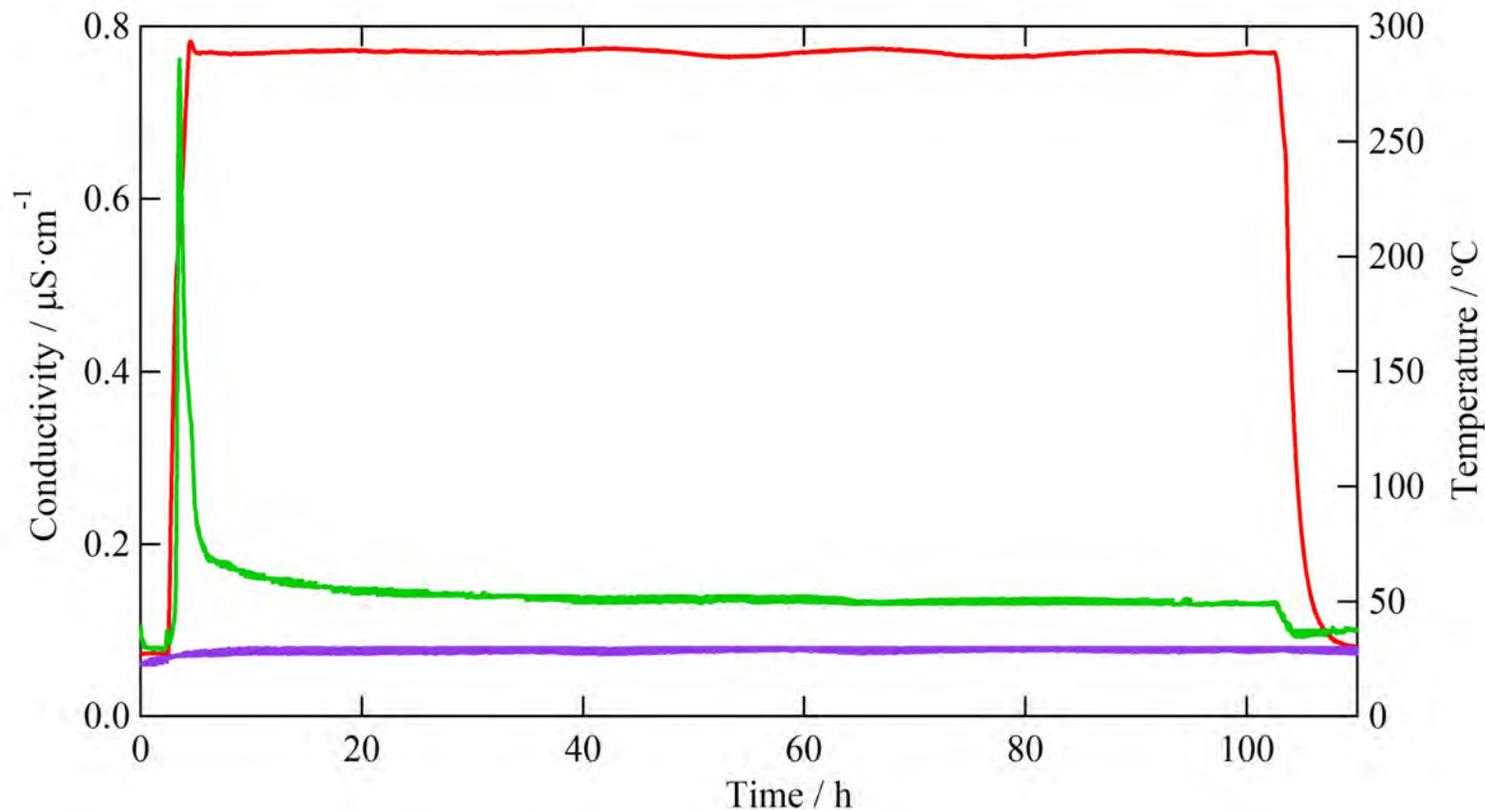
すき間腐食試験

使用装置：SUS316ステンレス鋼製オートクレーブを備えた高温水循環装置

温度：288°C， 圧力：8 MPa， 容量：1.8 L、 流速：約5 L/h

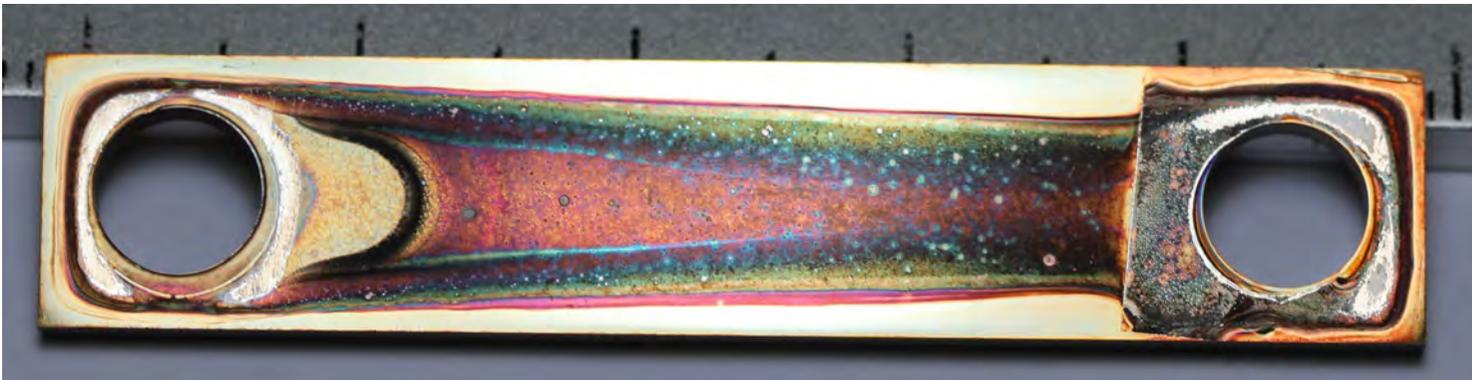
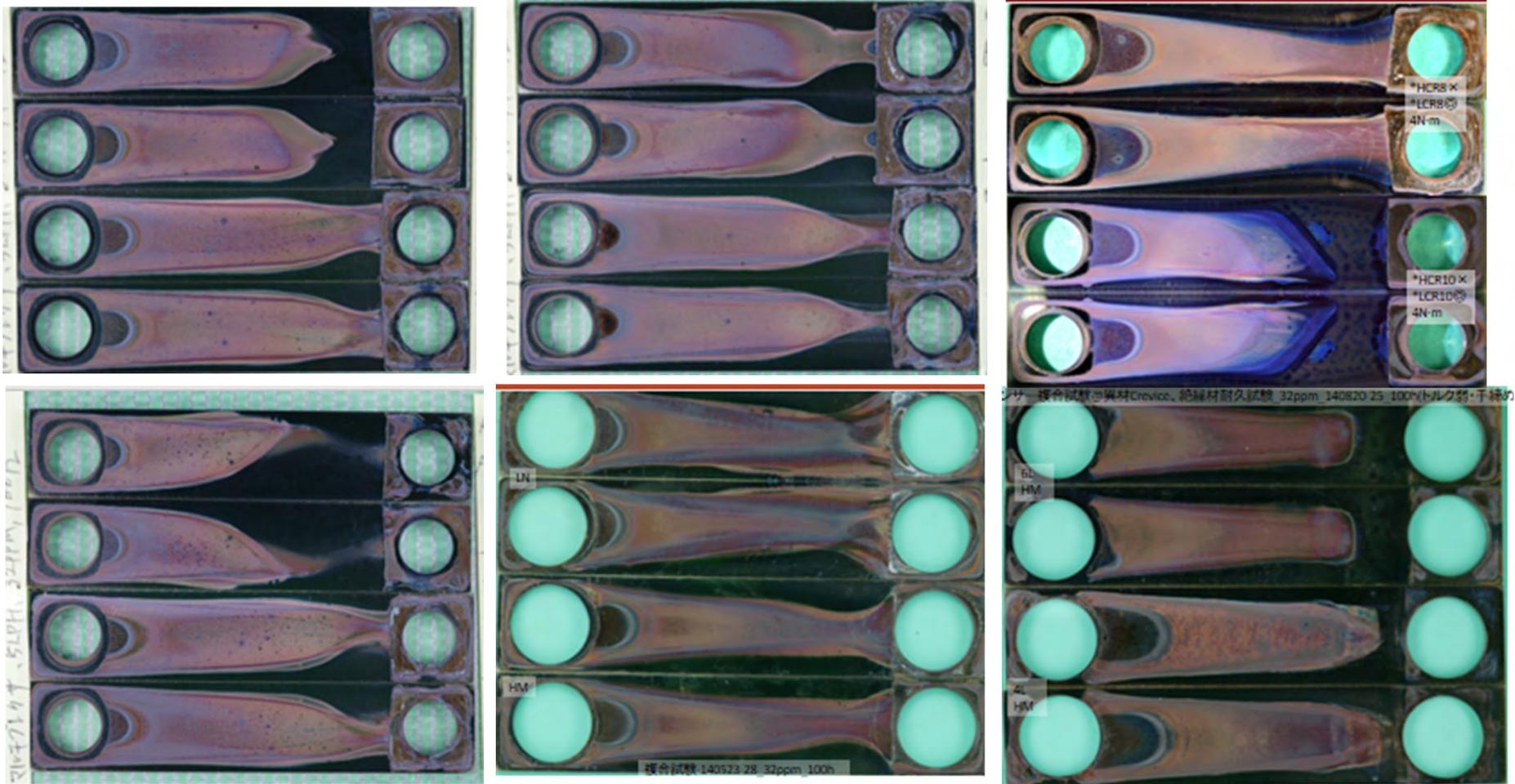
入口導電率：0.06～0.09 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ，

溶存酸素（DO）濃度：約32ppm（純酸素飽和）

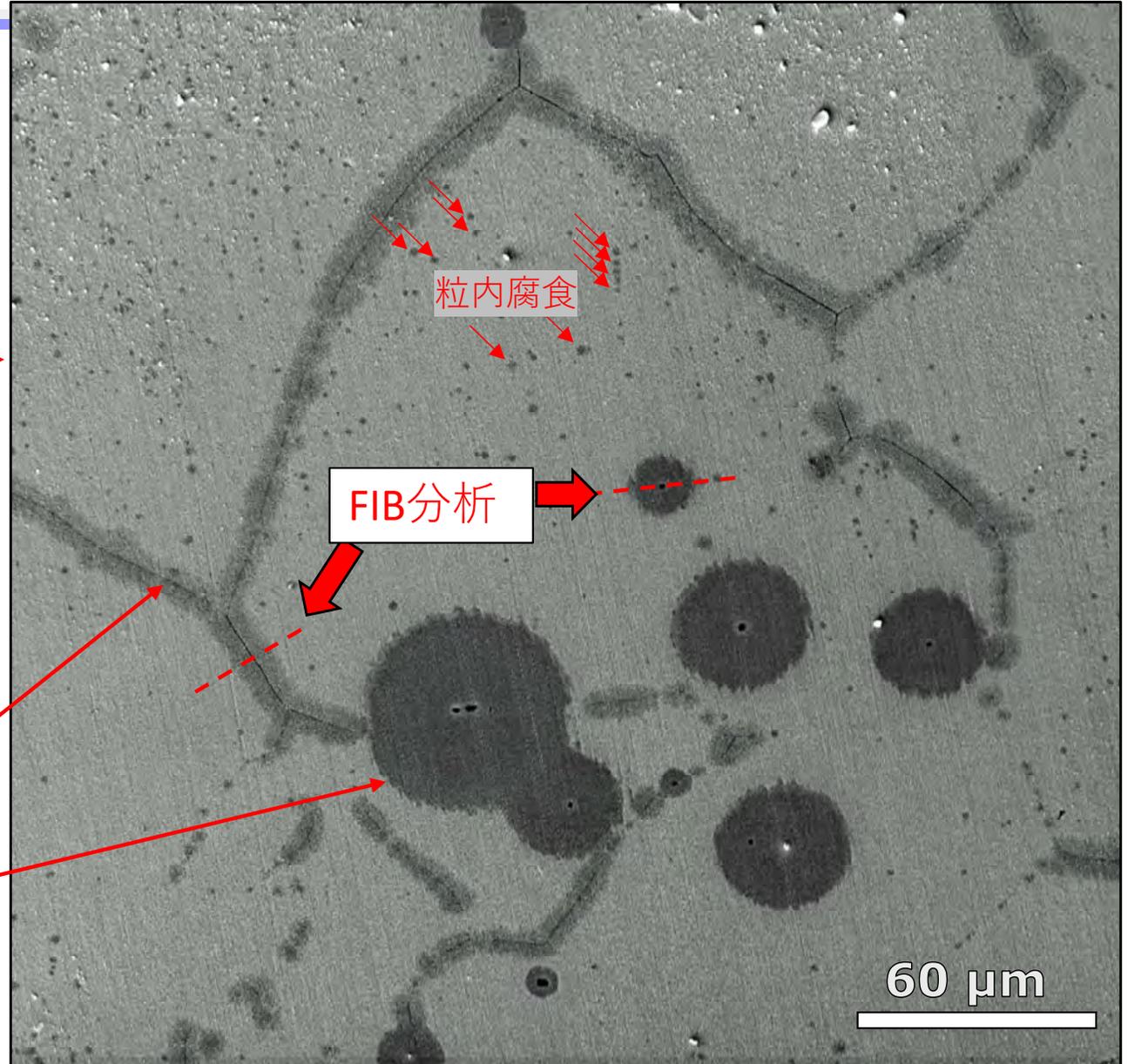
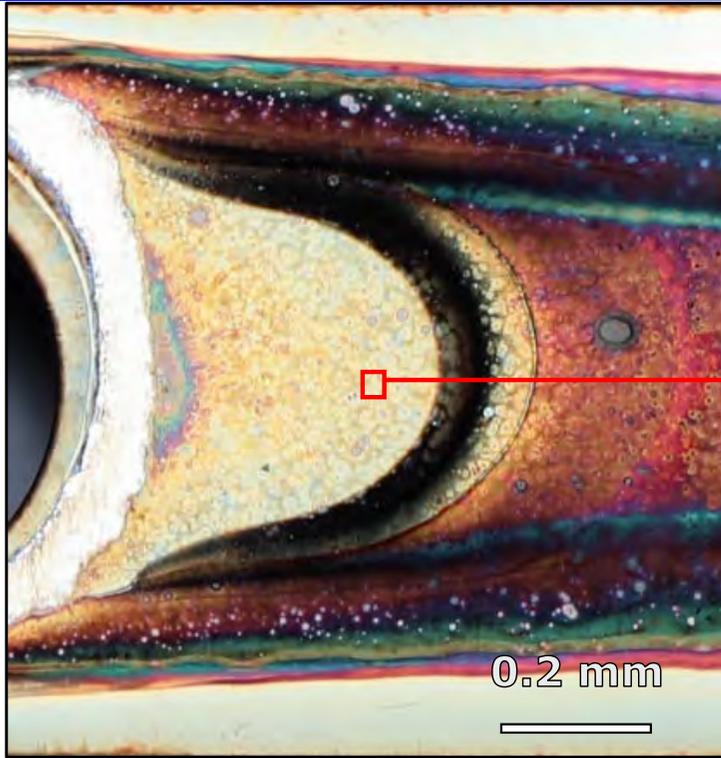


高温水循環装置の運転状況

試験結果



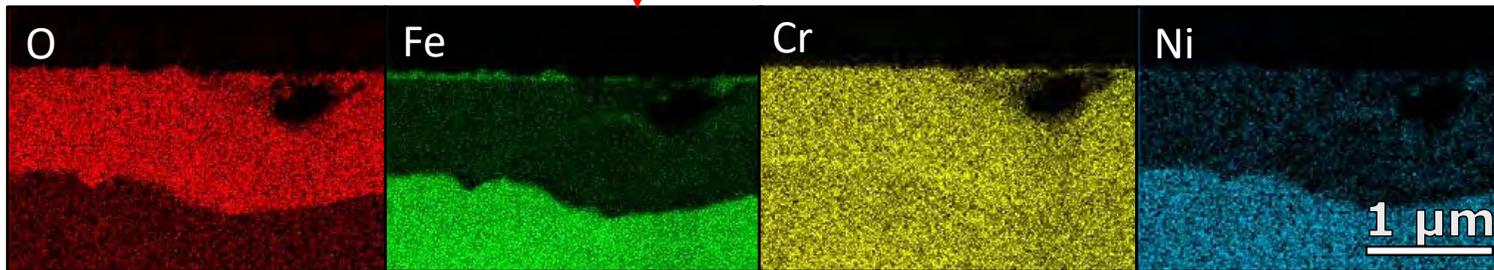
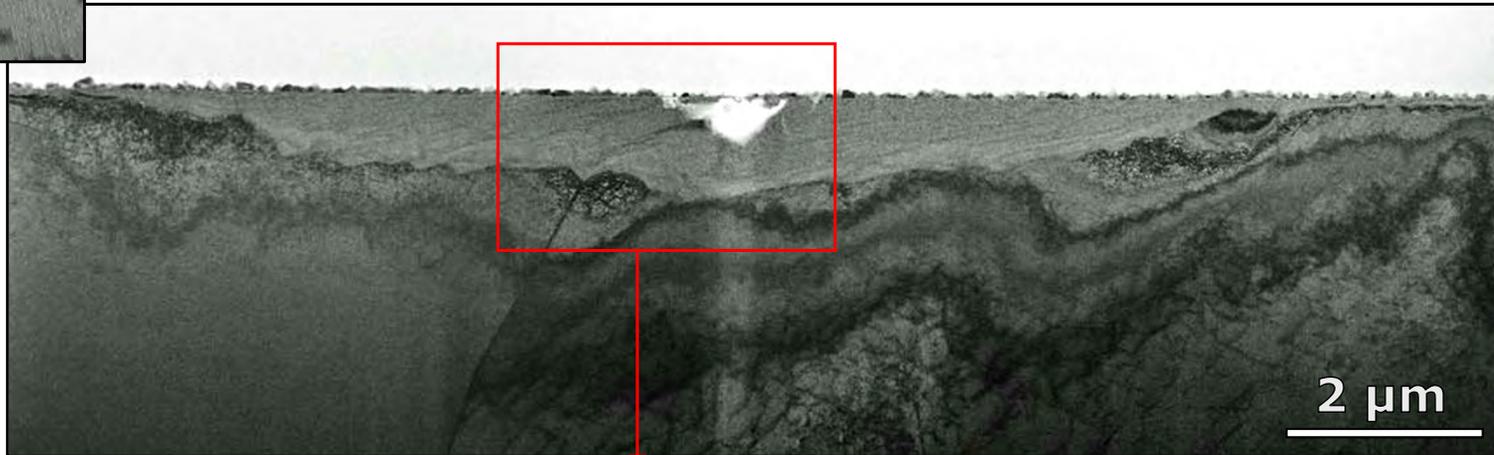
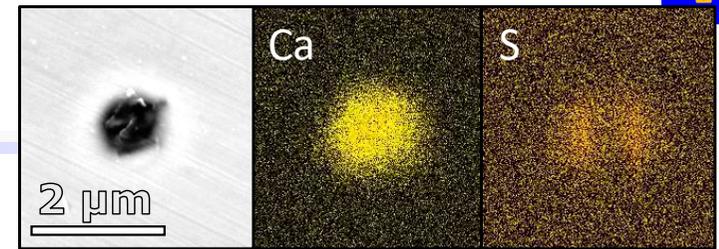
試験結果



1. 粒界局部腐食

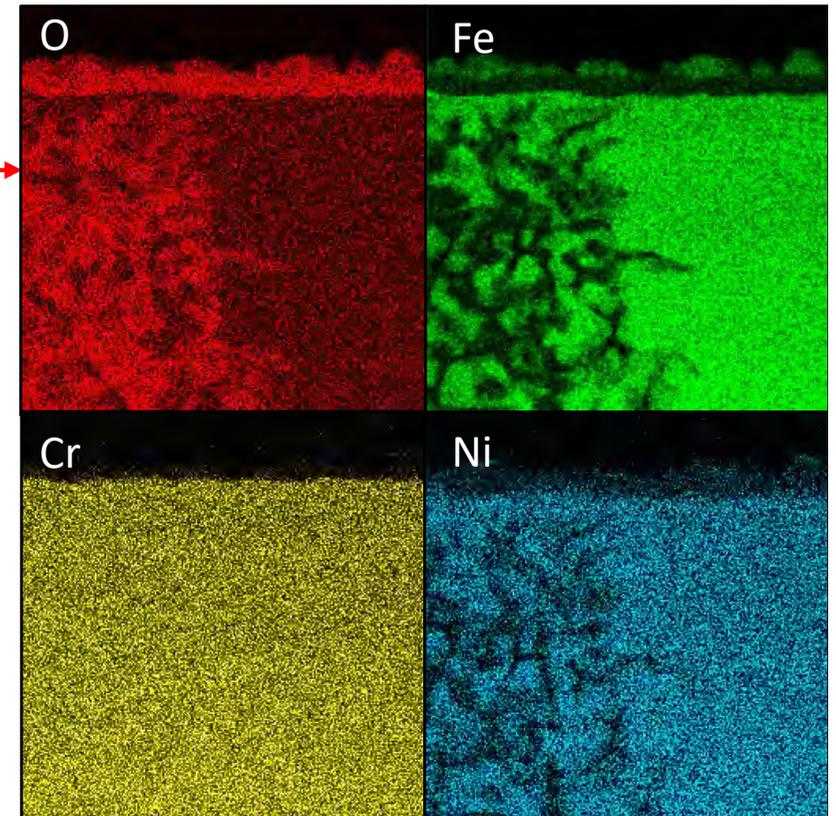
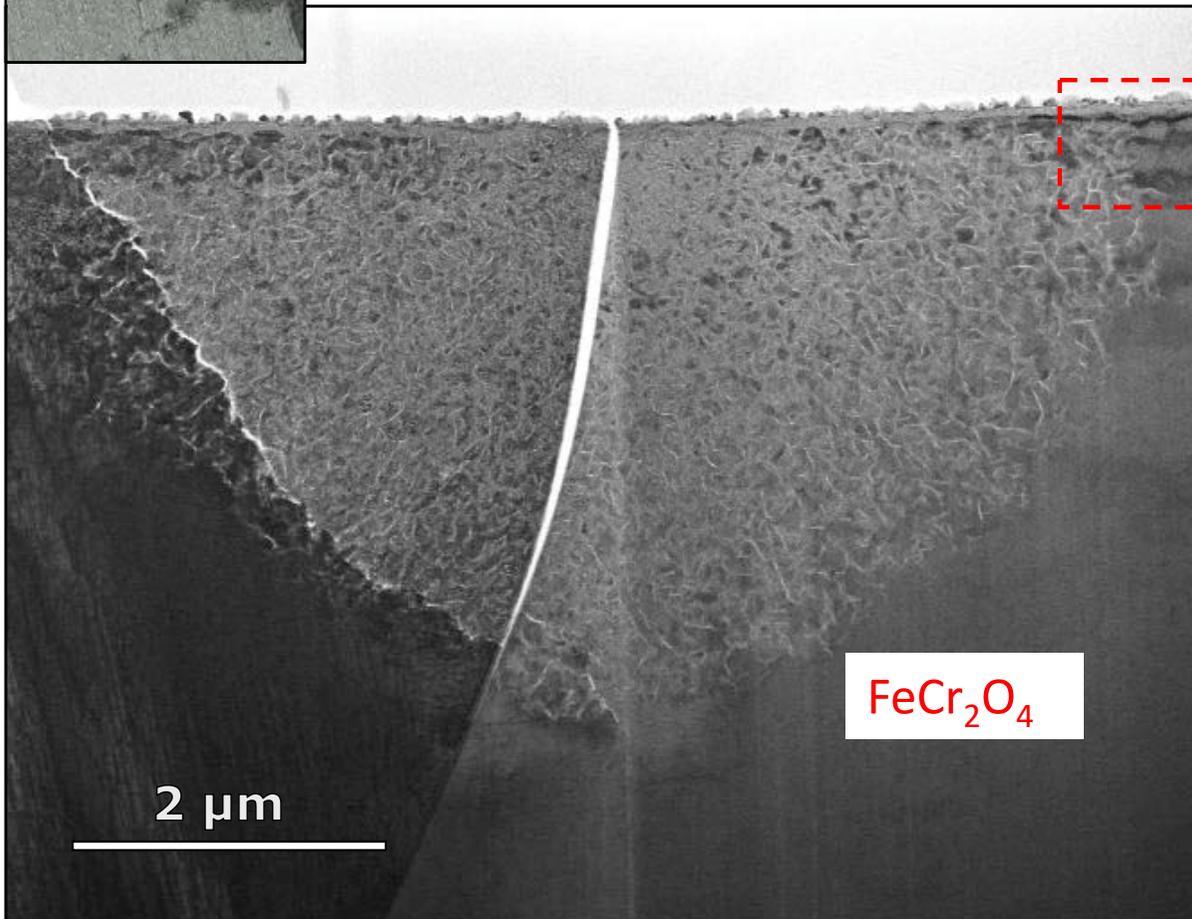
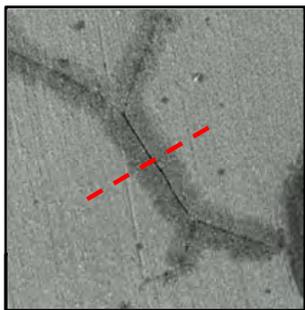
2. 円形の腐食

2種類の局部腐食について断面TEM分析

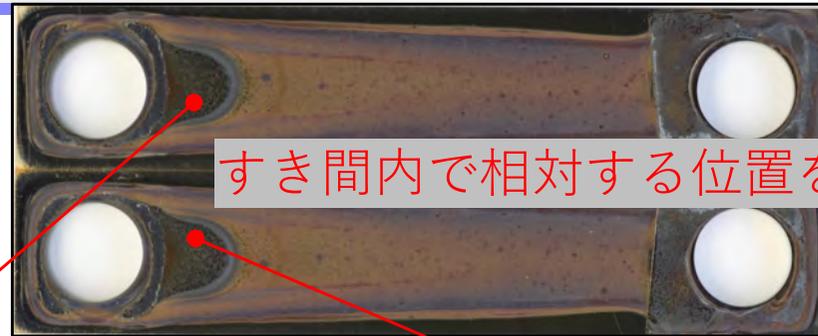


- 事前に特定した介在物の位置と円形腐食発生位置が一致
- 円形腐食部は、S含有介在物を起点とした局部腐食

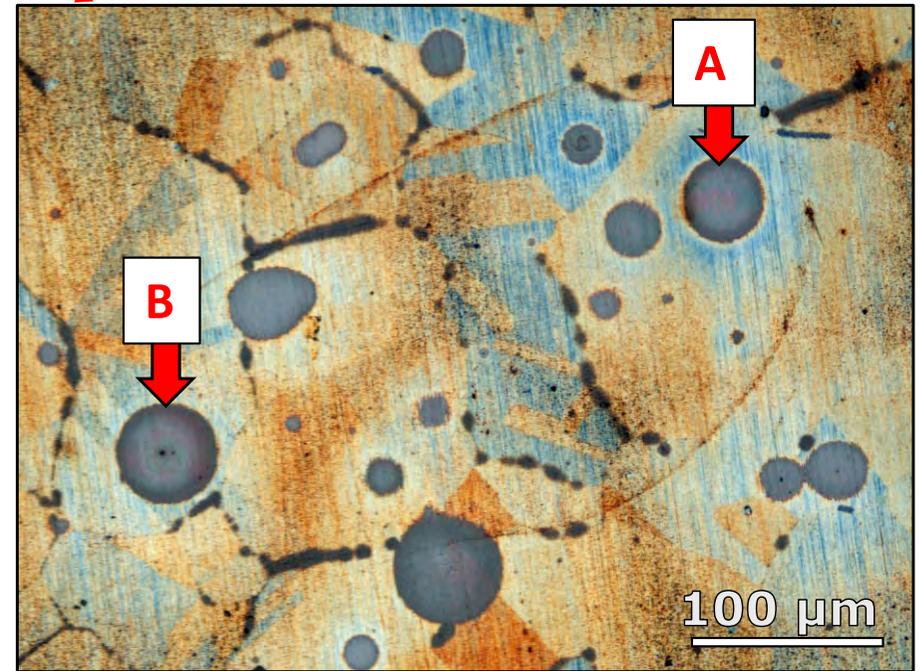
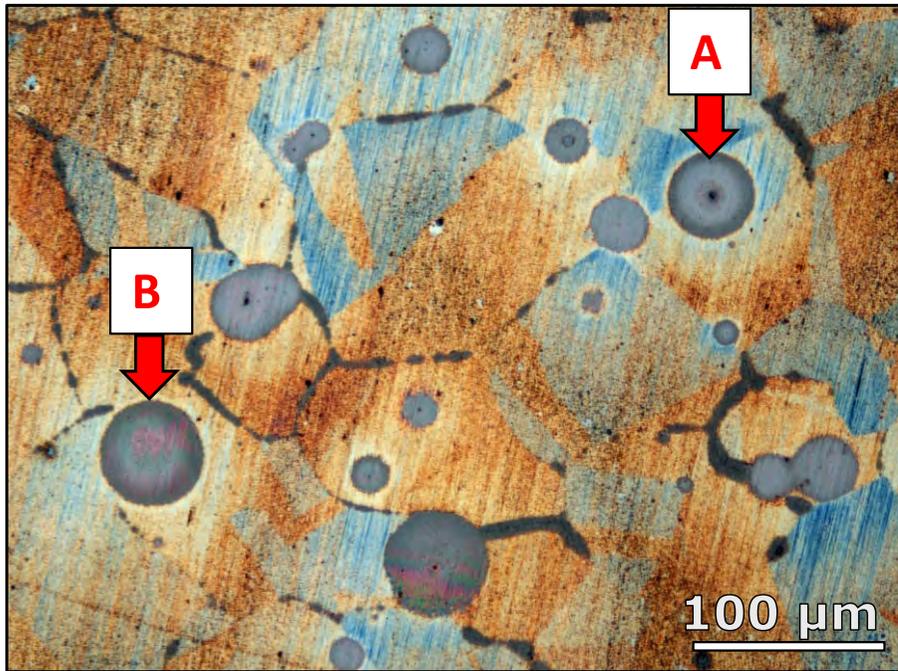
粒界を起点とした腐食



試験結果

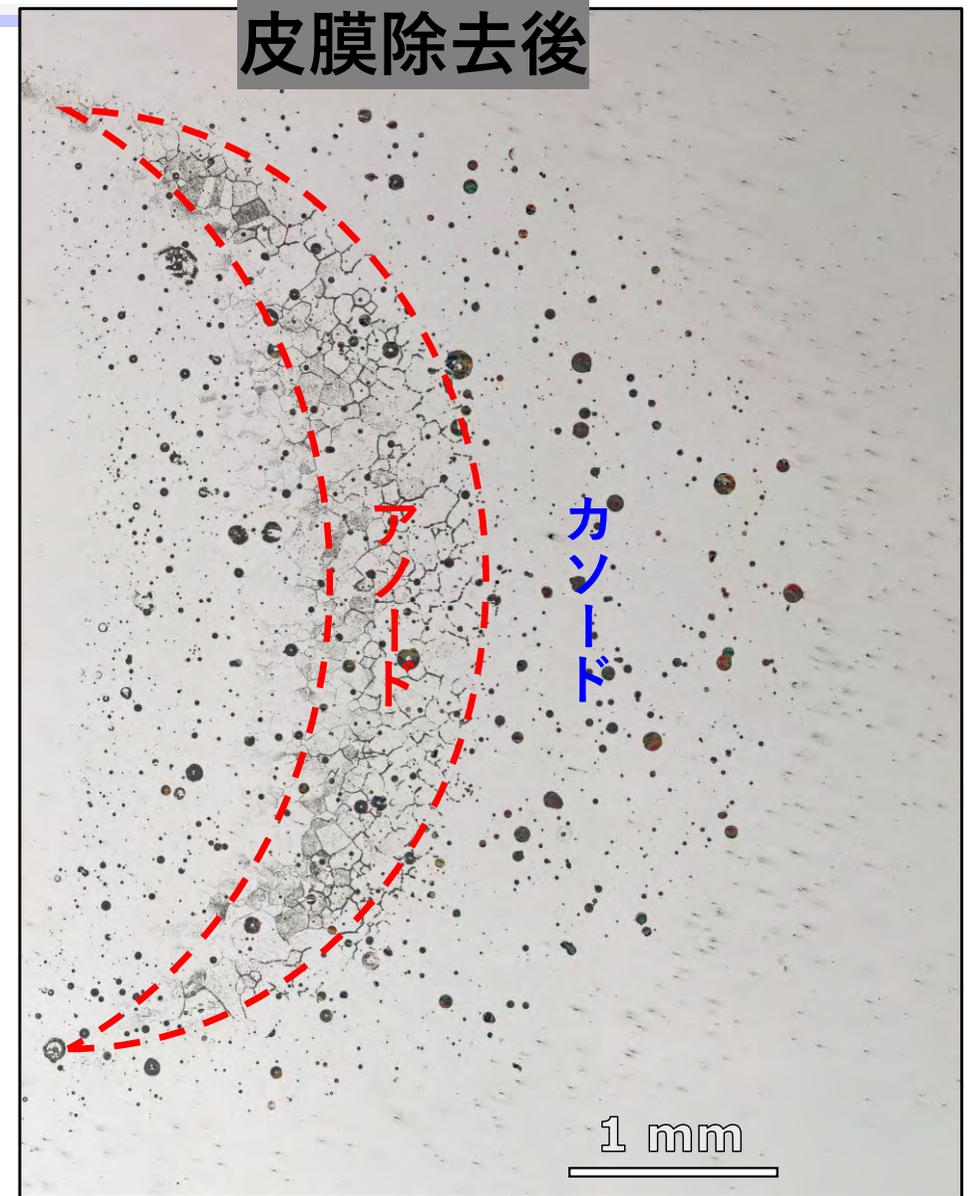
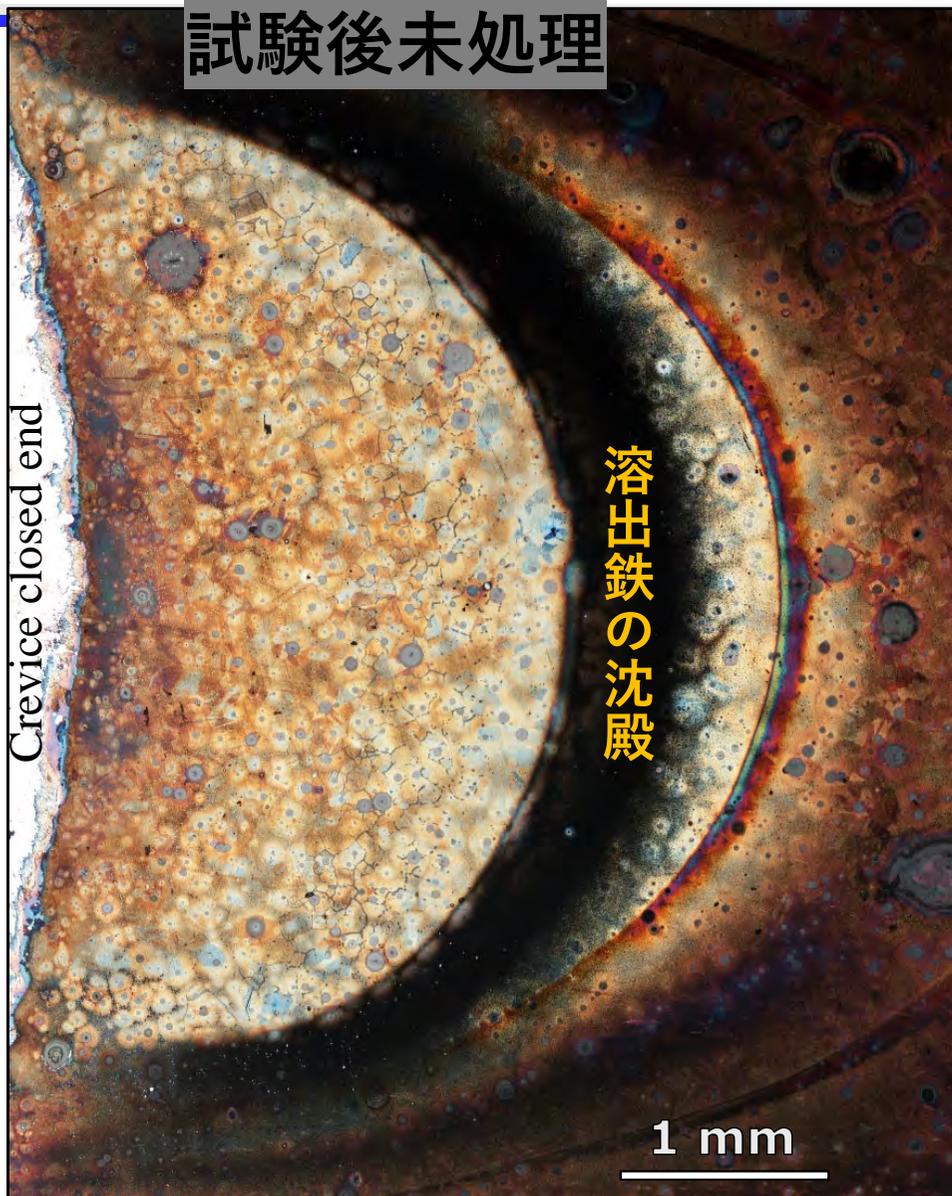


すき間内で相対する位置を拡大



(画像処理により上下反転)

- 円形腐食は対称的分布
- 溶解した介在物は腐食雰囲気を形成

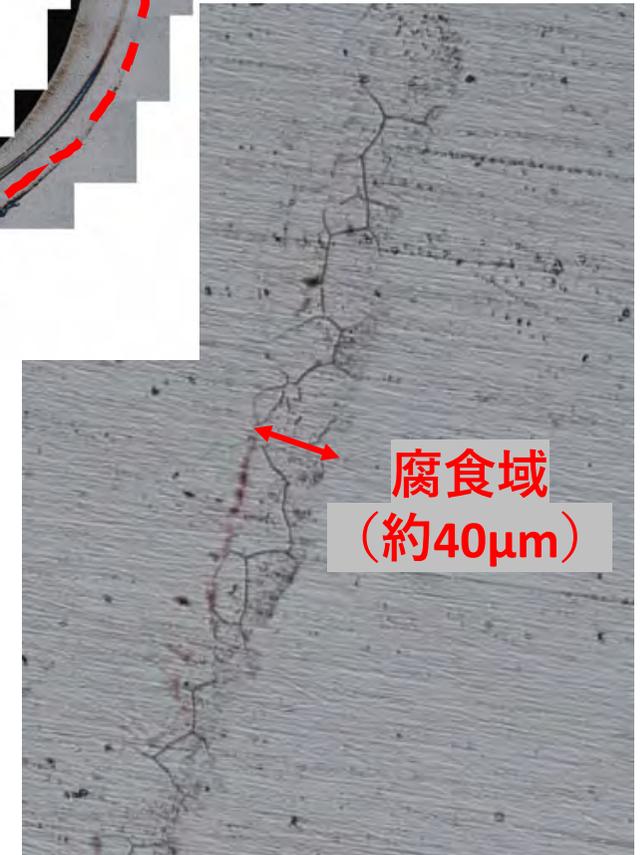
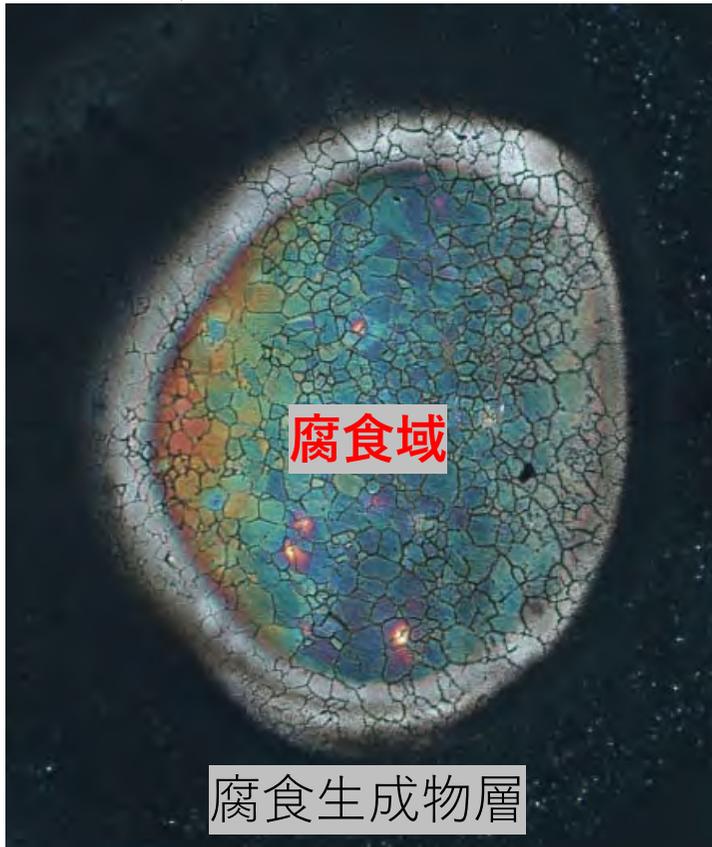
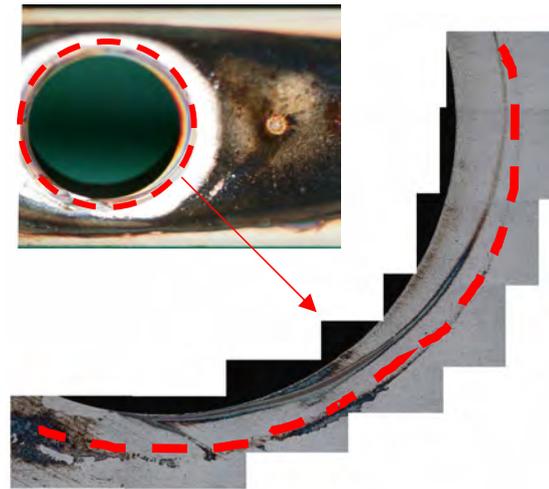


- すき間内でアノード（三日月型）とカソードがマクロ的に分離している可能性

局部腐食の分布 (2)

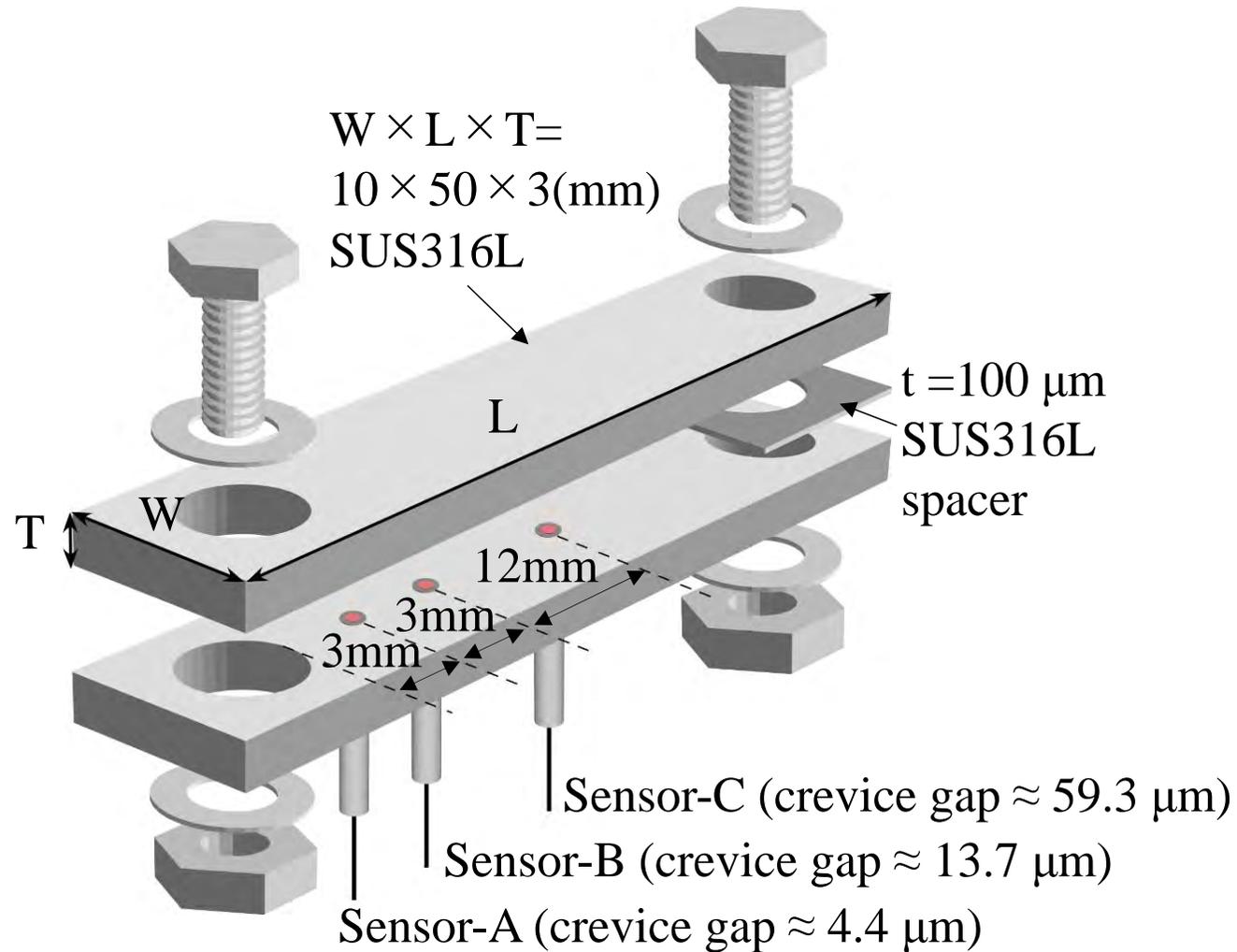
腐食域が島状

腐食域が帯状

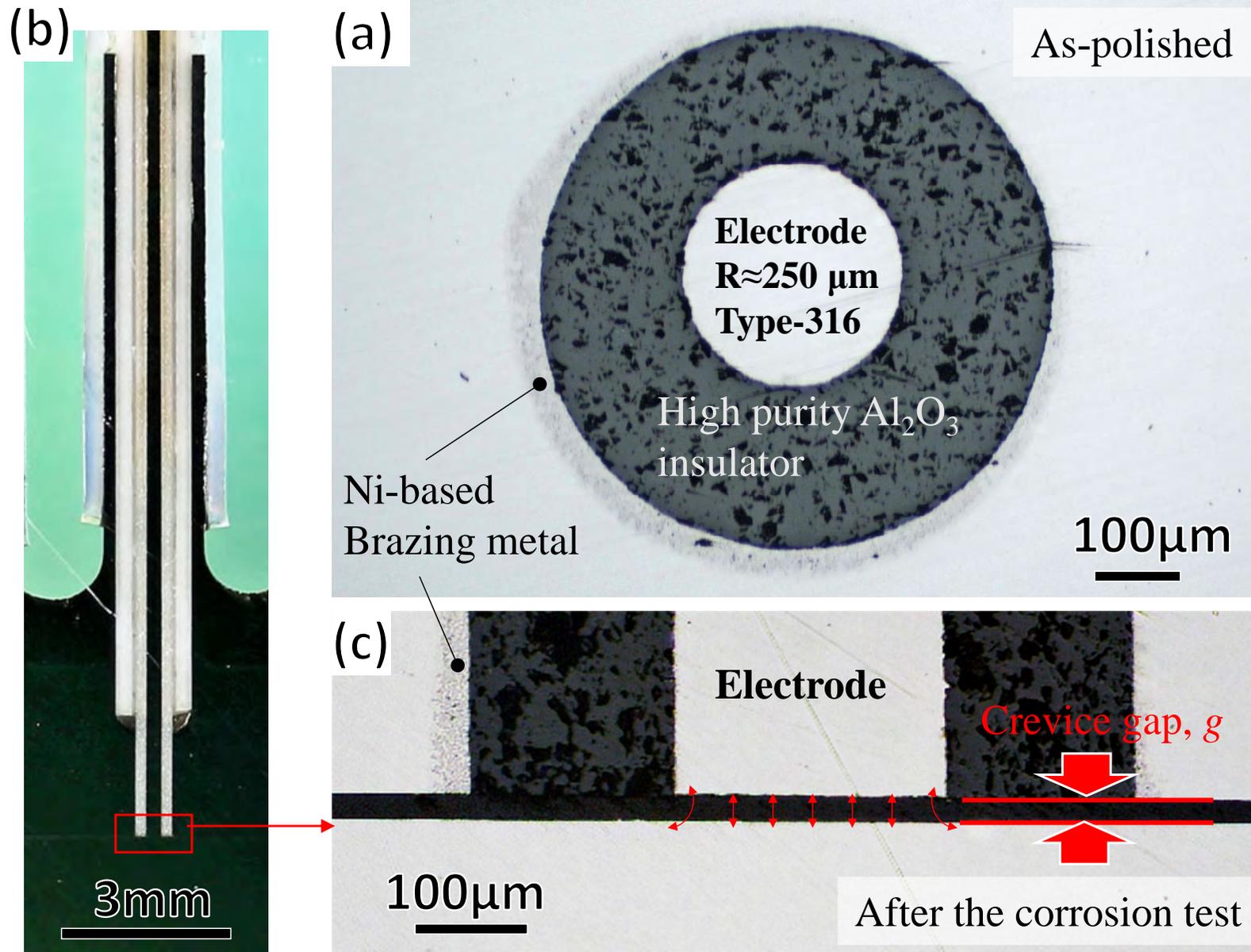


時間、すき間の幾何学形状、環境のバランスにより、局部腐食は様々な分布形態をとる。クラッドの下がすき間になるともいわれる。

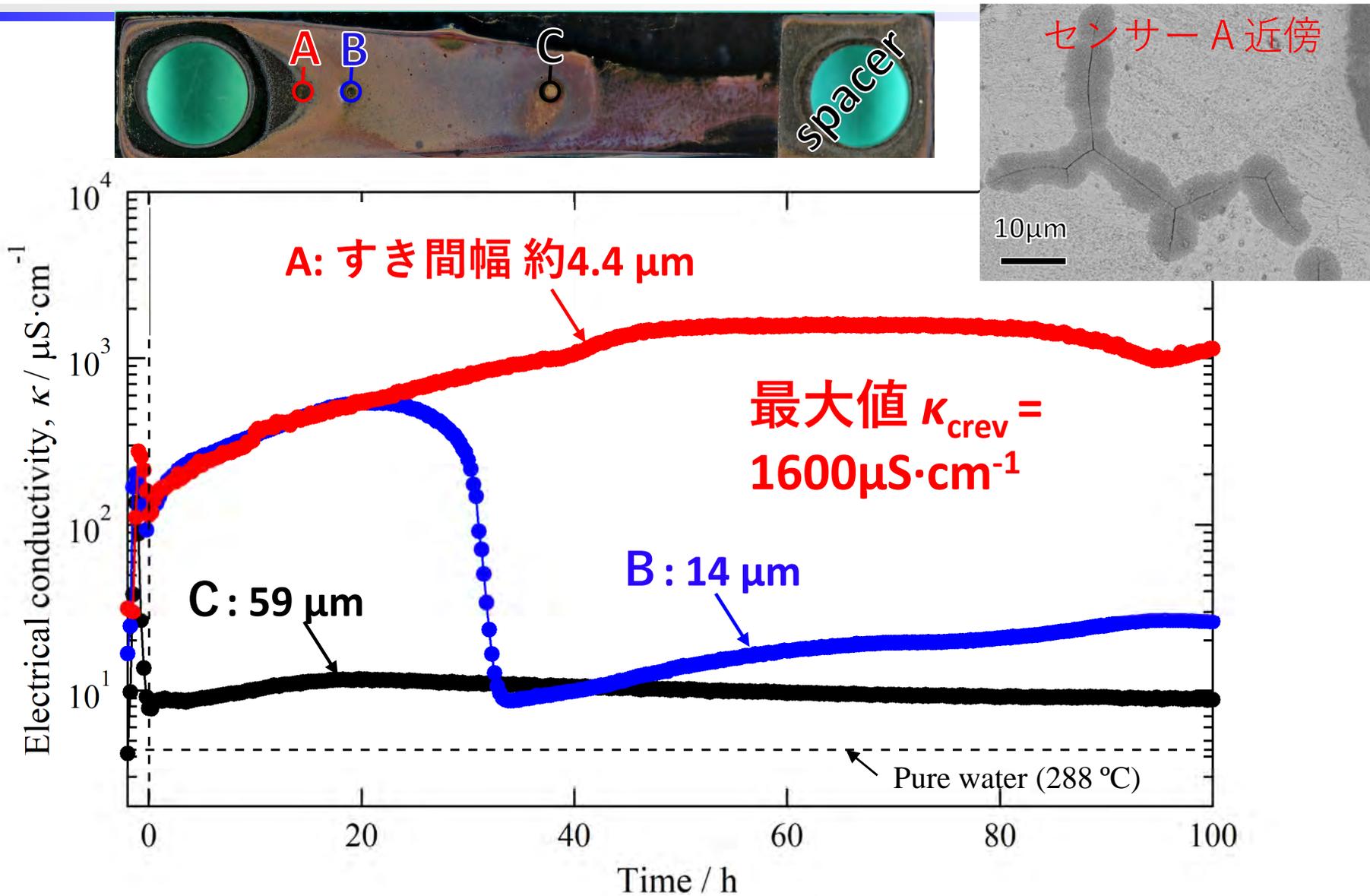
- 溶存酸素を含む高温高純度水中（BWR環境）におけるステンレス鋼には腐食性の雰囲気（CWC）が形成.
- CWC自体は欧米の研究者を中心に過去に活発な研究がなされ、詳細は良く知られている.
- 実機BWRSCCでもCWCは無視できない可能性.
- 各種の計測結果（イオンサンプリング、pH、電位）結果は報告されている.
- 一方、その場（In-situ）測定、空間分解能を多少でも示すデータは比較的少ない。⇒これらを知りたい.
- 比較的簡易に測定できる導電率に着目し、測定技術開発.
- 取得された導電率を活かし、今後より長期あるいは多様なすき間構造に対応するにはモデル計算が必要.



電気化学センサー（SUS316線をアルミナ絶縁体で覆ったもの）を埋め込んだすき間試験片を作製



電気化学インピーダンス法により導電率を算出



- すき間の幅が小さい箇所で導電率上昇.
 - その結果腐食が発生した可能性.
- DO

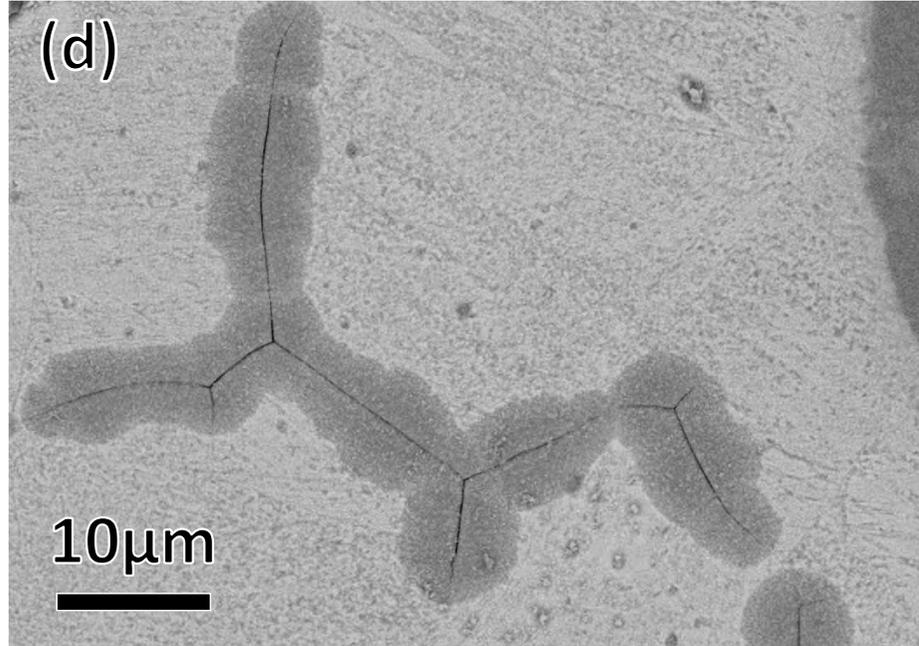
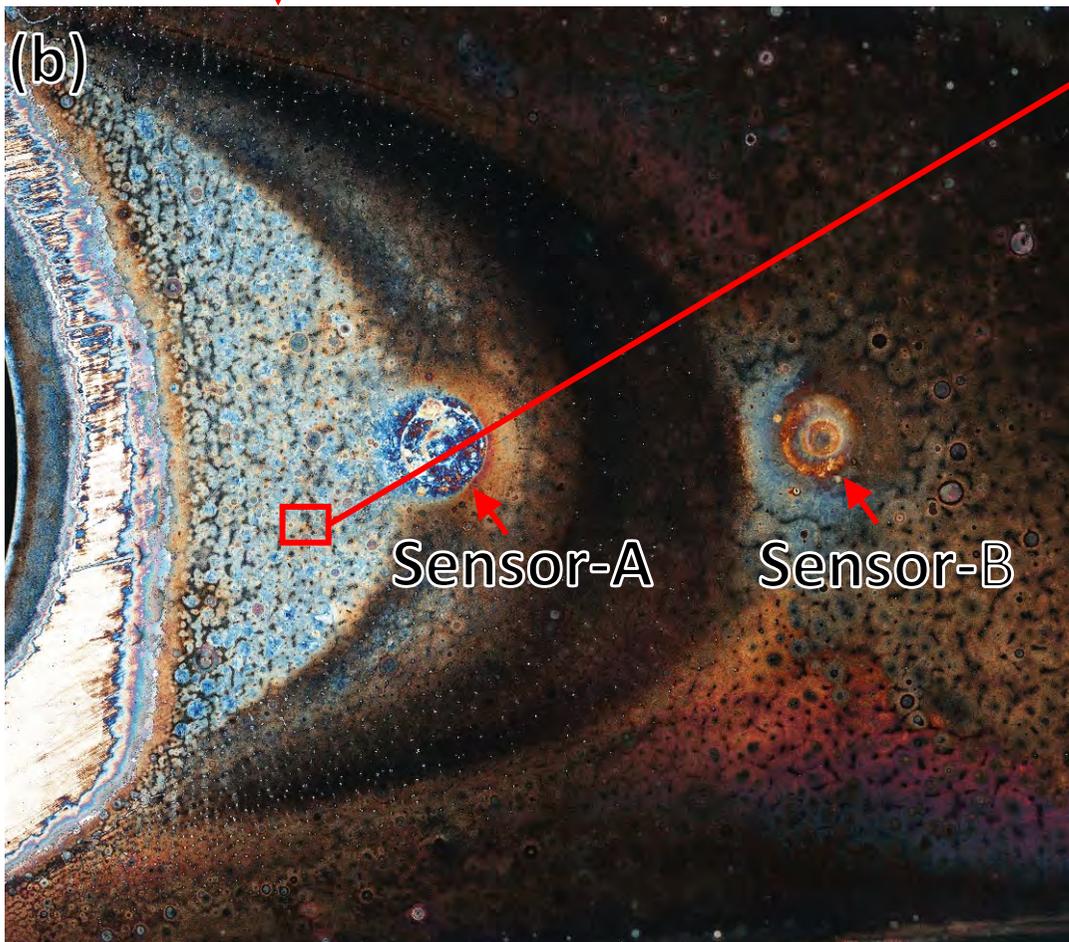
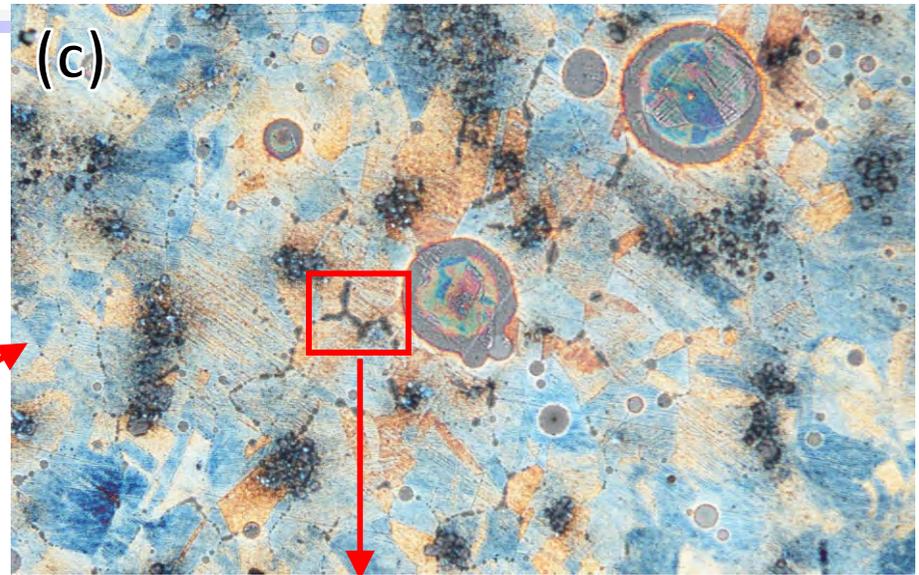
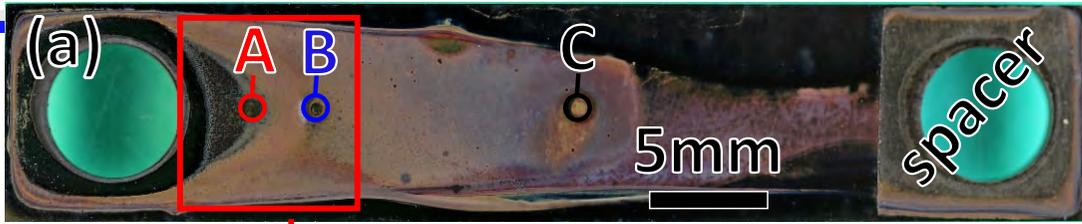
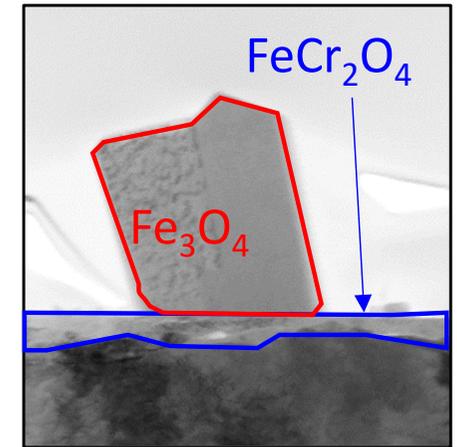


Figure 6 Crevice surface after 100 h immersion in 288°C pure water with DO concentration of 32 ppm. (a)~(c) optical images, (d) Backscattered electron image.

入力情報

- すき間内酸化物の熱力学平衡
- 288°C水の解離平衡、電荷中性
- 各イオンのモル伝導度の和 = 実測値
(おおよび、いくつかの仮定)

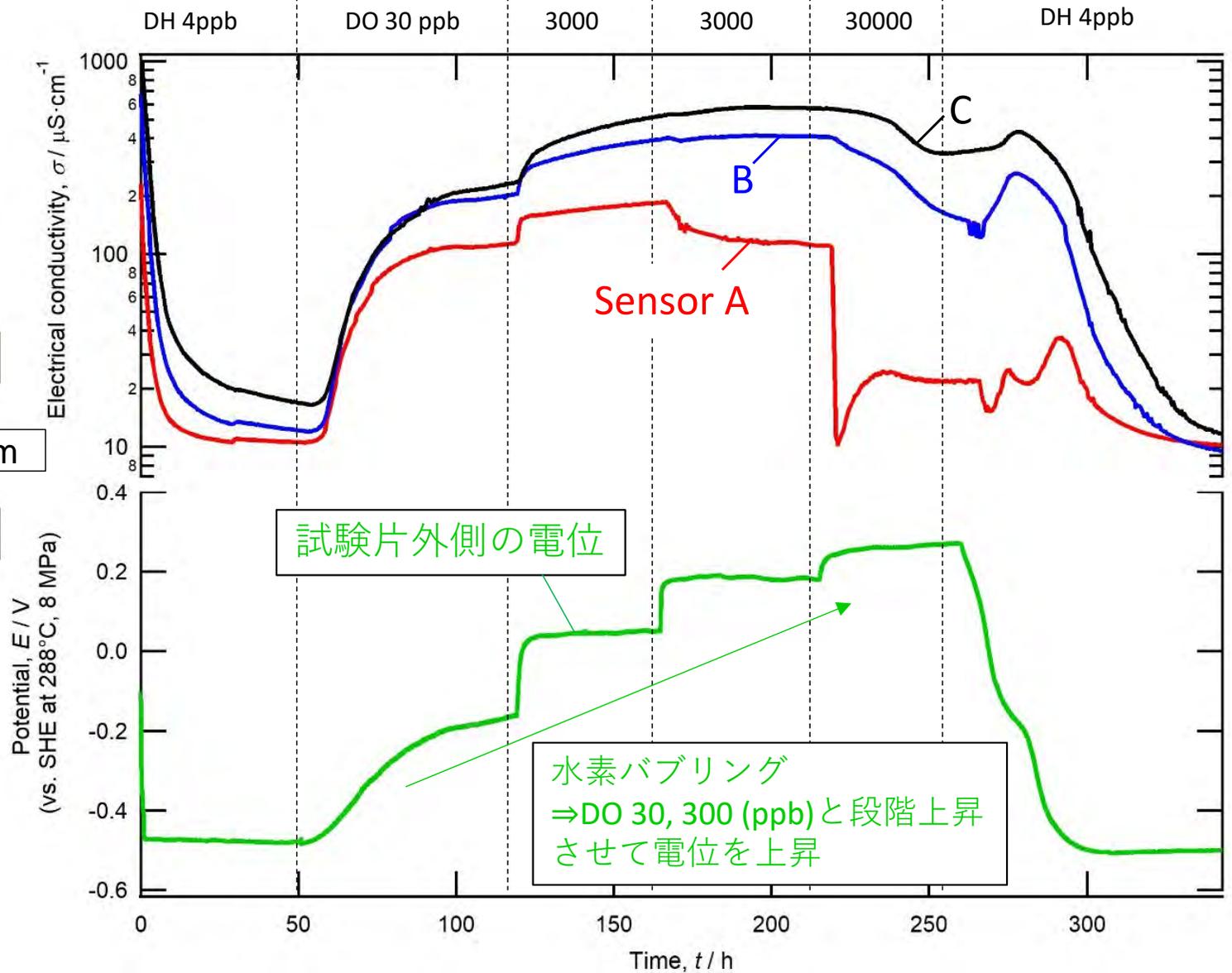
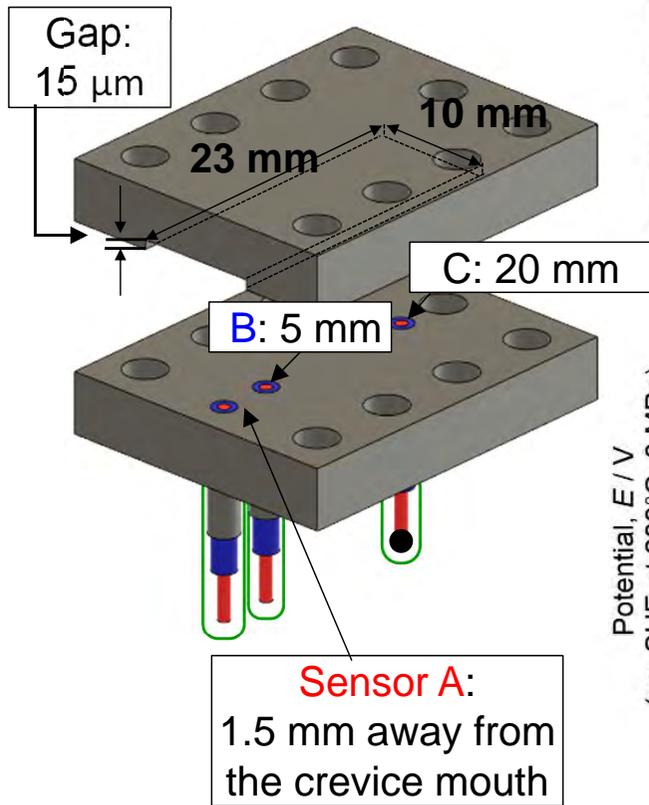


連立方程式の解

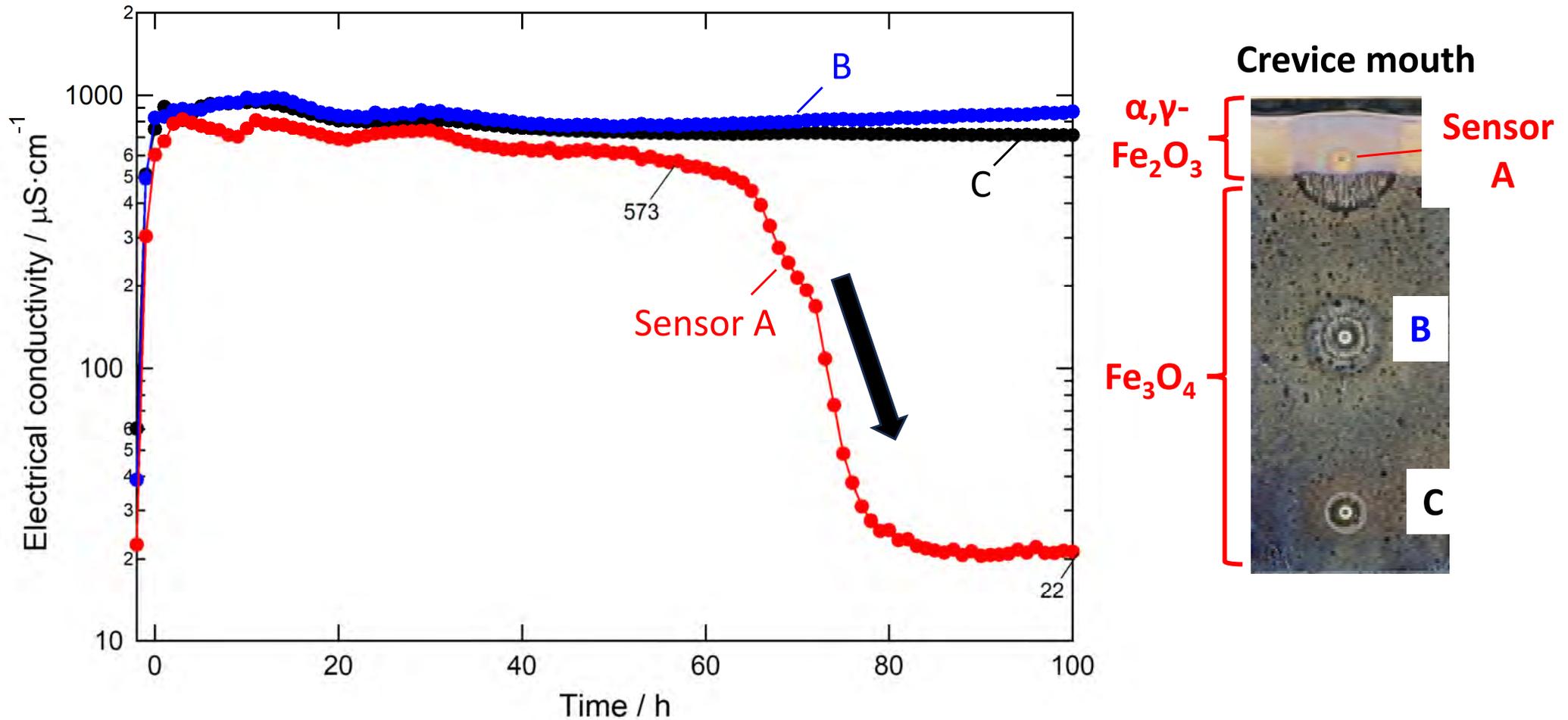
各イオンの濃度[mol/kg]

E (電位V)	pH	$C_{Fe^{2+}}$	$C_{Cr(OH)^{2+}}$	$C_{Ni^{2+}}$	$C_{HSO_4^-}$	C_{OH^-}
-0.271	3.71	$10^{-3.03}$	10^{-7} (Fixed)	$10^{-6.03}$	$10^{-2.69}$	$10^{-7.59}$

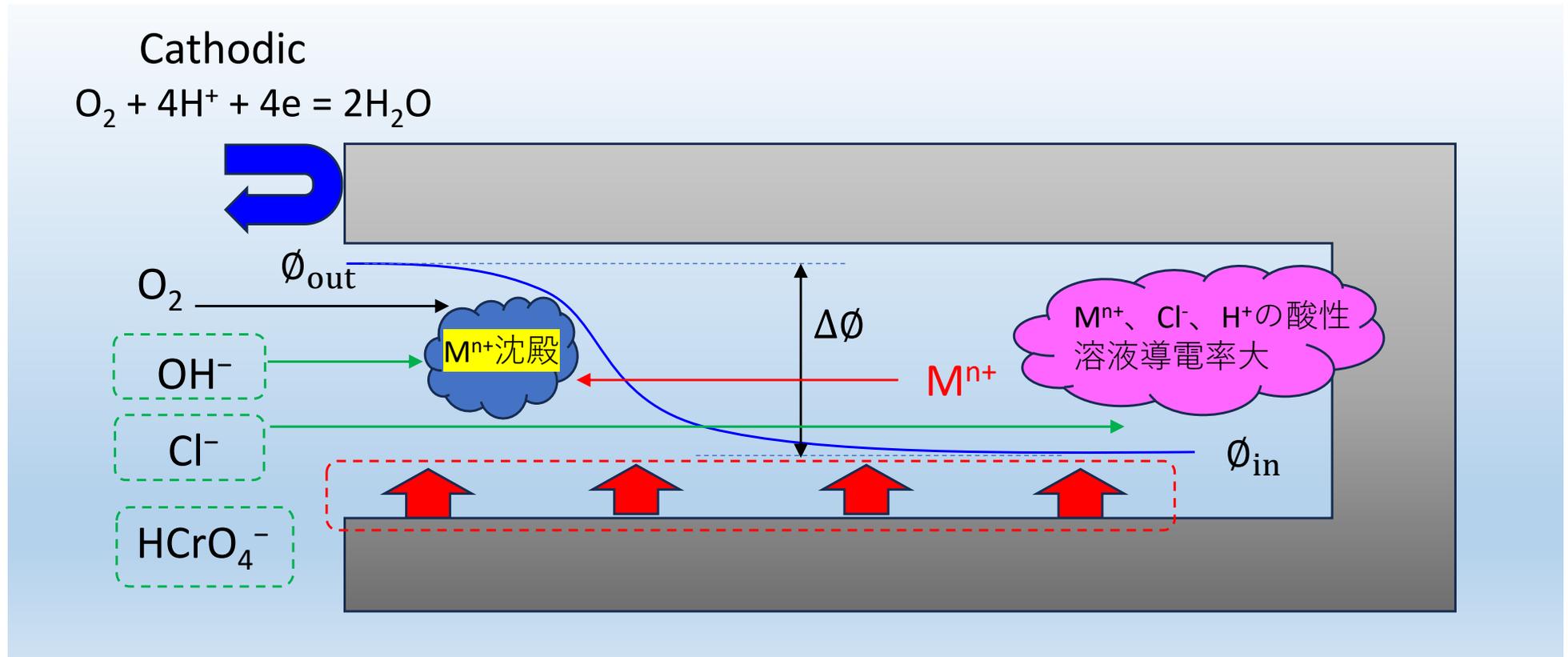
pHは288°Cにおける中性値 (≈ 5.6) から酸性化
この程度でもL材は十分危険領域



- 特徴①低電位域では電位と共に導電率上昇
- 特徴②0V以上では頭打ち



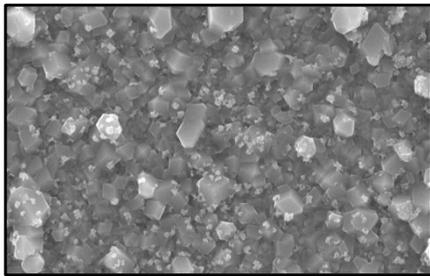
□ センサーA（開口部）近傍に茶色い腐食生成物（ $\alpha, \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ）が生成し、導電率低下 ⇒ 金属イオンが酸化沈殿



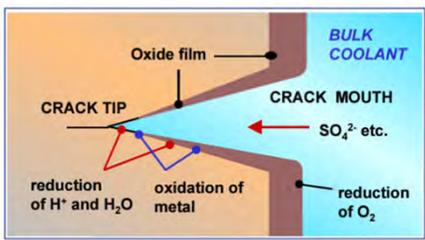
$$\frac{C_{in}}{C_{out}} = \exp(-zF\Delta\phi/RT)$$

希薄溶液中の（非反応性）アニオン濃縮は上式で与えられる。

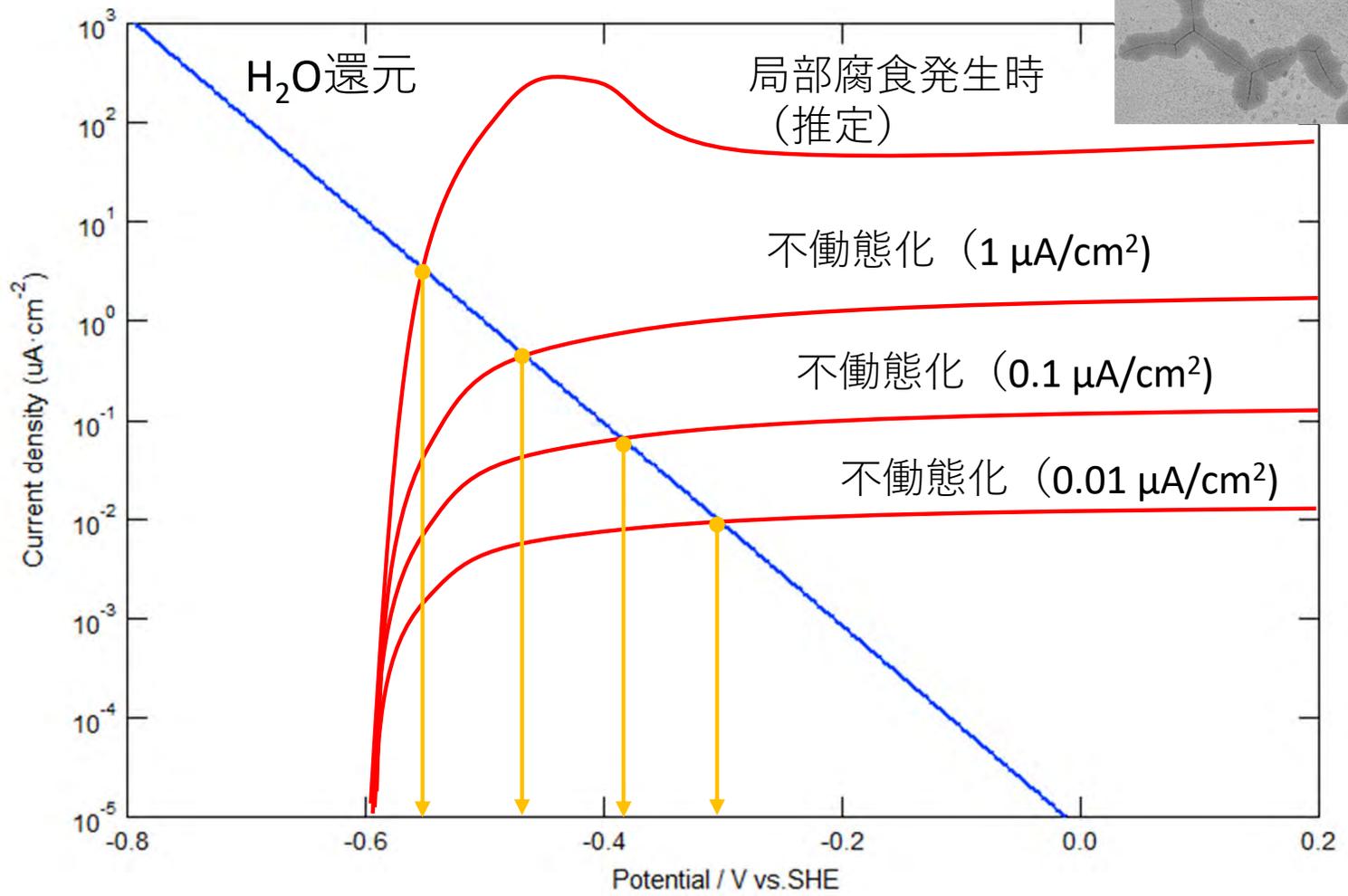
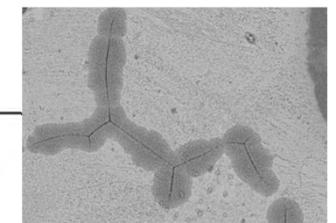
すき間内の電位



ESPOO 2002 VTT RESEARCH NOTES 2148



■ すき間深部でも必ず酸化物は存在⇒
水が金属の酸化剤として機能



■ すき間内の電位は腐食状況によって変化. より正確な分極曲線情報が必要.

1. BWR相当環境においては、すき間構造内部に腐食性の高い環境（crevice water chemistry）が形成される。
2. すき間内溶液導電率の測定技術を開発し、様々な腐食状況における数値を測定。すき間内の導電率はバルクよりも大幅に（100倍程度）高くなる。
3. すき間内導電率は電位との複雑な関係になる。すき間内導電率からpHやCl⁻イオン濃度等より具体的な情報得るためには、モデル計算とそれに入力する確度の高い実験データが必要。