

JAERI-Research

94-022



ジルカロイの高温高圧水中での
腐食速度のin-situ測定

1994年10月

鈴木元衛

日本原子力研究所
Japan Atomic Energy Research Institute

本レポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。

入手の問合せは、日本原子力研究所技術情報部情報資料課（〒319-11 茨城県那珂郡東海村）あて、お申し越しください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-11 茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費頒布をおこなっております。

This report is issued irregularly.

Inquiries about availability of the reports should be addressed to Information Division, Department of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokaimura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-11, Japan.

© Japan Atomic Energy Research Institute, 1994

編集兼発行 日本原子力研究所

印 刷 株式会社原子力資料サービス

ジルカロイの高温高圧水中での腐食速度の in-situ 測定

日本原子力研究所東海研究所原子炉安全工学部
鈴木 元衛

(1994年9月13日受理)

ジルカロイ-4 試料を、静止水型オートクレーブ中 300 °C の純水中において腐食させ、その腐食速度の in-situ 測定を AC インピーダンス法により試みた。周波数応答解析法を適用して試料表面の酸化膜のインピーダンスデータを取得し、腐食速度を算出して理論的な予測値と比較した。

その結果、本方法により腐食速度の in-situ 測定は可能であるとの結論に至った。また、水質の劣化はデータに大きく影響すること、および、インピーダンスデータにより酸化膜の 2 層構造の性質変化を検知できることを見いだした。

In-situ Measurement of Zircaloy Corrosion Rate
in High Temperature, High Pressure Water

Motoe SUZUKI

Department of Reactor Safety Research
Tokai Research Establishment
Japan Atomic Energy Research Institute
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received September 13, 1994)

In-situ measurement of corrosion rate of Zircaloy-4 was tested by applying AC-impedance method in 300 °C water in a static autoclave. Impedance data of surface oxide layer of sample were obtained by the Frequency Response Analysis Method and converted into the corrosion rate, and were compared with a theoretical prediction.

The results led to the conclusion that the present method permits in-situ measurement of the corrosion rate. It was also found that degradation of water quality affects the data to a considerable extent, and that the impedance data indicate the property change of the double-layer structure of oxide.

Keywords: Zircaloy, Waterside Corrosion, AC-impedance, In-situ Measurement, Frequency Response Method

目 次

| | |
|-------------------------|----|
| 1. 序 言 | 1 |
| 2. 方 法 | 2 |
| 2.1 方法の比較 | 2 |
| 2.2 モデルと解析方法 | 4 |
| 2.3 計測システム | 10 |
| 2.4 試料電極 | 15 |
| 2.5 測 定 | 16 |
| 2.6 水の入れ替え | 17 |
| 3. 結 果 | 17 |
| 3.1 予備酸化試料の重量増加 | 17 |
| 3.2 酸化膜のインピーダンス変化 | 17 |
| 3.3 腐食速度の算出 | 19 |
| 4. 考 察 | 25 |
| 4.1 水質劣化と水入れ替えの影響 | 25 |
| 4.2 測定値の誤差評価 | 26 |
| 4.3 酸化膜の電気的性質の変化 | 27 |
| 4.4 反応速度式の次数 | 29 |
| 4.5 インピーダンスモデルの評価 | 30 |
| 5. 結 論 | 31 |
| 参考文献 | 32 |
| 付 錄 | 34 |

Contents

| | |
|---|----|
| 1. Introduction | 1 |
| 2. Method | 2 |
| 2.1 Comparison of Methods | 2 |
| 2.2 Model and Method of Analysis | 4 |
| 2.3 Measuring System | 10 |
| 2.4 Specimen | 15 |
| 2.5 Measurement | 16 |
| 2.6 Refreshment of Water | 17 |
| 3. Results | 17 |
| 3.1 Weight Gain of Pre-oxidized Samples | 17 |
| 3.2 Impedance Change of Oxide Layer | 17 |
| 3.3 Calculation of Corrosion Rate | 19 |
| 4. Discussion | 25 |
| 4.1 Effects of Degradation and Refreshment of Water | 25 |
| 4.2 Error Estimation of Measured Value | 26 |
| 4.3 Change of Electrical Properties of Oxide Layer | 27 |
| 4.4 Degree of Reaction Rate Equation | 29 |
| 4.5 Evaluation of the Impedance Model | 30 |
| 5. Conclusions | 31 |
| References | 32 |
| Appendix | 34 |

1. 序 言

軽水炉が原子力発電の主力を占める期間が長期にわたると予測される現在、軽水炉の高度化が進められている。これにともない、使用済燃料発生量の低減、燃料サイクルコストの低減などの観点から、燃料も高燃焼度化がめざされている。国内の安全審査では、燃料集合体の最高燃焼度としてBWRで 50 GWd/t 、PWRで 48 GWd/t まで認可されているが、次段階では両炉型において 55 GWd/t にまで延伸することが計画されている。

燃料を高燃焼度まで使用するにあたって、燃料健全性を維持するためには、特にジルカロイ被覆管の水側腐食を一定程度以下に抑制することが重要である。

被覆管の水側腐食のふるまいはBWR、PWR環境の差異に起因して異なるが、PWRにおける被覆管の腐食速度は、非照射環境とは異なって燃焼度の伸長とともに加速される傾向にあり、この原因は明らかではない^{(1) (2)}。この現象の解明は、燃料信頼性向上の観点から、高燃焼度を達成するためには不可避的な課題であり、また耐食性のよい新被覆材料を開発・選定するための基礎的な知見としても極めて重要である。既に耐食性を向上させた数々の新被覆材料の開発がされているが、それらは照射環境における腐食速度を十分に評価したものばかりではない^{(3) (4)}。

以上のような状況を考えると、照射環境下での被覆管腐食の観察・解析がぜひ必要となる。この加速現象は照射下でのみ発生するからである。したがって、非照射環境下で可能であった実験方法が必ずしも適用できない。また、照射に要する時間が長いこと、照射された試料の取扱いの困難さなどを考えると、照射実験に必然的につきまとつこれらの問題を乗り越える新しい有効な方法を開発することが必要となる。

ところで、従来の腐食速度評価の方法は一般に事後観察である。すなわち、酸化速度の測定には重量増加や酸化膜厚み測定という、確実ではあるが反応後の試料観察の方法がとられる。

しかし、制御すべきパラメータないし実験条件が増えれば、それらを反映したデータをとるために組み合わせ数は加速度的に増加する。その一つ一つのケースに対して、酸化実験を行い、事後測定を行いつつ、また同じ試料に対して酸化の継続をはかるなどの方法をとることは有効な方法ではない。なぜなら、ジルカロイの酸化のような低速反応の場合、実験全体では極めて長時間かかるからである。特に照射下実験では、キャップセルの限られた個数（多くの場合、1個）や狭い内部空間、放射性試料の取扱いの問題がでてくるので、データの生産性は非現実的なレベルまで低くなるであろう。

それに対し、腐食速度そのものをリアルタイム、in-situに計測できれば、試料及び環境条件の組み合わせの効果に対し、迅速に腐食挙動の知見を得ることができる。また、反応の途中経

過において、いかなる要因がどの段階で反応速度に影響するかの情報も得られる可能性がある。これらは従来の方法では望み得ない利点であり、特に照射環境下では有効であると考えられる。

このような観点に立ち、本研究は、ジルカロイ管の高温高圧水中の腐食速度のリモートセンシングの方法を開発することを目的とした。最終的には、試験炉において被覆材のキャップセル照射を行い、照射下での腐食速度をin-situ計測し、腐食機構を解明することを目的としている。

2. 方 法

2.1 方法の比較

一般に金属材料の表面腐食ないしは酸化を観測する通常の方法としては、一定時間毎の重量変化の測定ないしは酸化膜厚みの測定がある。これらの方法では、腐食環境において反応を継続させたまま、IN-SITU測定することはさまざまな制限がつきまとう。さらに、反応速度それ自体のリアルタイム計測は、ほとんど不可能である。

一方、水環境など、伝導度のある環境物質中の腐食については、特に高温高圧でなければ、従来は直流分極法などの電気化学的方法によって単位表面積あたりの反応速度自体を計測することが行われている⁽⁵⁾。この方法では、イオンや電荷の移動に基づく電流を計測することで、反応速度がわかるのである。ただし、ほとんどの場合常温常圧において参照電極と対電極を用いて試料の腐食電位を制御しつつ反応を持続させている。

しかし、ジルカロイ管の腐食環境は高温高圧水であり、さらには照射キャップセルは試験炉中に深く配置されるので、参照電極を用いた通常の電気化学的方法を適用するのは困難である。

ここで、ジルカロイの腐食速度を測定する方法を比較すると、表1のようになる。

表1による比較検討から、照射条件下では以下に述べるACインピーダンス法が最も有望であると考えられる。この方法では、試料の表面に生成した酸化膜の交流インピーダンスを計測する。この場合、Fig. 1に示すように2枚の同一サイズ同一材料の試料電極を向かい合わせて試験電極とすれば、計測されたインピーダンスから液間抵抗を引いた値を1/2にすることにより試料酸化膜のインピーダンスが求められ、このデータから反応速度が算出される⁽⁶⁾。

ただしこの方法は、通常の電気化学的方法のようにアノード過程とカソード過程とを分離し、それについて反応の種類や反応種、律速段階、反応速度、電位依存性などを分析するわけではない。すなわち、腐食表面の平均的反応抵抗の値を計測し、アノードとカソードの混成した自然腐食電位におけるオーバーオールな反応速度を測定するというものである。そして、以下のような大きな利点がある。

①通常行われるように、作用(=試料)電極と対電極の組み合わせと異なり、参照電極を追加

過において、いかなる要因がどの段階で反応速度に影響するかの情報も得られる可能性がある。これらは従来の方法では望み得ない利点であり、特に照射環境下では有効であると考えられる。

このような観点に立ち、本研究は、ジルカロイ管の高温高圧水中の腐食速度のリモートセンシングの方法を開発することを目的とした。最終的には、試験炉において被覆材のキャップセル照射を行い、照射下での腐食速度をin-situ計測し、腐食機構を解明することを目的としている。

2. 方 法

2.1 方法の比較

一般に金属材料の表面腐食ないしは酸化を観測する通常の方法としては、一定時間毎の重量変化の測定ないしは酸化膜厚みの測定がある。これらの方法では、腐食環境において反応を継続させたまま、IN-SITU測定することはさまざまな制限がつきまとう。さらに、反応速度それ自体のリアルタイム計測は、ほとんど不可能である。

一方、水環境など、伝導度のある環境物質中の腐食については、特に高温高圧でなければ、従来は直流分極法などの電気化学的方法によって単位表面積あたりの反応速度自体を計測することが行われている⁽⁵⁾。この方法では、イオンや電荷の移動に基づく電流を計測することで、反応速度がわかるのである。ただし、ほとんどの場合常温常圧において参照電極と対電極を用いて試料の腐食電位を制御しつつ反応を持続させている。

しかし、ジルカロイ管の腐食環境は高温高圧水であり、さらには照射キャップセルは試験炉中に深く配置されるので、参照電極を用いた通常の電気化学的方法を適用するのは困難である。

ここで、ジルカロイの腐食速度を測定する方法を比較すると、表1のようになる。

表1による比較検討から、照射条件下では以下に述べるACインピーダンス法が最も有望であると考えられる。この方法では、試料の表面に生成した酸化膜の交流インピーダンスを計測する。この場合、Fig. 1に示すように2枚の同一サイズ同一材料の試料電極を向かい合わせて試験電極とすれば、計測されたインピーダンスから液間抵抗を引いた値を1/2にすることにより試料酸化膜のインピーダンスが求められ、このデータから反応速度が算出される⁽⁶⁾。

ただしこの方法は、通常の電気化学的方法のようにアノード過程とカソード過程とを分離し、それについて反応の種類や反応種、律速段階、反応速度、電位依存性などを分析するわけではない。すなわち、腐食表面の平均的反応抵抗の値を計測し、アノードとカソードの混成した自然腐食電位におけるオーバーオールな反応速度を測定するというものである。そして、以下の大きな利点がある。

①通常行われるように、作用(=試料)電極と対電極の組み合わせと異なり、参照電極を追加

して試料電極の電位を制御する必要、たとえば自然腐食電位に保つ必要がなく、計装が単純になる。また、試料電極の自然腐食電位そのものも、温度や照射条件によって、また腐食の進み具合によって変化することが当然予想されるが、これらの変動を逐次測定して参照電極との電位差を制御して試料電極を常に自然腐食電位に保っておくという困難な条件を満たす必要がない。

表1 腐食測定・観察方法の比較

| 評価方法 | 長 所 | 短 所 |
|-------------------------|--|--|
| ACインピーダンス法 | <ul style="list-style-type: none"> ・腐食速度の連続的、Real-Time、そしてin-situ 測定である。 したがって、各種条件、パラメータの影響を迅速に検出できる。 ・酸化膜の多層構造に関する情報が得られる。 ・水質変化を反映した情報も得られる。 ・遠隔測定なので照射下環境にも適用できる。 | <ul style="list-style-type: none"> ・腐食速度に関する絶対値は、この方法自身では得られず、他の方法によるデータと比較することが必要。 一般に、データの解釈に注意を要する。 ・電気的ノイズが測定誤差の大きな要因となる。 |
| 重量増加測定法 | <ul style="list-style-type: none"> ・腐食反応量のデータとしては、明確である。 ・非照射試料では、計測は容易である。 | <ul style="list-style-type: none"> ・表面汚染による誤差がある。 ・試料の形状によっては、単位表面積あたりの正確な重量変化が求めにくい。 ・照射試料では扱いにくい。 ・測定時間間隔が長いので、データ取得能率が低く、複数のパラメータの効果をみるのが困難である。 |
| 金相観察による酸化膜厚み測定法 | <ul style="list-style-type: none"> ・重量増加測定法とほぼ同じ。 | <ul style="list-style-type: none"> ・重量増加測定法とほぼ同じ。 さらに、 ・試料を樹脂に埋め込み、断面を研磨するので、同一試料に対し繰り返し反応させ、計測するのが困難である。 |
| Eddy Currentによる酸化膜厚み測定法 | <ul style="list-style-type: none"> ・重量増加測定法とほぼ同じ。 さらに ・照射リグ内で計測可能 (Halden) | <ul style="list-style-type: none"> ・低分解能で測定誤差が大きく精度を求めるためには金相観察で校正する必要がある。 ・ある程度以上厚い酸化膜にのみ適用可能。 |

②水の放射線分解による水中の水素のフガシティー増大、および放射線による参照電極の電位のドリフトを補正する必要がない。

一方、このような利点を実現するために、以下のような問題を解決する必要がある。

①試料電極は周囲の金属壁面から絶縁する必要がある。

②耐ノイズ性の高い計測方法を用いる必要がある。

③反応速度の絶対値は直接得られないので、重量増加測定などによる補完的測定が必要である。

2. 2 モデルと解析方法

ACインピーダンス法を実施するための基本的問題について以下に検討する。

(1) インピーダンスモデル

①单層酸化膜モデル

液中で腐食しているジルカロイの表面は、最も単純にはFig. 1のような抵抗と容量の並列インピーダンスによって表される⁽⁷⁾。ここで、Cdは電気二重層の容量、Rcは腐食反応における電荷移動抵抗、Rsは試料間の溶液抵抗である。

このモデルに基づけば、試料電極間に交流電圧をかけ、流れる電流を測定し、電圧と電流の絶対値と位相関係の周波数依存性を調べることによりインピーダンスが求められる。

腐食速度はこのRcの逆数に比例するので（この理由は後述する）、インピーダンスデータから腐食速度が求められる。

すなわち、Lead A-Lead B間の交流インピーダンスをZ(ω)とする。ここで、 $\omega = 2\pi f$ 、fは周波数(Hz)である。すると、

$$\begin{aligned} Z(\omega) &= R_s + \frac{\frac{R_c}{j\omega C_d}}{R_c + \frac{1}{j\omega C_d}} \times 2 \\ &= R_s + \frac{2 \cdot R_c}{1 + j\omega C_d R_c} \\ &= R_s + \frac{2 \cdot R_c}{1 + \omega^2 C_d^2 R_c^2} - j \frac{\omega C_d \cdot 2 R_c^2}{1 + \omega^2 C_d^2 R_c^2} \end{aligned} \quad (1)$$

となる。ただし、 $j = \sqrt{-1}$ である。

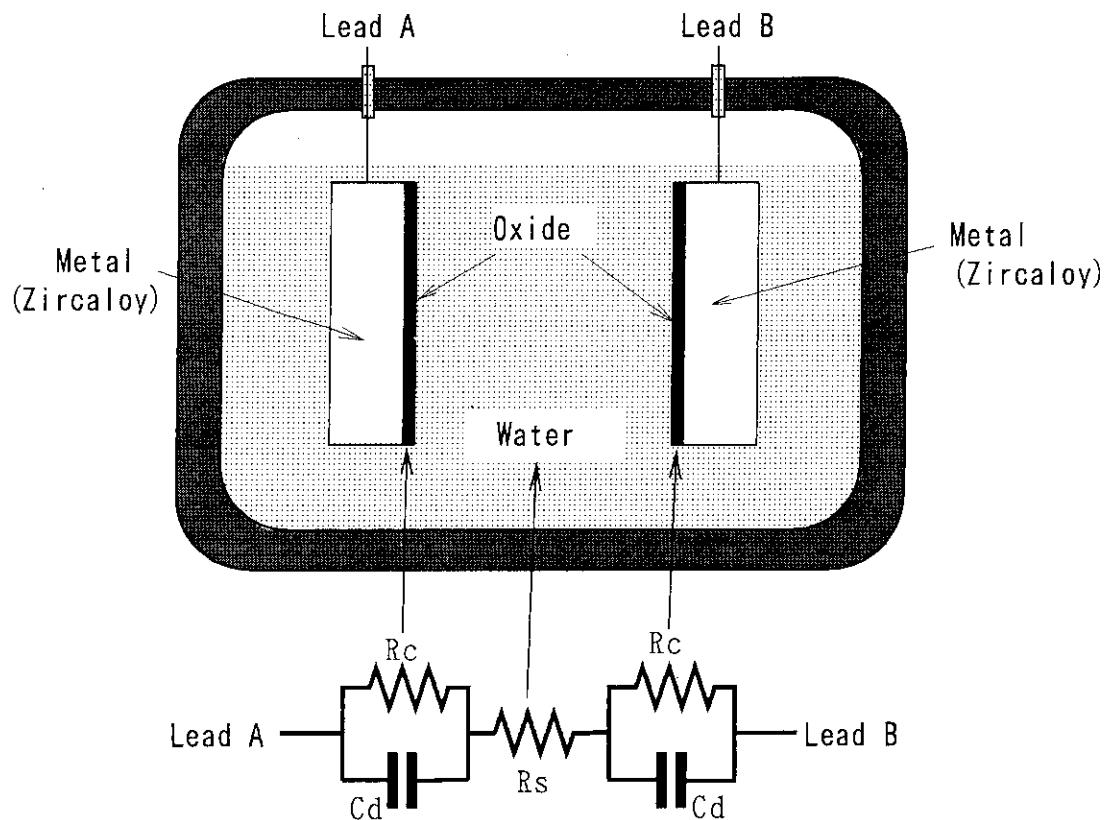


Fig. 1 Impedance model of pre-transition oxide layer formed on the zircaloy in high temperature water

(1)式の実数部を $\text{Re} [Z(\omega)]$ 、虚数部を $\text{Im} [Z(\omega)]$ で表せば、

$$\text{Re} [Z(\omega)] = R_S + \frac{2 \cdot R_C}{1 + \omega^2 C d^2 R_C^2} \quad (2-A)$$

$$\text{Im} [Z(\omega)] = - \frac{\omega C d \cdot 2 R_C^2}{1 + \omega^2 C d^2 R_C^2} \quad (2-B)$$

となる。

次に、Fig. 1 の R_C と Cd の並列回路を Fig. 2 のような R' と Cd' による等価直列回路として表現する。この回路のインピーダンス Z' は、

$$Z' = R' - j \frac{1}{\omega C d'} \quad (3)$$

となる。

Fig. 1 と Fig. 2 は等価回路であるので、 $Z = Z'$ である。

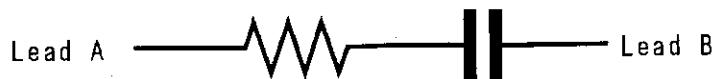


Fig. 2 Impedance model of serial connection of R and C equivalent to the parallel connection of R and C

このとき、式(1)と(3)の実部、虚部はそれぞれ相等しいので、次の関係が成り立つ。

$$R' - R_s = \frac{2 \cdot R_c}{1 + \omega^2 C d^2 R_c^2} \quad (4-A)$$

$$\frac{1}{\omega C d'} = \frac{\omega C d \cdot 2 \cdot R_c^2}{1 + \omega^2 C d^2 R_c^2} \quad (4-B)$$

ここで、式(4-A)の両辺から R_c を引いた式

$$R' - R_s - R_c = \frac{2 \cdot R_c}{1 + \omega^2 C d^2 R_c^2} - R_c \quad (5)$$

を作る。

次に、式(4-A)、(4-B)の両辺を 2乗して加えると、分子分母にそれぞれ $(1 + \omega^2 C d^2 R_c^2)$ が現れるので約分され、整理すると結局

$$(R' - (R_s + R_c))^2 + \left(\frac{1}{\omega C d'}\right)^2 = R_c^2 \quad (6)$$

が得られる。

ここで、 x 軸（実軸）に R' 、すなわち $R \in Z$ 、 y 軸（虚軸）に $1/\omega C d'$ 、すなわち $\text{Im } Z$ をとって式(5)のインピーダンス軌跡を ω をパラメータとして描くと、Fig. 3 に示す半円となり、 x 軸との交点がそれぞれ R_s 、 $R_s + 2R_c$ となるので、これより溶液抵抗 R_s と腐食抵抗 R_c の値が求められる。

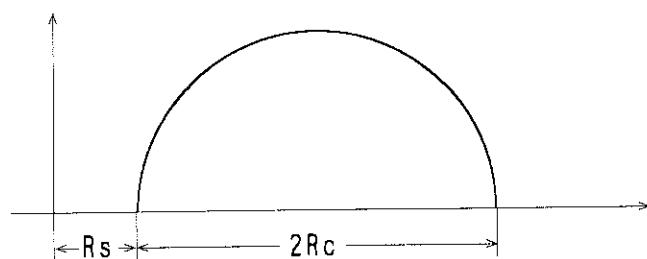


Fig. 3 Cole-Cole plot of pre-transition oxide layer impedance

また、 $1/\omega C d'$ が最大となるとき、この値は円の半径に等しく、

$$1/\omega C d' = R c$$

となるので、式(4-B)より

$$R c = \frac{\omega C d \cdot 2 \cdot R c^2}{1 + \omega^2 C d^2 R c^2} \quad (7)$$

となる。これを $C d$ について解くと、

$$C d R c = 1/\omega \quad (8)$$

が得られる。

このときの周波数を ω^* とすれば、

$$\omega^* = 2\pi f^*$$

として

$$f^* = 1/(2\pi R c C d) \quad (9)$$

の関係が成立し、これから界面の電気二重層容量 $C d$ が算出される。

計測においては、周波数 f を低周波から高周波へ順次変化させて Z (ω) を測定したデータをプロットすることにより、Fig. 3 のような半円の軌跡が得られる。これを Cole-Cole プロットという。

腐食反応速度に対応する腐食電流 $I c$ は、単位面積あたりの金属電極の酸化速度に対応し、

$$I c = 1/(m R c \Phi) \quad (10)$$

と表される⁽⁶⁾。ここで、 m は反応の種類によって決まる定数、 Φ は

$$\Phi = F / (R T) \quad (11)$$

ただし、

F : ファラディー定数 (96485 coulomb/mol)

R : 気体定数 (8.314 Joule/mol·K)

T : 温度 (K)

である。すなわち、反応速度を反映した量は $R c$ のみであるので、ひとつの系について m を実験的ないしは理論的に決定しておけば、以後は $R c$ の測定により $I c$ (= 反応速度) が求められる。

②複層酸化膜モデル

ジルカロイの酸化膜は、遷移点を過ぎて post-transition 領域に入ると、金属相に密着した高々 $2 \mu m$ 程度の薄い保護性のある酸化膜層と、その外側の保護性を失った灰色ないしはピンク色の酸化膜層に分離する。この場合、インピーダンスモデルは、Fig. 4 に示したように、 R と C の並列インピーダンスが直列に結合した形となる。ここで、 R_x は外層酸化膜の電気抵抗、 C_x は外層酸化膜の内外面の間に発生した電位差に起因する吸着イオンによる電気容量である。

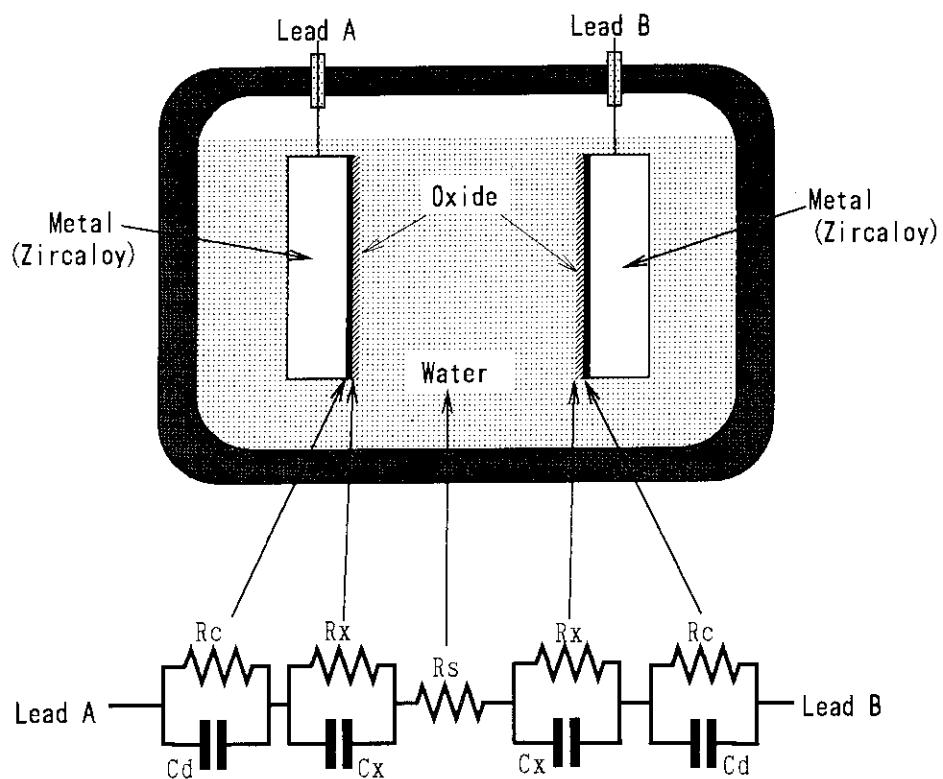


Fig. 4 Impedance model of post-transition oxide layer formed on zircaloy in high temperature water

Fig. 1 の場合と異なるのは、 R_x が酸化膜の単なる電気抵抗を表しているに過ぎない点である。すなわち、外層酸化膜は腐食反応に対し律速性を持たず、単に水分子及び電離水イオンや金属イオンなどの荷電粒子の拡散に対する抵抗を持つだけである。したがって、外部電場に対応して流れる電流（荷電粒子の流れ）により、電位降下の作用を持つ抵抗成分として働くのである。この場合のCole-Coleプロットは、Fig. 5 の様に、2 個の円弧を連結した形状となり、それぞれの円弧の弦長に対し、 $2 R_x$ 及び $2 R_c$ が対応する。

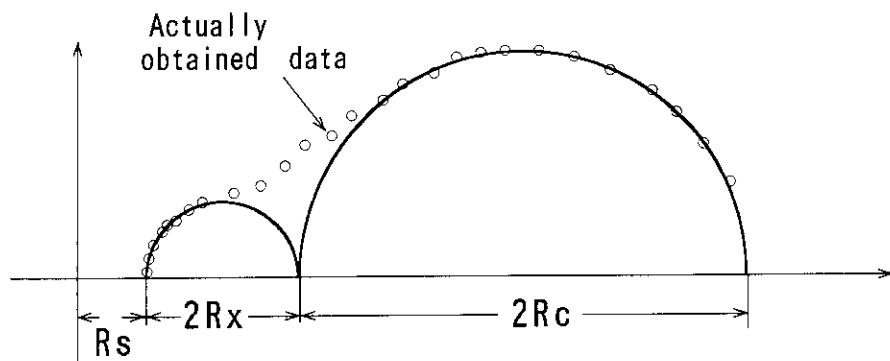


Fig. 5 Cole-Cole plot of post-transition oxide layer impedance

ただし、実際にデータをプロットすると、多くの場合、円弧の境界は連続した曲線で結ばれ、不明確になるので注意が必要である。

(2) F R A法 (Frequency Response Analysis Method、周波数応答分析法)

F R A法は、インピーダンスデータを求めるためのフーリエ積分法の応用のひとつである。その原理は、水流らによれば以下のように説明される⁽⁸⁾。

腐食系に周波数 ω_0 の交流電圧 $E_0 \cos \omega_0 t$ を印加すると、系のインピーダンスにより流れる電流は電圧に対し位相差を生じ、

$$i_0(t) = A \cos \omega_0 t + j B \sin \omega_0 t \quad (12)$$

となる。ここで三角関数の直交性により次式が成立する。ただし、m、nは整数、Tは周期 $2\pi/\omega_0$ である。

$$\frac{2}{nT} \int_0^{nT} i_0(t) \cos \omega_0 t dt = \begin{cases} 0 & (\omega = m\omega_0, m \neq 1) \\ A & (\omega = \omega_0) \end{cases} \quad (13)$$

$$\frac{2}{nT} \int_0^{nT} i_0(t) \sin \omega_0 t dt = \begin{cases} 0 & (\omega = m\omega_0, m \neq 1) \\ jB & (\omega = \omega_0) \end{cases} \quad (14)$$

式(10)、(11)より、 $\omega = \omega_0$ に選べば、与えた周波数の成分のみの実数部と虚数部が求められる。このことは、測定される電流に ω_0 とは異なる周波数成分を持った雑音が含まれていても、それらに影響されることなく

$$\text{Re}[Z(\omega)] = \frac{2}{nT} \int_0^{nT} i_0(t) \cos \omega_0 t dt \quad (15)$$

$$\text{Im}[Z(\omega)] = \frac{2}{nT} \int_0^{nT} i_0(t) \sin \omega_0 t dt \quad (16)$$

$$I_0 = (\text{Re}^2[i_0(\omega_0)] + \text{Im}^2[i_0(\omega_0)])^{0.5} \quad (17)$$

$$\theta = \arctan(\text{Im}[i_0(\omega_0)] / \text{Re}[i_0(\omega_0)]) \quad (18)$$

により電流の振幅の絶対値 I_0 と、電圧を基準にした位相差 θ を求められること、また系の ω_0 におけるインピーダンスの絶対値は

$$Z(\omega_0) = E_0 I_0 \quad (19)$$

により算出されることがわかる。

すなわち、微小交流電圧に対して試料のインピーダンスを流れる微小電流の振幅及び位相が、

極めて高いS/N比で測定できる方法である。

以上的方法の出発点となる、春山らの基礎的理論モデル⁽⁹⁾の説明をAppendixに示す。

(3) 腐食速度の導出の具体的方法

式(10)及び(*12)のmの値は以下の2因子から決定される。

- ①アノード、カソード反応の種類、関与する荷電粒子の電荷数。
- ②金属-金属イオン間の距離のある位置に、M→M^{z+}の反応の活性化エネルギーの頂点が存在するが、この位置を表す対称因子α。

春山らの解析⁽⁹⁾によれば、腐食系を構成する反応を、(式(*1)(*2)を再記して)



としたとき、反応(*1)及び(*2)における対称因子をそれぞれα₁、α₂とすれば、

$$m = (1 - \alpha_1) n_1 + \alpha_2 n_2 \quad (20)$$

となる。ここでn₁、n₂は反応系の速度、濃度などによらず一定であり、α₁及びα₂は活性化エネルギー障壁の頂点の位置としてほぼ0.5であり、他の条件にあまり影響されない。

したがって、式(10)及び(11)を用いて、腐食電流密度I_cを算出することができる。

以上が春山の理論的解析である。繰り返せば、反応速度を反映した量はR_cのみであるので、ひとつの系についてmは式(20)からも、あるいは実験的にも決定できるので、以後はR_cの測定により、I_c(=反応速度)が求められる。

ここで、ジルカロイの腐食の場合のI_cと腐食(酸化)速度との換算式を以下に示す⁽¹⁰⁾。

$$1 \text{ mg/dm}^2 \cdot \text{day} = 1.396 \cdot 10^{-6} \text{ A/cm}^2 \quad (21)$$

$$1 \text{ g/m}^2 \cdot \text{day} = 1.396 \cdot 10^{-5} \text{ A/cm}^2 \quad (22)$$

$$1 \text{ g/m}^2 \cdot \text{h} = 5.817 \cdot 10^{-7} \text{ A/cm}^2 \quad (23)$$

である。

2. 3 計測システム

(1) 計測システムの構造

FRA法を実施するために用いた計測システムのブロックダイアグラムをFig. 6に示す。

ホストパソコンと2台のデジタルウエイブメモリは、GPIBバスによって接続されている。ウェイブメモリWM①からD/A変換されたアナログ出力としてのある单一周波数Fのサインカーブ電圧が、絶縁アンプISA①を介して電圧分割抵抗R1+R2に5周期分途切れなく加えられる。

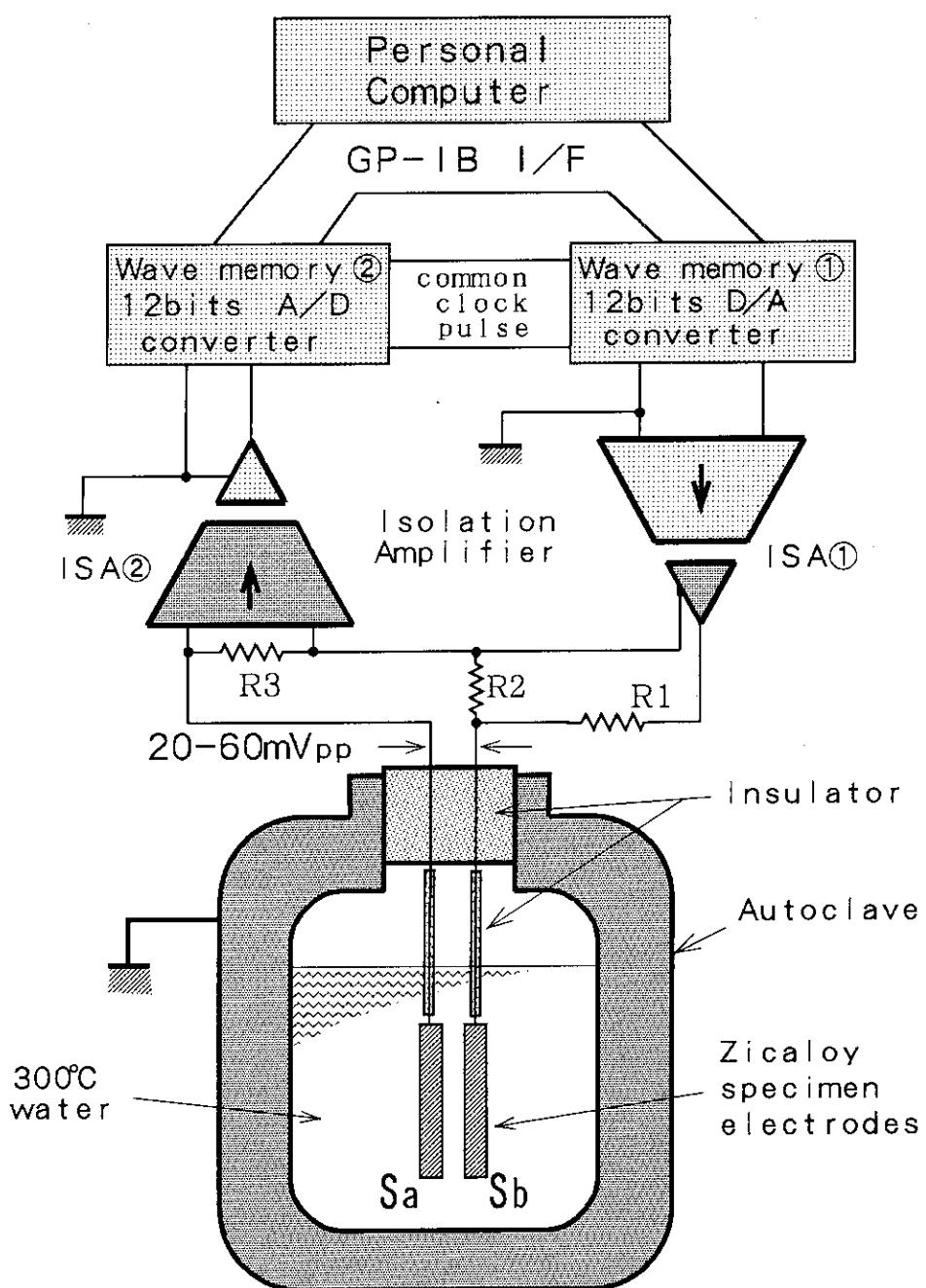


Fig 6 Schematics of an in-situ measuring circuit for Zircaloy corrosion rate in high temperature, high pressure water.

この交流電圧は R2 の両端には約 20 mV の振幅となり、この電圧が試料電極 Sa-Sb間にかかる。このとき同時に、Sa-Sb間、すなわち

Sa : [一方の試料電極金属] → [その表面上の酸化膜] → [水]
→ [もう一方の試料表面上の酸化膜] → [もう一方の試料金属] : Sb

の間を流れる電流を抵抗R3が電圧に変換し、プリアンプによって増幅する。この信号は、絶縁アンプISA②を通してウェイブメモリWM②に入力され、A/D変換され、メモリに記憶される。

記憶されたデータのうち最初の1周期を除いた4周期分のデータが、パソコンに送られて4周期平均をとられ、式(15)～(18)にしたがって解析処理され、その周波数におけるインピーダンスが求められる。

こうして、周波数を低周波側から漸次増加させつつ、各周波数ごとにインピーダンスが計測される。周波数範囲は試料によって異なるが、0.5 mHz～100 Hzの範囲である。

ウェイブメモリWM①及びWM②においてはクロック信号が共通なので、全く同一のタイミングでA/DおよびD/A動作が行われる。すなわち、ウェイブメモリWM①から一つのデータがD/A変換されて試料に印加された瞬間、WM②ではそれによって流れた電流値をサンプリングしている。こうして、FRA法のデータ取得が実現する。

(2) 計測回路

計測回路の主要要素としてFig. 6に示したパソコン、デジタルウェイブメモリ、および絶縁アンプ回路の仕様は以下の通りである。

①パソコンはPC-9801Vm11、GP-IB I/FはPC-9801-29N、ソフトウェアはN88BASIC(MS-DOS)ver. 6を用い、一部に機械語関数を用いた。

②ウェイブメモリWM①、②：オートニクス社製 S210オートデジタイザ。A/D変換の分解能は12 bit、メモリ長は64 kワード/チャンネルである。

③絶縁アンプ回路をFig. 7に示す。絶縁アンプ素子にはHewlett Packard社のHCPL7800を、また増幅素子(プリアンプ)にはバーブラウン社のINA114を用いた。絶縁アンプによって試料をその周囲及び他の計測器から電気的に絶縁した理由は、後にも述べるが、試料がオートクレーブの内壁面とガルバニックカップリングを形成して腐食挙動に大きな影響を被ることを避けるためである。

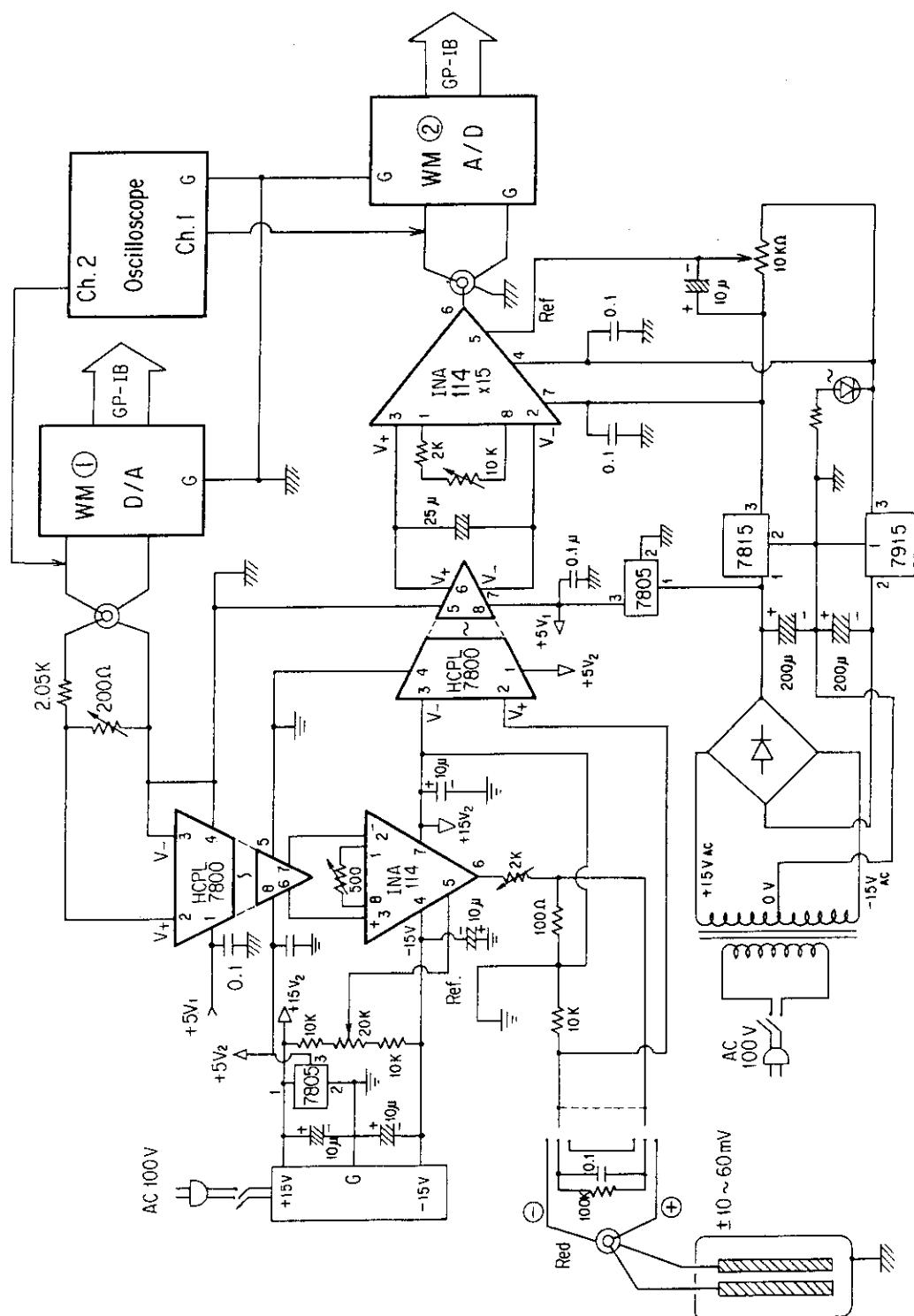
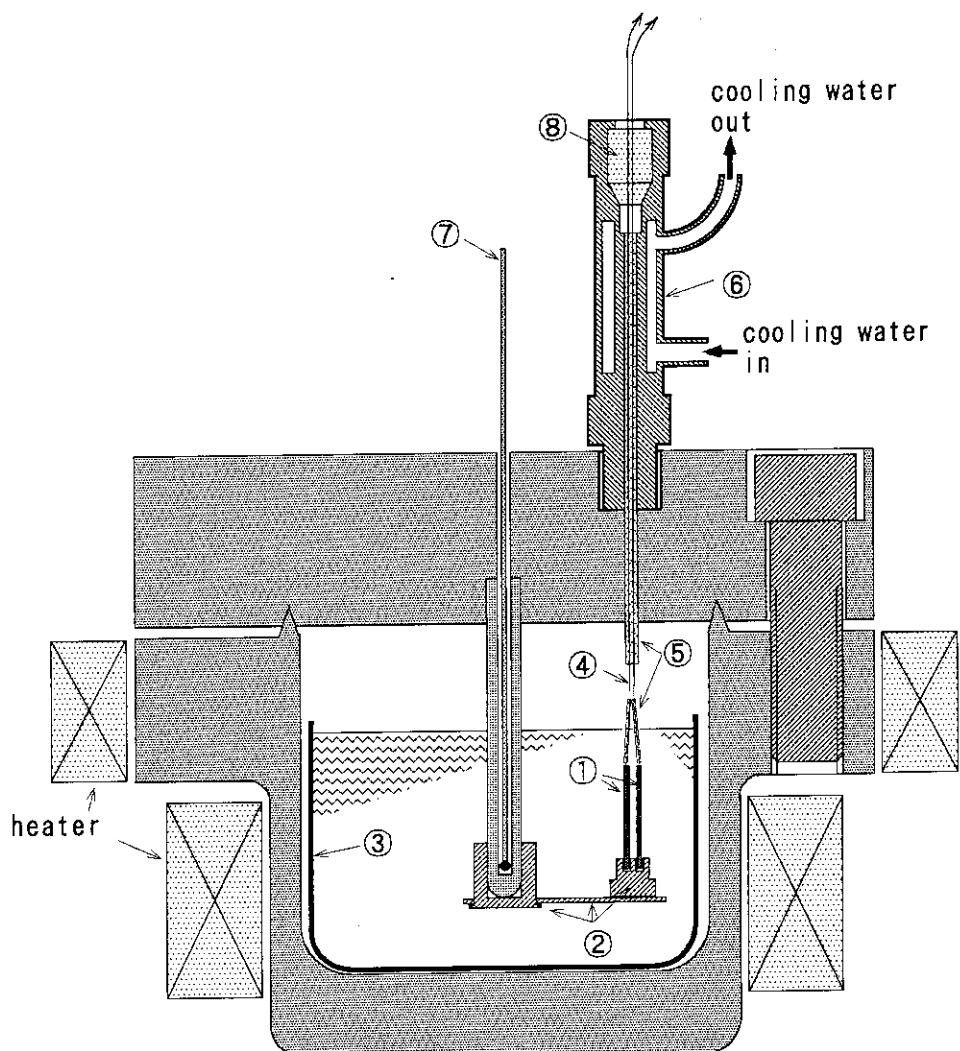


Fig. 7 Isolation amplifier circuit used in AC-impedance method.

(3) オートクレーブ

使用したオートクレーブ及び試料、電極などの構造をFig. 8に示す。



- ① Zircaloy specimen electrodes, ② Zircaloy holder,
- ③ Zirconium beaker, ④ Pt lead wire, ⑤ Alumina insulator,
- ⑥ Water jacket, ⑦ Thermocouple lead, ⑧ Teflon packing

Fig. 8 Apparatus for in-situ monitoring of Zircaloy corrosion rate in high temperature water by AC impedance method

オートクレーブ内容積は 960 c.c., 内部直径は 110 mm、深さ 102 mm、材質はインコネル 600 である。蓋にはチタン製熱電対保護管と、試料からの電気リードを取り出す水冷式絶縁ノズルが取り付けられている。

電気リードは直径 0.5 mm の Pt あるいは Au 線、これらの絶縁圧力バウンダリにはテフロンを用いた。

ノズル内のリード線はアルミナ管を通して絶縁され、オートクレーブ内の水面上に達している。オートクレーブ内にはジルコニウムビーカーをいれ、高温水のオートクレーブ内壁面からの汚染を極力抑制している。

2.4 試料電極

試料は PWR の 17×17 集合体用ジルカロイ-4 被覆管（外径 9.50 mm、内径 8.2 mm、肉厚 0.64 mm）である。これを軸長 30 mm に切断し、さらに軸方向に平行に 2 分割し、バイスに挟んで圧縮して偏平化し、板状電極とした。したがって、多少湾曲が残っているものの、縦 30 mm × 横 13 mm、片側表面積は 3.9 cm^2 となった。

この試料に直径 0.3 mm の Pt 線を熔着してリード線とし、リード線を含めた重量を秤量した。

この状態で、すなわち酸化膜の無い状態でそのまま用いるか（試料 F）、あるいは 450°C 1 気圧の水蒸気流中で所定の時間予備酸化させ（試料 P1 及び P2）、表面に酸化膜をつけて用いた。

試料をオートクレーブ中に静置するために、まず試料に熔着したリード線にアルミナパイプをかぶせ、このリード線の端をノズルからでてきているリード線の端に巻き付けて接続した。

さらに、2枚の試料電極板の間隔と相対的位置を固定するために、ジルカロイ-4 製の円筒形ホルダーを用いた。Fig. 8 に示す様に円筒の縁に 2 mm 間隔で幅 1 mm × 深さ約 4 mm のスリットを 2 本入れ、このスリットに試料の端が挟み込まれて、相対的な位置が保持される。スリットと試料との接触面積は高々数 mm^2 である。

このホルダーを熱電対保護管先端に取り付けた同じくジルカロイ-4 製のパイプで支えた同じくジルカロイ-4 製のプレートの上に乗せ、縦方向の位置を保持する。

このホルダーおよびパイプは、あらかじめ水蒸気中 450°C で約 10 時間酸化し、表面に緻密な黒い酸化膜がついている。さらにプレートにも高温水中で酸化膜が生成する。こうして、試料と熱電対保護管までの何層もの酸化膜の高い電気抵抗により、試料相互、及び試料とオートクレーブ本体との良好な絶縁が維持される。

すなわち、試料電極は、ウェイブメモリやパソコンなどの外部測定装置とは絶縁アンプ回路によって、またオートクレーブともホルダーによって絶縁されている。したがって、試料は高温水中でそれ自身の自然腐食電位を保ちつつ腐食が進み、オートクレーブ材とのガルバニックカップリングなどによる腐食特性への電気化学的影響は免れている。

なお、試料の組成（JIS-H4751, ZrTN 804 D をベースとする）、サイズ、予備酸化履歴などを

表2～表4にまとめて示す。

表2 試料の合金組成の規格値 (w t %)

| Sn | Fe | Cr | Fe+Cr | O | Zr |
|-----------|-----------|-----------|-----------|-------|----|
| 1.20-1.45 | 0.18-0.24 | 0.07-0.13 | 0.28-0.37 | 0.113 | 残部 |

(H : 7ppm、N : 44ppm)

表3 被覆管と試料の諸元

| | | |
|---|-----------------------------|-----------|
| 被覆管：外径9.50(± 0.04)mm、内径8.22(± 0.04)mm、肉厚 ≥ 0.59 mm | | |
| 機械的性質(最終歪取り焼鈍済) | | |
| | 常温 | 385°C |
| 引張強さ(kg/mm ²) | 80.6～80.9 | 46.6～46.7 |
| 耐力 (kg/mm ²) | 60.6～61.1 | 37.0～37.5 |
| 伸び(%) | 15.6～16.0 | 19.8～21.8 |
| 試料のサイズ | | |
| 縦横 13×30 mm、 | 片側表面積 3.9 cm ² | |
| | 全体の表面積 約8.3 cm ² | |

表4 試料表面の(予備)酸化条件

| 試料No 条件 | F | P 1 | P 2 |
|------------------|------------------------|----------------------------|-----------------------------------|
| 予備酸化条件 | 酸化無し | 450°C × 660 h 1atm 水蒸気中 | 450°C × 1145 h 1atm 水蒸気中 |
| 予備酸化による 重量増加量 | 0 | 11.4 mg/cm ² | 14.7 - 15.6 mg/cm ² |
| 高温水中酸化条件 | 純水 300±1°C、8.2～8.4 MPa | | |

2.5 測定

インピーダンス測定は、水温が300°C、圧力約8.3 MPaに達した後、1回／日～1回／3日程度の頻度で行った。1回の測定には、腐食速度が早い段階では2時間程度、遅い段階では5時間程度を要した。

2. 6 水の入れ替え

静止水型のオートクレーブであるので、長時間の反応をさせる場合は、途中で水の入れ替えをすることがある。この場合、いったん温度を室温まで下げ、蓋を開け、水を吸い出し、試料など中のものを精製水で洗浄した。その後、再び新たな精製水を注入し、密閉した後昇温した。この間、試料はホルダーに取り付けられたままであり、リード線の接続もそのまま維持された。

3. 結 果

3. 1 予備酸化試料の重量増加

Fig. 9に、予備酸化した試料P 1、P 2の単位面積あたりの重量増加を示す。データは、いづれも予備酸化を終えるまでに途中で何回か電気炉から取り出して計測したものである。複数の試料において、データはよく1本の直線に乗っている。予備酸化した試料P 1は、450°C、1気圧の水蒸気中で660時間、P 2は1145時間酸化させ、それぞれ $11.4 \text{ g}/\text{m}^2$ および $14.7 \sim 15.6 \text{ g}/\text{m}^2$ の重量増加があった。いづれも 450°Cにおける遷移点(Transition)を越えており、表面は灰黒色で光沢を失っていた。

Fig. 9には、Hillnerの実験式から得た破線を参考比較のために示す。Hillnerの実験式は以下の通りである⁽¹⁾。

$$\Delta W^3 = 6.36 \times 10^{11} e \times p (-27095 / RT) \cdot t \quad (24)$$

$$\Delta W = 1.12 \times 10^8 e \times p (-24895 / RT) \cdot (t - t_t) + \Delta W_t \quad (25)$$

$$\Delta W_t = 75.3 e \times p (-1100 / RT)$$

ここで ΔW^3 : 3乗則領域での重量増 (mg/dm^2)

ΔW : 1乗則領域での重量増 (mg/dm^2)

ΔW_t : 遷移点における重量増 (mg/dm^2)

R : ガス定数 ($= 1.987 \text{ cal}/\text{Kmol}$)

T : 温度 (K)

t : 時間 (day)

である。

3. 2 酸化膜のインピーダンス変化

(1) 予備酸化の無い試料

予備酸化の無い試料F 1の酸化膜のインピーダンスを高温水中でFRA法により計測した結果を、Cole-Coleプロットの形でFig. 10-A、B、Cに示す。

2. 6 水の入れ替え

静止水型のオートクレーブであるので、長時間の反応をさせる場合は、途中で水の入れ替えをすることがある。この場合、いったん温度を室温まで下げ、蓋を開け、水を吸い出し、試料など中のものを精製水で洗浄した。その後、再び新たな精製水を注入し、密閉した後昇温した。この間、試料はホルダーに取り付けられたままであり、リード線の接続もそのまま維持された。

3. 結 果

3. 1 予備酸化試料の重量増加

Fig. 9に、予備酸化した試料P1、P2の単位面積あたりの重量増加を示す。データは、いづれも予備酸化を終えるまでに途中で何回か電気炉から取り出して計測したものである。複数の試料において、データはよく1本の直線に乗っている。予備酸化した試料P1は、450°C、1気圧の水蒸気中で660時間、P2は1145時間酸化させ、それぞれ $11.4\text{g}/\text{m}^2$ および $14.7\sim15.6\text{g}/\text{m}^2$ の重量増加があった。いづれも 450°Cにおける遷移点(Transition)を越えており、表面は灰黒色で光沢を失っていた。

Fig. 9には、Hillnerの実験式から得た破線を参考比較のために示す。Hillnerの実験式は以下の通りである⁽¹¹⁾。

$$\Delta W^3 = 6.36 \times 10^{11} e \times p (-27095 / RT) \cdot t \quad (24)$$

$$\Delta W = 1.12 \times 10^8 e \times p (-24895 / RT) \cdot (t - t_t) + \Delta W_t \quad (25)$$

$$\Delta W_t = 75.3 e \times p (-1100 / RT)$$

ここで ΔW^3 : 3乗則領域での重量増 (mg/dm^2)

ΔW : 1乗則領域での重量増 (mg/dm^2)

ΔW_t : 遷移点における重量増 (mg/dm^2)

R : ガス定数 ($= 1.987\text{cal}/\text{Kmol}$)

T : 温度 (K)

t : 時間 (day)

である。

3. 2 酸化膜のインピーダンス変化

(1) 予備酸化の無い試料

予備酸化の無い試料F1の酸化膜のインピーダンスを高温水中でFRA法により計測した結果を、Cole-Coleプロットの形でFig. 10-A、B、Cに示す。

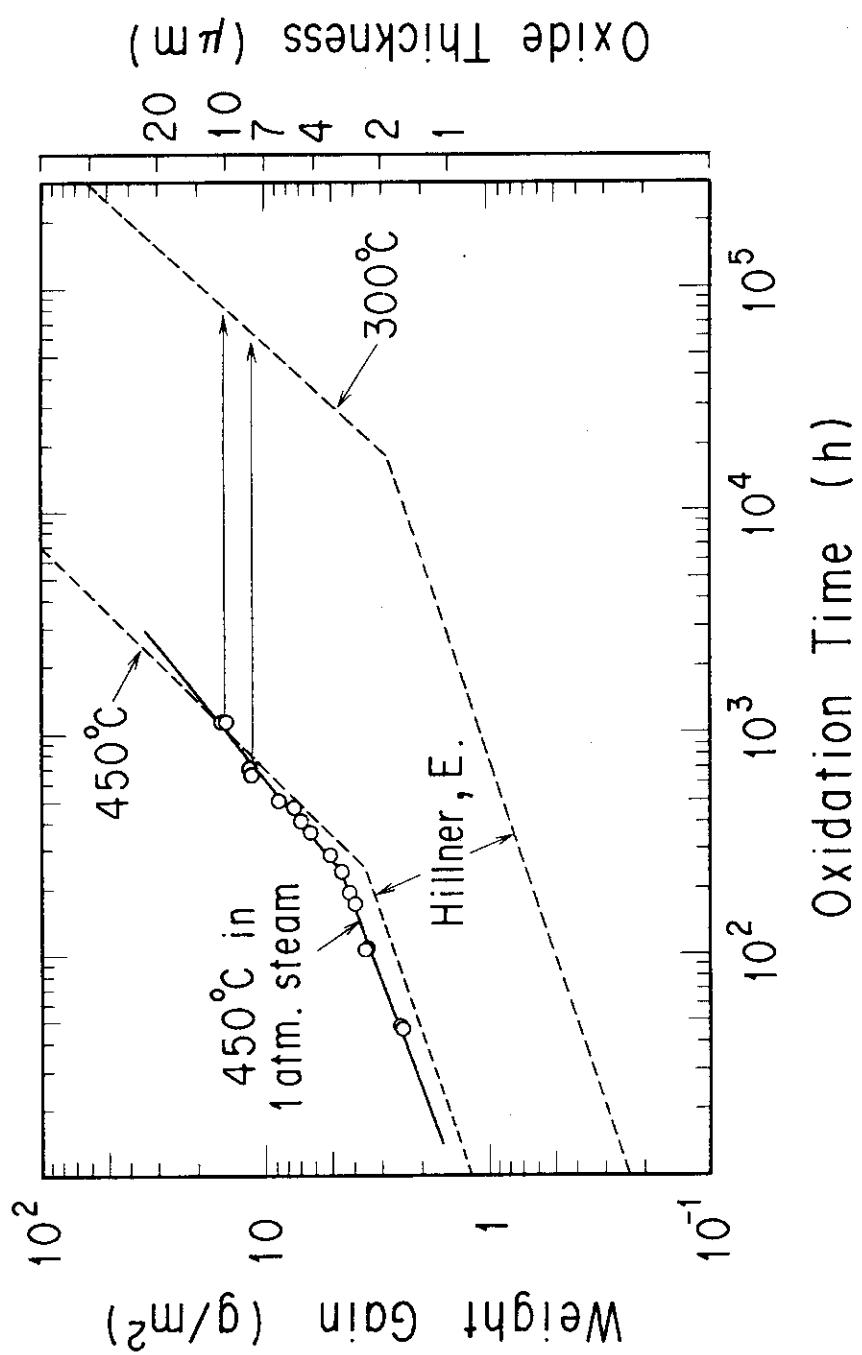


Fig. 9 Weight gain of Zircaloy-4 sample oxidized at 450 °C in 1 atm. steam.
The broken lines indicate the values derived from Hillner's
empirical equation.

R_s の値及び試料の間隔から見積もった高温高圧水の伝導度は、以下に算出するように~1.0 $\mu S/cm$ のオーダーであり、静止水型オートクレーブとしても水の純度はそれほど低くはない。また、PWR中での高温水の伝導度が水分子の高温解離や放射線分解により数 $\mu S/cm$ 以上と推測されることを考えると⁽¹²⁾、著しくかけ離れた値ではない。

すなわち、

$$D_w = d / R_s \quad (26)$$

ここで、

D_w : 水の伝導度 ($\mu S/cm$)

R_s : Cole-Coleプロットによって

得られた溶液抵抗 (約 0.7 $\Omega \cdot m^2$)

d : 試料電極間隔 (約 1.5 mm)

であり、これらの数値より、 $D_w = 2.0 \mu S/cm$ が得られる。

腐食反応時間の経過が少ない場合の Fig. 10-A は、かなり歪んだ円弧である。しかし、反応の経過とともに歪は減少し、Fig. 10-Bにおいては、対称性のある円弧となる。

水中反応を開始して 334 時間 (Fig. 10-B) の後、水の入れ替えを行った。すなわち、Fig. 10-C は、水を入れ換えた後のデータである。データ点が円弧の左半にのみプロットされている理由は、Cdの値が非常に増加したので、最低周波数 0.5 MHzにおいてもデータ点は円弧の中央にしか届かなかったためである。しかし、データ点は真円弧によく乗ったので、その円弧をそのまま右半分にも延ばし、対称性のよい円弧を描いた。

(2) 予備酸化した試料

試料 P 1 の高温水中のインピーダンスの Cole-Cole プロットを Fig. 11-A~E に示す。水の入れ替えは、水中反応を開始して 676 時間後および 992 時間後に行った。

Fig. 11-D 及び E は、それぞれ 1 回目及び 2 回目の水入れ替え後のデータの一例である。試料 P 2 のデータについても同様に Fig. 12-A~C に示す。水の入れ替えは 336 時間後に行った。したがって Fig. 12-C は水入れ替え直後のデータである。

3. 3 腐食速度の算出

インピーダンスの Cole-Cole プロットにおける R_c の値から、2 章に述べた方法にしたがって腐食速度を R_c の逆数として表し、Fig. 13 に示す。

Fig. 13において、斜めの破線及びその延長の破線は、Hillner の実験式(24)及び(25)を微分して腐食速度を出し、それを式(10)、(23)を用いて R_c の逆数に換算して示したものである。

この実験式では約 2000 時間までは、3 乗則領域であり、したがって破線は $-1/3$ の勾配をもつ。それ以後は、遷移し (Transition Point を越え)、反応速度が一定の領域になる。

この破線を腐食速度の標準的な予測とみなすこととする。

次に、予備酸化のない試料F(△)においては、腐食速度は反応時間の経過とともに、破線よりやや大きな勾配で低下していく。しかし、水を入れ換えると、急速に上昇した。その後測定されたインピーダンスのCole-Coleプロットは、低周波側が測定限界となり、十分な円弧を描くだけのデータが得られなくなったので、測定を打ち切った。

試料P1(○)においては、腐食速度は試料Fと同様に破線よりやや大きな勾配で低下していく。水を入れ換えると、腐食速度は一時的に大きくなり、その後急速に低下していく。2回目の水入れ替え後は、そのようなことはなく、変化は小さくなった。1回目の水入れ替え後の、腐食速度の算出法をFig. 11を例に取り説明する。すなわち、プロットされた誤差線をつけたデータにおいて、○印の位置は、たとえばFig. 11-D, Eに示したデータ点を連ねた円弧全体の弦長から算出した腐食速度であり、○印の上に添えた誤差線の上端の位置は、同図において右側の円弧の弦長のみによって算出した腐食速度である。この場合、○印の値が腐食速度としてより妥当であろうと判断した。

試料P2(●)においては、腐食速度は試料F及びP1と同様な勾配で低下し、やはり水の入れ替えにより、少し増大した後に大きく減少した。試料Fの場合と同様に、Cole-Coleプロットにおいて、低周波側のデータがとれなくなった時点で測定を打ち切った。

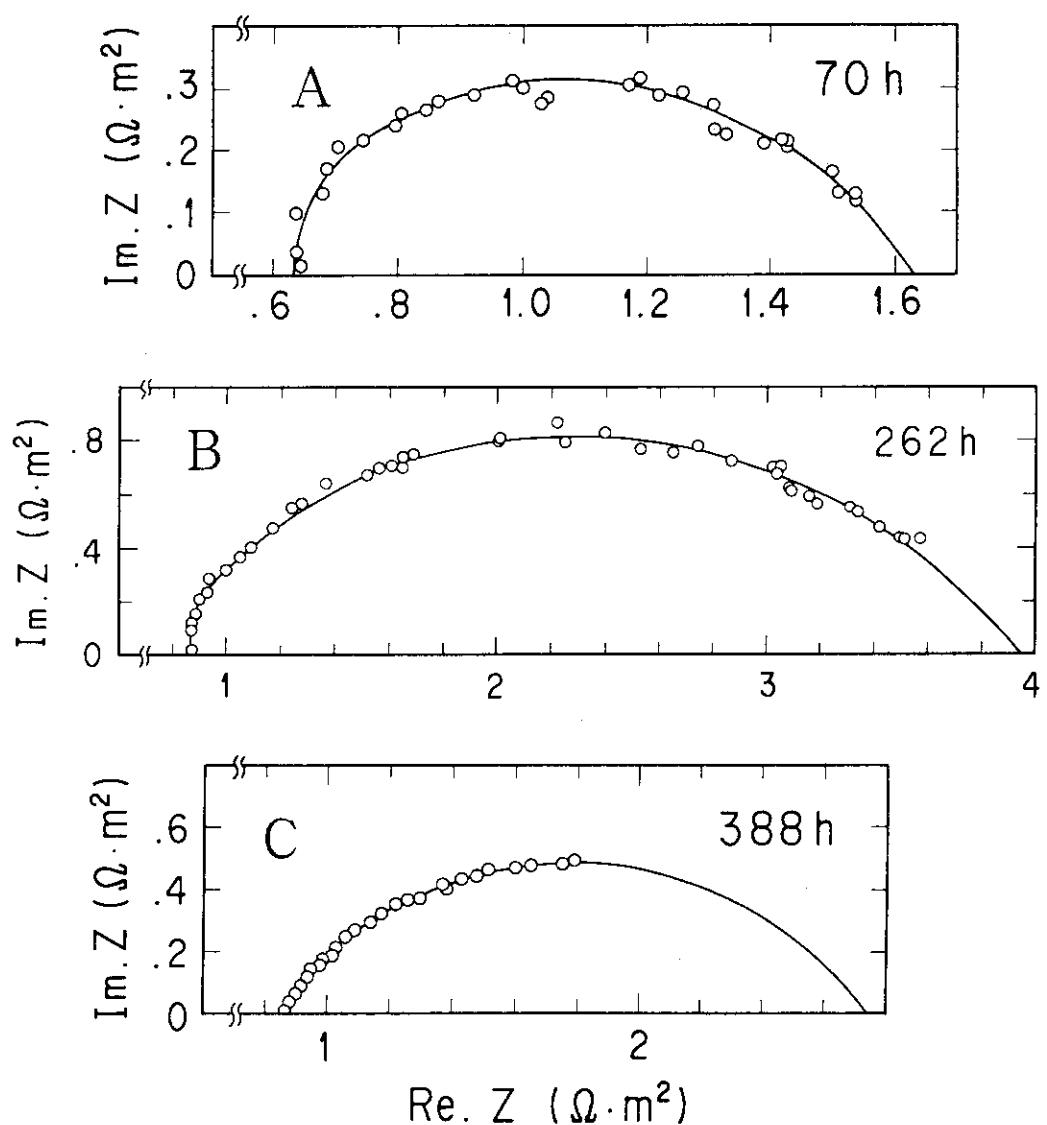


Fig.10 Cole-cole plot of the impedance data of Zircaloy-4 sample oxidized in pressurized water at 300°C.

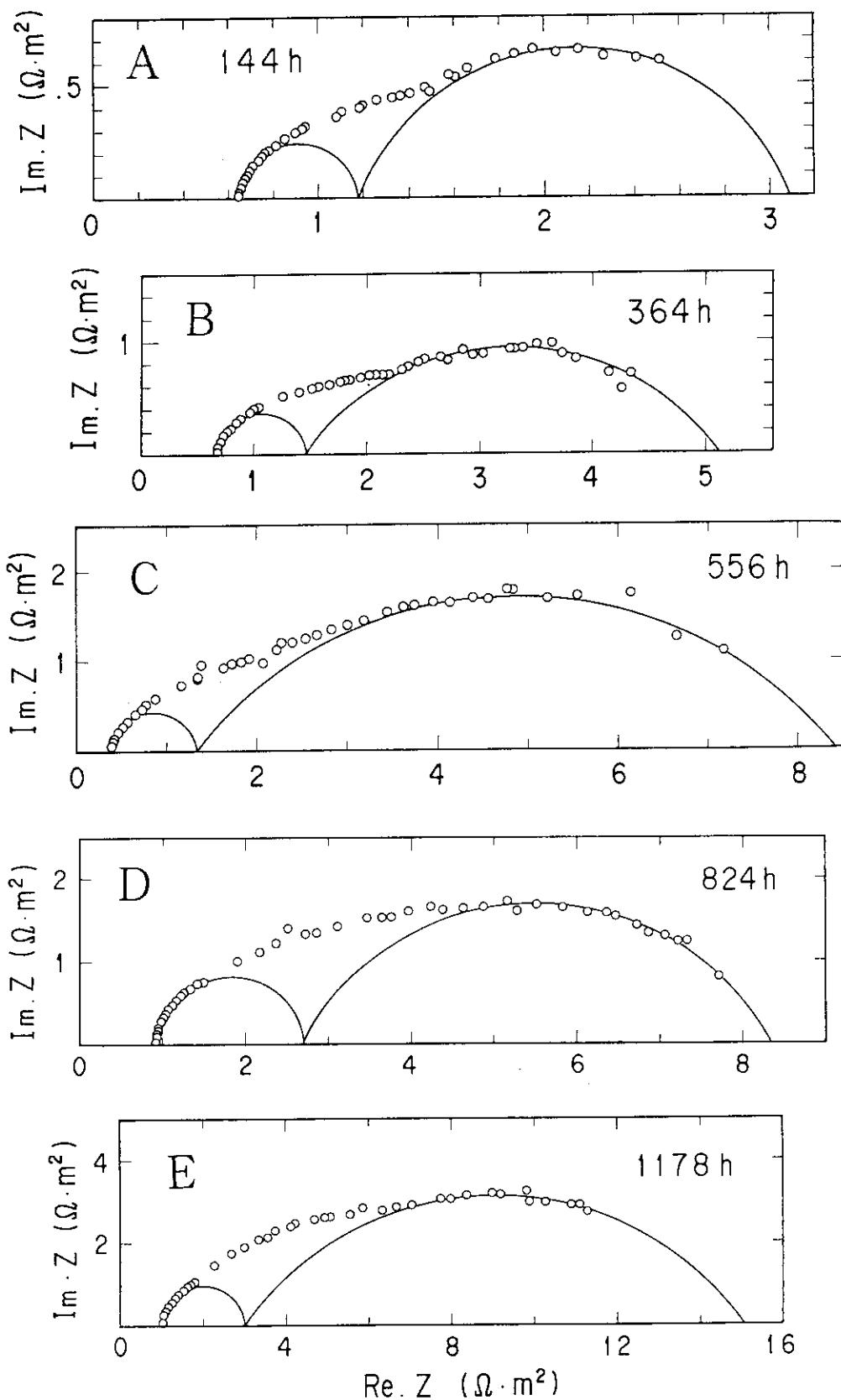


Fig.11 Cole-cole plot of the impedance data of Zircaloy-4 sample oxidized in pressurized water at 300°C.
The sample was pre-oxidized at 450°C in steam for 660h.

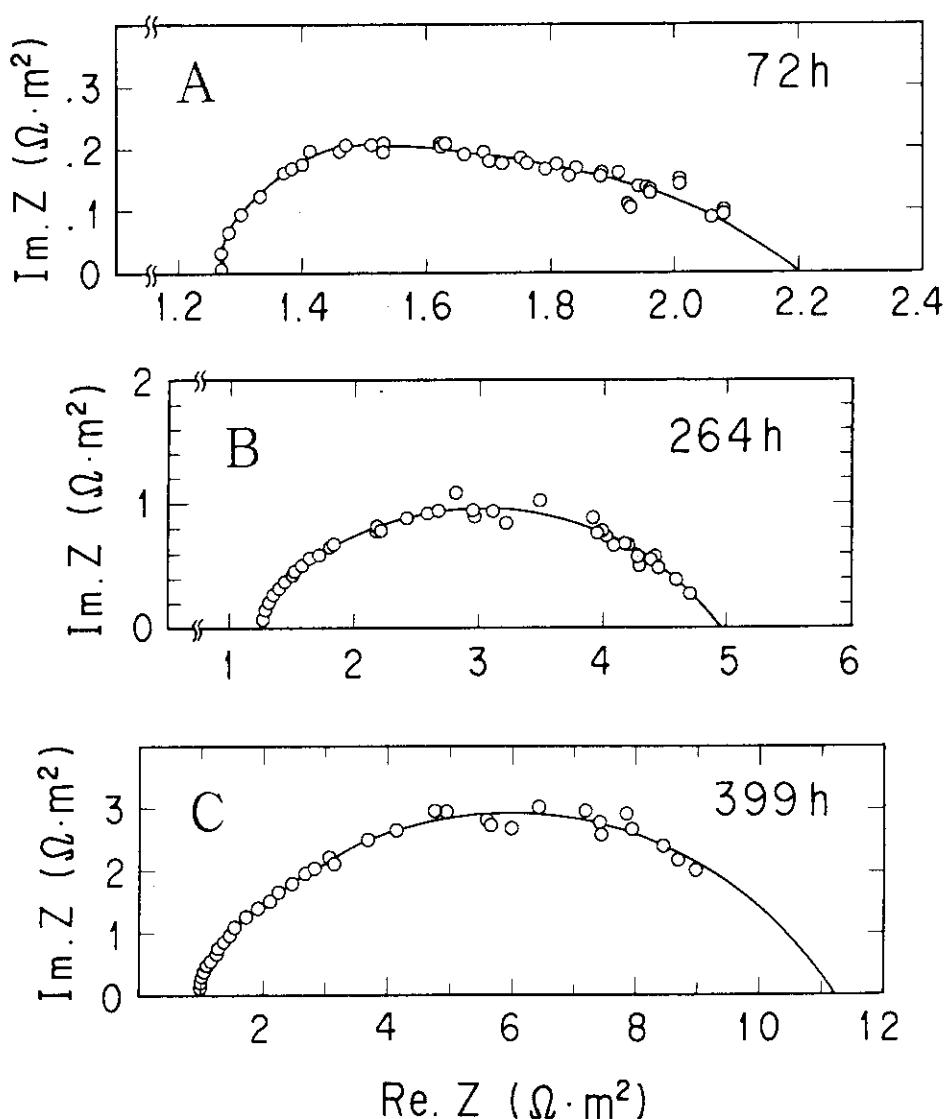


Fig.12 Cole-cole plot of the impedance data of Zircaloy-4 sample oxidized in pressurized water at 300°C.
The sample was pre-oxidized at 450°C in steam for 1145h.

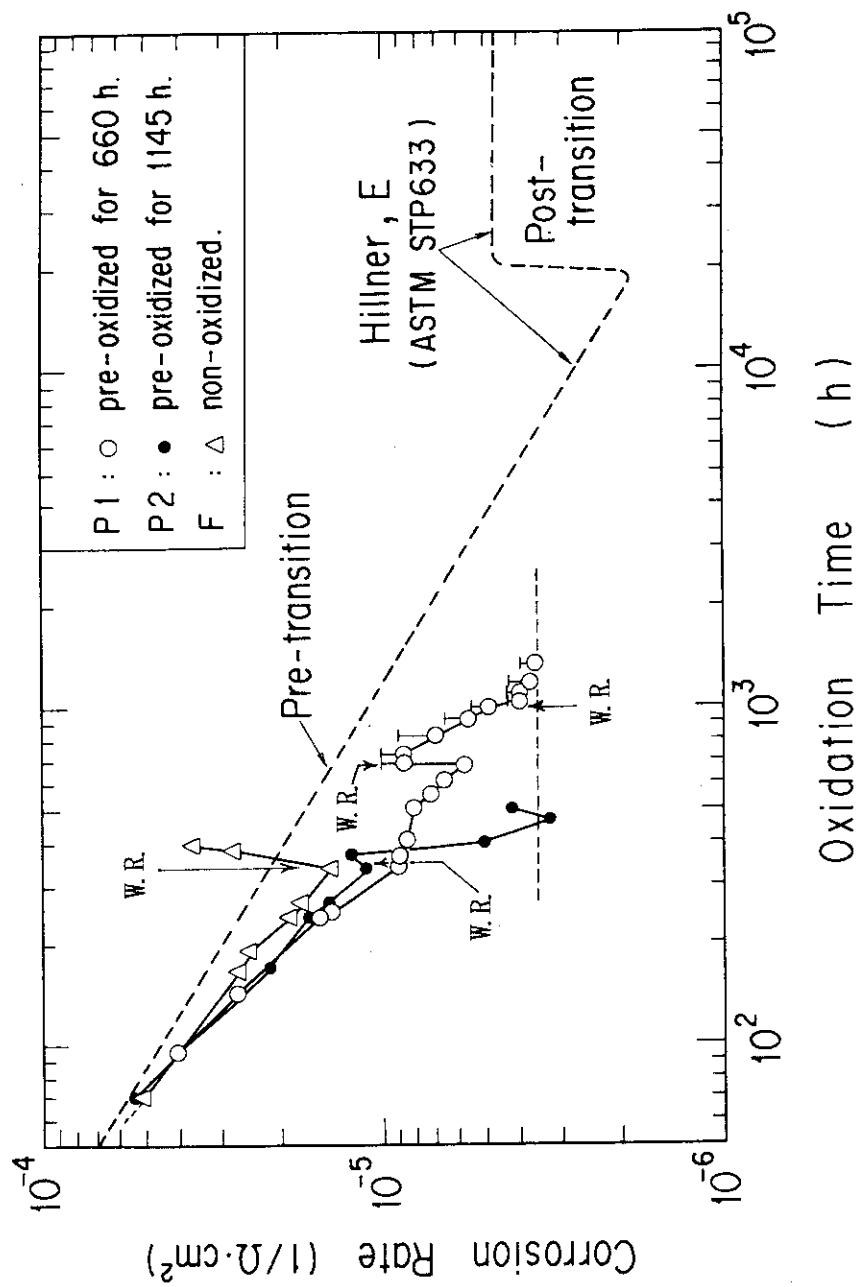


Fig.13 Comparison of oxidation rate of Zircaloy-4 expressed as the inverse of corrosion resistance R_c . Zircaloy samples were oxidized in pressurized water at 300°C. The long broken line indicates a predicted value derived from Hillner's empirical equation of weight gain vs. time⁽¹¹⁾. "W.R." means refreshing of autoclave water.

4. 考 察

得られたインピーダンス・データに影響を及ぼす諸因子及び、データに反映した酸化膜の変化について以下に分析し、本方法の可能性について考察する。

4. 1 水質劣化と水入れ替えの影響

反応途中の水の入れ替えにより、インピーダンスデータに現れた反応速度が大幅に変化する原因には、以下のような可能性が考えられる。いづれについても、水質を管理した状態で計測することが問題の解決になると思われる。

(1) 試料表面への水中不純物の吸着

オートクレーブ内の水には、壁面やアルミナ絶縁管などから金属イオンや酸化物が不純物として少しづつ溶け出す。試料表面には、水の入れ替えまでに、これらの不純物が吸着して平衡状態になっていたとする。すると、水の入れ替えによって、電極表面に新たに不純物が吸着したり、逆に溶け出したりして、腐食反応速度に影響を与える可能性がある。あるいは、腐食反応速度自体は影響を受けなくてもインピーダンス自体が影響を受け、腐食速度の見かけの変化を生み出す可能性がある。

(2) 温度サイクルの効果

水の入れ替え時には、水温は室温まで下げられ、再び300°Cに昇温される。この過程において、試料や酸化層の熱膨張・収縮により、腐食反応を律速する保護性の内層酸化膜に微小なクラックが生じるなど、性質が水入れ替え前の状態から変化する可能性がある。

(3) 重量増との照合

重量増は、原理的にはFig. 13で示した速度のカーブを時間積分すれば求められる。本実験においては腐食速度のカーブが理論値に近いことから、積分値も理論的に予測される値に近いと予測される。

ここで、Fig. 13のカーブを用いての時間積分値は、

試料F : 0.039 mg/cm²、試料P1 : 0.052 mg/cm²、試料P2 : 0.030 mg/cm²
である。ただし、式(10)(11)(21)より、以下の換算式を用いた。

$$1 \text{ mg/cm}^2 \cdot \text{h} = 0.271 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$$

しかし、試料を実際に秤量したところ、重量増はこの積分値の10倍のオーダーであった。これは、試料表面に多くの不純物が吸着したことによる。試料表面はオートクレーブの内壁面から溶出したと思われる物質で褐色を呈していた。

したがって、腐食による重量増の直接的な実測値と速度データを積分した計算値とを比較して、速度測定法の信頼性を検証することは、静止水型オートクレーブでは不可能であり、循環水型オートクレーブを用いて水質を管理した状態でなければ実現できないと考えられる。

なお、著者が酸性水溶液中で室温にて行った A C インピーダンス法の実験においては、試料金属 (S U S 3 0 4) の溶解量と腐食速度データの時間積分量とはよく一致した⁽¹⁰⁾。この理由は、この試験の反応においては試料表面が溶解するので、水中の不純物が吸着できないためと考えられる。

4. 2 測定値の誤差評価

(1) 計測回路系の誤差

インピーダンスそのものの測定に伴う誤差は、F i g s . 6 及び 7 に示した計測回路系及び測定ケーブル全体を対象として、± 1 %精度の標準抵抗とコンデンサーを並列させたダミーインピーダンスで校正したので、高々 ± 2 %程度と考えられる。

低周波側での、応答電流が微小な部分での計測誤差はノイズレベルが相対的に大きくなるので、ある一つの低周波数におけるインピーダンスの絶対値に伴う誤差は、数%に及ぶ可能性がある。今後の詳細なデータ取得により、検討する必要があると思われる。

(2) 試料の形状効果

F i g . 1 4 に模式的に示したように、電圧のかかった試料電極間に発生する電気力線は一般に、電極の端部では均一に分布せず、外部に湾曲した分布となる。

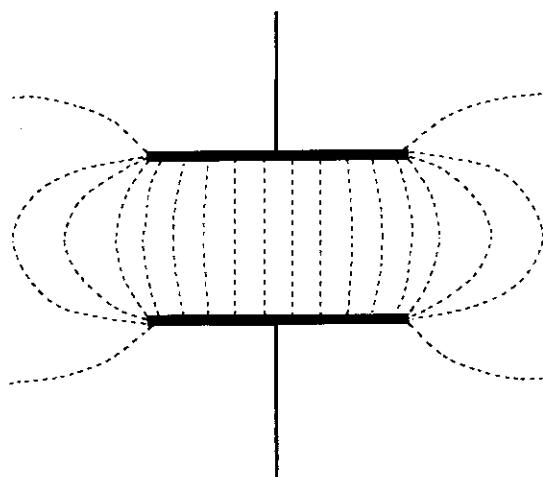


Fig. 14 Schematics of electric flux distribution pattern formed between the two parallel plates of a charged capacitor

さらに、電極の角では電気力線の密度は大きくなる。

これらの効果は、試料の向かい合っている面の幾何学的な表面積と、電気的に実効的な表面積との間に差を生じる。この差による誤差は未解析であるが、試料のサイズが $3.0 \times 1.3 \text{ mm}$ に対して間隔が $\sim 1.5 \text{ mm}$ であるので、無視し得る程度と考えられる。

(3) 自然電極電位の差

本実験で採用した電極モデルにおいては、2枚の電極は同一の自然腐食電位にあると仮定している。実際に、反応中の電極間の電圧を開放状態で測ると数mVの電位差があり、この値は時間的に不規則かつ緩慢に変動している。この電位差を生み出す腐食速度の差は、インピーダンスデータに対する偏差的な誤差になるであろう。しかし、本方式では原理的に2枚の試料の腐食速度の平均値が得られるので、この誤差は無視し得ると考えられる。

(4) 不完全なCole-Coleプロット

Cole-Coleプロットにおいては、円弧上のデータは、最低周波数のものが最も右側に位置し、次第に周波数の増加とともに左方向に向かって並んでいく。

ところで、 $R_c C_d$ の値が非常に大きいとき、それに対応する周波数 f^* は式(5)により非常に低くなる。この場合、式(6)により円弧の中央の位置は、周波数 $f_m (= 1 / 2\pi R_c C_d)$ に対応しているので、測定系が f_m より十分低い f^* まで計測できるならば、Cole-Coleプロットにおけるデータ点は円弧の右端側から左側へ向かって並ぶ。

ところが、測定系の性能の限界により、測定可能な周波数が f_m に近いかあるいはそれ以上であった場合、データ点は円弧の中央ないしは中央より左側から並ぶ。この場合、データ点を結ぶ円弧の右半分は左半分の形状から推定するほかなく、弦の長さ、すなわち R_c の値の誤差要因となる。

4. 3 酸化膜の電気的性質の変化

Cole-Coleプロットの形状の変化は、酸化膜の構造変化の反映として以下のように分析できる。

(1) 1個の円弧

予備酸化のない試料Fにおいては、1個の円弧のみが現れた。これは、酸化膜のインピーダンスがFig. 1の R_c と C_d の並列回路と等価であることを示している。この場合、2. 2節(3)項に示した水流の理論にしたがい、 R_c は反応速度を律速する抵抗である。また、 R_c の値から算出した腐食速度も、Fig. 13に示したように理論的な予測に近い。

すなわち、この結果は pre-transition 酸化膜は単一の保護性層であるという従来の確立された知見⁽¹⁷⁾によく対応すると考えられる。

(2) 円弧の連なり

660時間予備酸化した試料P1においては、高温水中での反応開始から500時間程度まではFig. 11-A、Bに示す様に右側に大きな円弧、左側に小さな円弧が観察される。これは、酸化膜が内層と外層の2層からなることを反映している。円弧の弦の長さは右側が大きい。すなわち、右側が内層の保護性酸化膜のインピーダンス軌跡、外層の保護性のない酸化膜のインピーダンス軌跡が左側である。

この試料は水蒸気中の酸化により、既に遷移点を越え、post-transition領域に入っていた。したがって、酸化膜が2層構造となっていた。しかし、円弧の弦の長さから算出された高温水中での反応速度は、300°Cでのpost-transition領域での腐食速度で始まるのではなく、試料Fとほぼ同様な反応速度で開始している。

反応時間が進むにつれ、この2つの円弧は次第に区別があいまいになり、800時間を越えるとほとんど区別がつかなくなった。

Fig. 11-C～Eにおいては、あたかも左側の小円弧を判別できるかのように2個の円弧を描いたが、これは、あえて判読すればこのような判断も可能であることを示すに過ぎない。すなわち、データ点をすべて連ねれば、単一の円弧と見なすことも十分可能である。前者と後者では、当然円弧の弦の長さが異なる。すなわち、前者では、反応速度の上限を表し、後者ではその妥当な推定値を示すと考えられる。

(3) 円弧形状の変化

1145時間予備酸化した試料P2においては、最初から单一の円弧形状となった。この円弧は初期には歪んでいたが、200時間を越えるとほとんど歪のない形状となった。試料P2は、水蒸気中の酸化で既にpost-transition領域に試料P1より深く入り、酸化膜は2層構造をなしている。ところが、Fig. 12のCole-Coleプロット形状は単一の円弧である。

これは、外層酸化膜が、外部からかけられた約20mV振幅の交流電圧による電荷移動に対して既に抵抗をもたない、あるいはプロット形状に明確に現れるほどの電荷移動に対する抵抗をもたないことを反映していると考えられる。

すなわち、外層酸化膜は、もし電荷移動に対し十分な抵抗があるならば、抵抗による電位低下、すなわち膜の内外に電位差が生じ、これによって電荷が蓄積し、インピーダンスに容量成分と抵抗成分が発生するはずである。そして、Cole-Coleプロットにおいて左側の小円弧となつて現れるはずである。

ところがそうではなく、電荷移動に対して抵抗のない外層酸化膜は、とりもなおさず電荷移動によって進む酸化反応に対する抵抗性はないと思われる。すなわち、内層膜のような保護性はない。ただし、水分子や解離イオン、不純物イオンの拡散輸送に対しては十分な抵抗性を持

っているであろう。

(4) 初期酸化速度

試料P1、P2のいづれも、高温水中の反応が試料Fと同様の反応速度のレベルから始まったことは興味深い。予測としては、既に450°Cでpost-transition領域に深く入っていた以上、300°Cの高温水中でも、短時間の遷移期間の後に速やかに300°Cでのpost-transition領域に対応した定常的な腐食速度に落ちつくと考えていた⁽¹³⁾。しかし、Fig. 13に示すように、約300時間まではほとんど試料Fと同様な経過をたどった。

この理由は、以下のように推測される。

①試料が450°Cでの反応を終えて電気炉から取り出され、一旦室温まで冷却される過程において、内層の酸化膜に微小なクラックが入り、保護性が損なわれた。

あるいは

②450°Cで生成した内層酸化膜は、300°Cにおいては保護性をもたない可能性がある。すなわち、内層酸化膜の性質が生成したときの温度に依存する。したがって、仮にクラックが入らなくても、450°Cにおける酸化膜を通してのイオンないしは電荷の輸送速度は300°Cのそれに比べて当然大きく、酸化膜もその差に対応した構造をもっているので、300°Cにおいては450°Cにおいて生成した内層酸化膜は反応を律速できず、そのさらに内側の金属境界面で新たな保護性内層酸化膜の生成が開始する。

4.4 反応速度式の次数

Fig. 13における腐食速度の300時間程度までのカーブは、3ケースとも近接している。これは、反応に再現性があると考えられる。カーブの傾きはほぼ-1であり、時間積分すれば反応速度式は次式のような対数則に近くなる。

$$\Delta W = A \log (B t + 1) \quad (27)$$

一般に、ジルカロイの初期酸化には3乗則モデルが当てはめられている⁽¹¹⁾。仮に(21)式のような3乗則ならば、速度データのカーブの傾きは-2/3となるはずである。しかし、従来報告された重量増加を計測したデータ⁽¹⁴⁾を見ると、データ点がぴったり3乗則のカーブ上にあるわけでは必ずしもない。また、速度式の指数nは1/3を中心にバラツキがあり^{(15), (16)}、3乗則と対数則との混合という見方もできる。試料の製造履歴や合金成分の差によってもふるまいは微妙に異なるであろう。

さらに、初期酸化の段階では酸化による重量増が微小であるので、従来の速度式を決めるための重量変化の測定誤差は一般に大きい。

こうした理由で、初期酸化におけるいわゆる3乗則は、複雑な反応に対する一つの便宜的な

表現⁽¹⁵⁾であると考えるのが適當であろう。したがって、本実験で反応速度のカーブの傾きが約-1であることは、高温水中の反応が対数則に近いふるまいであったと解釈することが十分正当であり、本計測法およびインピーダンスモデルの妥当性を損なうものではないと考えられる。

4. 5 インピーダンスモデルの評価

(1) Cole-Coleプロットにおける偏平な円弧について

本実験によって得られたCole-Coleプロットは、Fig. 3、Fig. 5に示したような理想的な場合に得られる完全な半円ではなく、偏平な円弧状になっている。この理由は、以下のように考えられる。

試料電極の酸化膜に交流電圧をかけたとき、それに反応して酸化膜中を電荷が移動する。酸化膜は多結晶であり、その結晶粒ごとにFig. 1ないしはFig. 3で示したインピーダンスをもち、それらが互いに並列接続されて全体として大きなRとCの並列インピーダンスを形成していると考えることができる。この一つ一つのインピーダンスが一様ではなく一定範囲に分布をもつので、外部からかけられた電場に対する応答速度も分布をもつ。

言い替えれば、酸化物結晶粒にかけられたステップ入力に対する応答の緩和時間がある範囲内に分布をもつと考えられる。緩和時間とは、一定電圧の電場がかけられて分極し、平衡状態となり、次にこの電場がステップ状に取り去られたとき、分極が平衡状態での分極の $1/e$ に減少するまでの時間をいう⁽¹⁷⁾。(eは自然対数の底で、 $e = 2.718281828\dots$)

この場合、Cole-Coleプロットの円弧は偏平化する^{(18) (19)}。しかし原理的には、円弧の弦の長さは、完全な半円の場合と差はない。この場合、弦の長さに対応するRCは、電極表面の酸化膜の多結晶における平均的な腐食抵抗を示す。

(2) モデルに由来する反応速度データの誤差

ジルカロイの表面の酸化膜を、Fig. 1、Fig. 3に示したインピーダンスモデルで近似することに伴う誤差を検討する。すなわち、現実のジルカロイの酸化膜はどれだけインピーダンスモデルでよく表されるかという問題である。これは、インピーダンスデータにより酸化膜の構造的特徴が読み取れるかという問題でもある。

この問い合わせに明確に答えるには、現状ではデータ不足である。

しかし、Fig. 1の速度データにも示されたように、インピーダンスモデルを適用することにより、特殊なフィッティングパラメータや修正係数を導入することなく、ほとんど直接的に理論的予測に近い値と変化の傾向を求めることができた。

また、このインピーダンスモデルは酸性水溶液中で室温にて行った金属の腐食実験において

は、成功している^{(6) (10)}。

したがって、腐食速度の絶対値については直接的な重量秤量のデータとの比較検討が必要なもの、速度データの試料相互ないしは実験条件相互の相対的な比較は現状でも十分意味をもつと考えられる。すなわち、腐食速度に影響を与える因子は、標準的な試料及び環境条件におけるデータとの比較により、検出することは可能であると思われる。

さらに、今後多くのデータを蓄積することにより、モデルや計測技術の改良を含め、より正確な速度評価が可能になると考えられる。

5. 結 論

ジルカロイ被覆管から切りだした試料を300°Cの高温高圧水中で腐食させ、その酸化被膜の交流インピーダンスを周波数応答分析法により測定することを試みた。測定したインピーダンスから反応速度を求め、反応の標準的な予測値と比較した結果、以下の知見を得た。

- (1) 交流インピーダンス法により、ジルカロイの高温水中の腐食速度をin-situ測定することは可能である。
- (2) 水質の劣化はインピーダンスデータに対して大きく影響する。精度の良い測定には水質の管理が重要である。
- (3) インピーダンスデータには酸化膜の2層構造とその電気的性質の反応の経過による変化が反映する。
- (4) 高温高圧水中においては、ジルカロイの初期酸化の速度式は、予備酸化の有無にかかわらず、3乗則よりむしろ対数則に近い。

は、成功している^{(6) (10)}。

したがって、腐食速度の絶対値については直接的な重量秤量のデータとの比較検討が必要なもの、速度データの試料相互ないしは実験条件相互の相対的な比較は現状でも十分意味をもつと考えられる。すなわち、腐食速度に影響を与える因子は、標準的な試料及び環境条件におけるデータとの比較により、検出することは可能であると思われる。

さらに、今後多くのデータを蓄積することにより、モデルや計測技術の改良を含め、より正確な速度評価が可能になると考えられる。

5. 結 論

ジルカロイ被覆管から切りだした試料を300°Cの高温高圧水中で腐食させ、その酸化被膜の交流インピーダンスを周波数応答分析法により測定することを試みた。測定したインピーダンスから反応速度を求め、反応の標準的な予測値と比較した結果、以下の知見を得た。

- (1) 交流インピーダンス法により、ジルカロイの高温水中の腐食速度をin-situ測定することは可能である。
- (2) 水質の劣化はインピーダンスデータに対して大きく影響する。精度の良い測定には水質の管理が重要である。
- (3) インピーダンスデータには酸化膜の2層構造とその電気的性質の反応の経過による変化が反映する。
- (4) 高温高圧水中においては、ジルカロイの初期酸化の速度式は、予備酸化の有無にかかわらず、3乗則よりむしろ対数則に近い。

参 考 文 献

1. Gazarolli F., Jorde D., Manzel R., Parry G.W., and Smerd P.G., EPRI NP-1472 (1980)
2. Cox B., Fundamental Aspects of Corrosion on Zirconium Base Alloys in Water Reactor Environments, IAEA meeting at Portland, p.167 (1989)
3. Sabol G.P., Kilp G.R., Balfour M.G., and Roberts E., Development of a Cladding Alloy for High Burnup, ASTM STP-1023, pp.227-244 (1989)
4. Isobe T. and Matsuo Y., Development of Highly Corrosion Resistant Zirconium-Base Alloys, ASTM STP-1132, pp.346-367 (1991)
5. 藤島昭、相澤益男、井上徹、電気化学測定法（上）、技報堂出版（1984）
6. 水流徹、春山志郎、「交流インピーダンスによる腐食モニターの製作と均一腐食への適用」、防食技術27、pp.573-579（1978）
7. 杉本克久、沢田可信、「電極インピーダンス法による腐食の研究」、防食技術24、pp.669-685（1975）
8. 水流徹、春山志郎、「交流インピーダンスとフーリエ積分に基づく腐食モニタリング法」、防食技術33、pp.579-582（1984）
9. 春山志郎、水流徹、阿南正治、「腐食している電極の交流インピーダンス」、防食技術27、pp.449-456（1978）
10. 鈴木元衛、「ACインピーダンス法による金属の腐食速度測定」，JAERI-M 87-095（1987）
11. Hillner, E., ASTM STP-633, p.211 (1977)

12. Y. Asakura et al. J. Electrochem. Soc., 136, p. 3309 (1989)
13. Dawson J.K., Long G., Seddon W.E. and White J.F., The Kinetics and Mechanism of the Oxidation of Zircaloy-2 at 350-500 °C, J. Nucl. Mater. 25, pp. 179-200 (1968)
14. Kass S., Aqueous Corrosion of the Zircaloys at Low Temperature, J. Nucl. Mater. 28, p. 315 (1969)
15. Cox B., Oxidation of Zirconium and Its Alloys, Advances in Corrosion Science and Technology Vol. 5, edited by M.G. Fontana and R.W. Staehle, Plenum Press, New York (1976)
16. Hino J., Long-Term Corrosion Behaviour of Zircaloy, USAEC Reports WAPD-MRP-107 and 108 (1964)
17. 犬石嘉雄、中島達二 ほか、「誘電体現象論」電気学会 p. 89 (1973)
18. 犬石、中島 ほか、前掲書 p. 135
19. 興戸正純、沖 猛雄、「界面インピーダンス法の基礎と金属材料への応用」日本金属学会報 32, pp. 199-207 (1993)

付 錄

1. 酸化膜インピーダンスから腐食速度を導出する理論

(1)、(2) 節においては R_c を求めれば腐食電流が(10)式によって求められると天下り式に述べたが、その理論的根拠を春山らの解析⁽⁹⁾を引用して以下に示す。これは、金属元素Mが酸素などのオキシダントOと反応し、酸化（腐食）される過程を一般化して表現したものであり、 n_1 値のオキシダントは還元されてRとなり（カソード反応）、金属Mは $+n_2$ 値に酸化される（アノード反応）。カソード、アノード両反応にはそれぞれ電流 i_1 、 i_2 が流れる。

ただし、式番号は著者がつけ直した。

腐食系を形成する反応を



としたとき、それぞれの反応による電流は

$$\begin{aligned} i_1 &= i_{1^0} \left\{ \frac{[R]}{[R^0]} \exp \frac{\alpha_1 n_1 F}{RT} \eta_1 - \frac{[O]}{[O^0]} \exp \frac{-(1-\alpha_1)n_1 F}{RT} \eta_1 \right\} \\ &= i_{1^+} - i_{1^-} \end{aligned} \quad (*3)$$

$$\begin{aligned} i_2 &= i_{2^0} \left\{ \frac{[R]}{[R^0]} \exp \frac{\alpha_2 n_2 F}{RT} \eta_2 - \frac{[M^{n_2+}]}{[M^{n_2+0}]} \exp \frac{-(1-\alpha_2)n_2 F}{RT} \eta_2 \right\} \\ &= i_{2^+} - i_{2^-} \end{aligned} \quad (*4)$$

であらわされる。ここで、 $[X^0]$ 、 $[X]$ はXの溶液中および電極表面での濃度、 i_{1^+} 、 i_{1^-} 、 i_{2^+} 、 i_{2^-} は反応(*1)、(*2)の部分電流である。

外部電流 i_{ex} は

$$i_{ex} = i_1 + i_2 = i_{1^+} - i_{1^-} + i_{2^+} - i_{2^-} \quad (*5)$$

で表されるが、腐食電位 E_{corr} では

$$i_{ex} = i_{1^+} - i_{1^-} + i_{2^+} - i_{2^-} = 0 \quad (*6)$$

である。

ここで腐食系に小さな変動 Δi （電流変動：著者注）または $\Delta \eta$ （電圧変動：著者注）を与

えると、(*4)、(*5)および(*6)より

$$\begin{aligned} \Delta i &= i_{1^0} \left\{ \frac{[R] + \Delta [R]}{[R^0]} \exp \alpha_1 n_1 \phi (\eta_1 + \Delta \eta) \right. \\ &\quad - \frac{[O] + \Delta [O]}{[O^0]} \exp [- (1 - \alpha_1) n_1 \phi (\eta_1 + \Delta \eta)] \} \\ &\quad + i_{2^0} \left\{ \exp \alpha_2 n_2 \phi (\eta_2 + \Delta \eta) \right. \\ &\quad - \frac{[M^{n+}] + \Delta [M^{n+}]}{[M^{n+0}]} \exp [- (1 - \alpha_2) n_2 \phi (\eta_2 + \Delta \eta)] \} \quad (*7) \end{aligned}$$

ここで $\phi = F / RT$ であり、 $\Delta \eta \ll RT/F$ および濃度変化が小さいとして(*7)を展開する
と、

$$\begin{aligned} \Delta i &= \{\alpha_1 i_{1^+} + (1 - \alpha_1) i_{1^-}\} n_1 \phi \Delta \eta \\ &\quad + \{\alpha_2 i_{2^+} + (1 - \alpha_2) i_{2^-}\} n_2 \phi \Delta \eta \\ &\quad + \frac{\Delta [R]}{[R]} i_{1^+} - \frac{\Delta [O]}{[O]} i_{1^-} - \frac{\Delta [M^{n+}]}{[M^{n+0}]} i_{2^-} \quad (*8) \end{aligned}$$

(*8)をラプラス変換すると、

$$\Delta I = \{i_{1^+}^\pm n_1 + i_{2^+}^\pm n_2\} \phi \Delta H + \Psi_R i_{1^+} - \Psi_O i_{1^-} - \Psi_M i_{2^-} \quad (*9)$$

ここで ΔI 、 ΔH および Ψ は電流、過電圧、および濃度変動のラプラス変換をあらわし、

$$\begin{aligned} i_{1^+}^\pm &= \alpha_1 i_{1^+} + (1 - \alpha_1) i_{1^-} , \\ i_{2^+}^\pm &= \alpha_2 i_{2^+} + (1 - \alpha_2) i_{2^-} \quad (*10) \end{aligned}$$

である。

$|\eta_1| >> RT/F$ および $|\eta_2| >> RT/F$ のとき、反応(*1)(*2)の逆反応は無視するこ
とができる（以下すべてこの条件とする）

$$i_{1^+}^\pm = (1 - \alpha_1) i_{1^-} , \quad i_{2^+}^\pm = \alpha_2 i_{2^+} \quad (*11)$$

となる。このとき腐食電流 i_{corr} は $i_{corr} = i_{2^+} = i_{1^-}$ であるから

$$\begin{aligned} i_{1^+}^\pm + i_{2^+}^\pm &= \{(1 - \alpha_1) i_{1^-} + \alpha_2 i_{2^+}\} \\ &= m i_{corr} \quad (*12) \end{aligned}$$

であらわされる。

一方、反応(*1)(*2)の正弦波交流応答すなわちファラデー・インピーダンス Z_F は(*9)より得

られる伝達関数 $G(s) = \Delta H / \Delta I$ において s を $j\omega$ で置き換えたものである。 ($j = \sqrt{-1}$ 、 ω は角周波数 $\omega = 2\pi f$)。

また、電極界面の電気二重層容量 C_{el} および溶液抵抗 R_{sol} を考慮に入れたセル・インピーダンス Z_{cell} は（－中略－）次式で与えられる。

$$Z_{cell} = R_{sol} + \frac{G(j\omega)}{1 + j\omega C_{el} G(j\omega)}$$

----- (中略) -----

(*13)

反応(*1)(*2)がともに電荷移動が律速するときは、物質移動は速く濃度の変動は小さいと考えるため、(*9)において $\Psi_R = \Psi_0 = \Psi_M = 0$ となる。(*9)は、

$$G(j\omega) = \frac{\Delta H}{\Delta I} = \frac{1}{(i_1 \pm n_1 + i_2 \pm n_2)\phi} = \frac{1}{m \phi i_{corr}} \equiv R_{el}^{tr}$$
(*14)

となり、セル・インピーダンスは

$$Z_{cell} = R_{sol} + \frac{R_{el}^{tr}}{1 + j\omega C_{el} R_{el}^{tr}}$$
(*15)

であらわされる。

以上が春山らの理論であるが、式(*15)において $R_{el}^{tr} = R_C$ とおけば、式(1)が得られる。