

MA600合金のPWSCC挙動に及ぼす溶存水素の影響

Influence of Dissolved Hydrogen on Primary Water Stress Corrosion Cracking of Mill Annealed Alloy 600

戸塚 信夫 (Nobuo Totsuka)* 酒井 俊治 (Shunji Sakai)*
中島 宣雄 (Nobuo Nakajima)* 光田 弘道 (Hiromichi Mitsuda)*

要約 MA600合金のPWSCC感受性と環境中の溶存水素量の関係を，SSRT試験により320～360 の温度範囲，0～4 ppmの水素濃度範囲で求めた．その結果，溶存水素量3 ppm付近にPWSCC感受性のピークがあることおよび溶存水素量によってPWSCCの活性化エネルギーが変化しており，330 以下の温度域ではピーク位置がシフトする可能性があることが明らかになった．またPWSCC破面には，水素脆化破面に特徴的に観察される，割れの進行方向に対して粒界割れ破面と延性破面が交互に入り交じった混合破面が観察された．

キーワード MA600合金，PWSCC，SCC，溶存水素，活性化エネルギー，水素脆化，混合破面，粒界割れ，

Abstract The influence of dissolved hydrogen on primary water stress corrosion cracking(PWSCC) of mill annealed alloy 600 was studied at temperatures ranging from 320 to 360 and hydrogen contents ranging from 0 to 4 ppm, using the slow strain rate technique(SSRT). The results suggest that the susceptibility of Alloy 600 on PWSCC reaches the maximum around 3 ppm of hydrogen content and the apparent activation energy of PWSCC depends on hydrogen content. Therefore, the hydrogen content at which the susceptibility reaches the maximum may change by the temperature below 330 . In addition, the surface of the specimen fractured by PWSCC shows a complex fracture mode which is typically observed on a fracture surface due to hydrogen embrittlement, on which intergranular and ductile fractures are alternately observed along a crack propagation line.

Keywords alloy 600, MA600, SCC, PWSCC, dissolved hydrogen, activation energy, hydrogen embrittlement, complex fracture surface, intergranular fracture

1. 緒言

PWR 一次冷却水中でNi基合金がSCC (PWSCC) 感受性を有することはCoriouらの研究⁽¹⁾以来広く知られており⁽²⁾，PWRの高経年化に伴い考慮されるべき問題の一つと考えられている⁽³⁾．また近年，環境中の溶存水素量を低減することで，PWSCC感受性が低減されるとの報告⁽⁴⁾がなされているが，350 以上の高温域での試験結果がほとんどであり⁽⁵⁾，低温側⁽⁶⁾での十分なデータが得られていないのが現状である．本研究では溶存水素の影響を確認するため，PWSCC感受性の高いMA600合金を用い

てSSRT (Slow Strain Rate Technique) 試験を行った．溶存水素量とPWSCC感受性の関係をまず従来と同様360～350 の温度範囲で，更に340～320 の低温域で検討し，PWSCCの活性化エネルギーが溶存水素量で異なることおよび破面に水素脆化破面に見られる混合破面が観察されたので報告する．

2. 実験方法

2.1 試料

実験に使用した試料は180kg真空溶解材を熱間鍛

*(株)原子力安全システム研究所 技術システム研究所

造，熱間圧延，冷間圧延した後，MA処理（930 30分保持後水冷）したものである．また代表成分および機械的性質はそれぞれ表 1，2 に示す．

表 1 試料化学成分（wt%）

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Fe	Cu
0.03	0.35	0.36	0.009	0.001	74.85	16.16	8.64	0.01

表 2 機械的性質

0.2%耐力 (N/mm ²)	引張強度 (N/mm ²)	伸び (%)
243	629	47.3

2.2 PWSCC 試験方法

PWSCCを実験室的に再現する方法としては，定荷重試験法，定歪み試験法，SSRT試験法等いくつかあるが，従来法ではいずれも1000時間以上の長時間試験が必要となり，かつ低温側での再現が困難であるため著者の一人（戸塚）が以前に開発した促進SSRT法⁽⁷⁾を用いた．この方法は，図 1 に示すように平板試験片に加工した後平行部を金型でプレスし，試験片中央部に予備冷間加工と多軸応力状態が共存するようにしたのが特徴であり，これによって従来法の数十倍PWSCCを加速できるようにしたものである．試験に用いた装置は，図 2 に模式的に示すような 3 個のオートクレーブを直列に配置した 3 連式の液循環式SSRT試験機であり，原則として同一試験条件で 3 本の試験を同時に行った．試験液は PWR の通常運転時の水質を模擬するため，500ppmB+2ppmLi水溶液となるように，脱イオン水（電気伝導度； 1×10^{-5} S/m以下）とホウ酸および水酸化リチウムを用いて調整した．なお使用した薬剤はそれぞれ原子力グレードおよび特級試薬である．溶存水素量は，試験片をオートクレーブ内にセットした後Arガスで脱気した試験液を循環させながら脱気を続け，溶存酸素が 1 ppb以下になってから所定の濃度になるように調整した．溶存水素量は，0 ppm（0.05ppm以下），1 ppm（ 1 ± 0.1 ppm），2.75ppm（ 2.75 ± 0.2 ppm），4ppm（ 4 ± 0.3 ppm）の 4 水準，試験温度は360，350，340，330，320 の 5 水準とした．

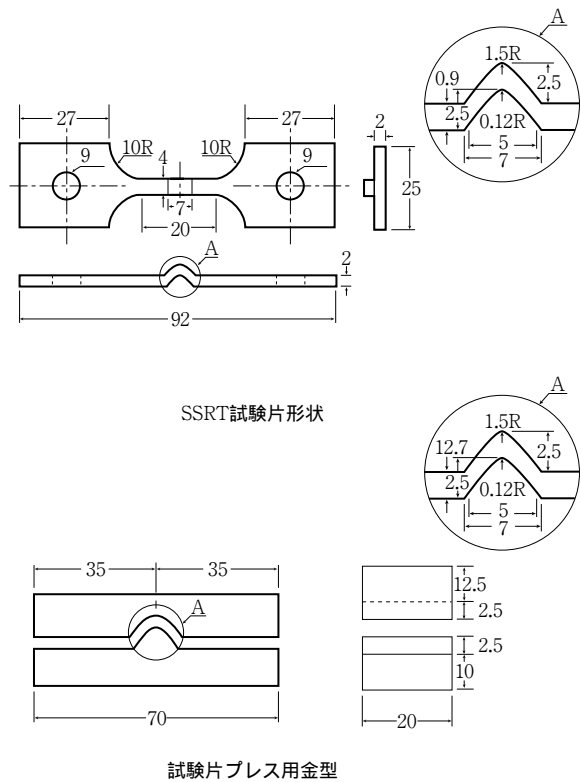


図 1 試験片形状およびプレス用金型

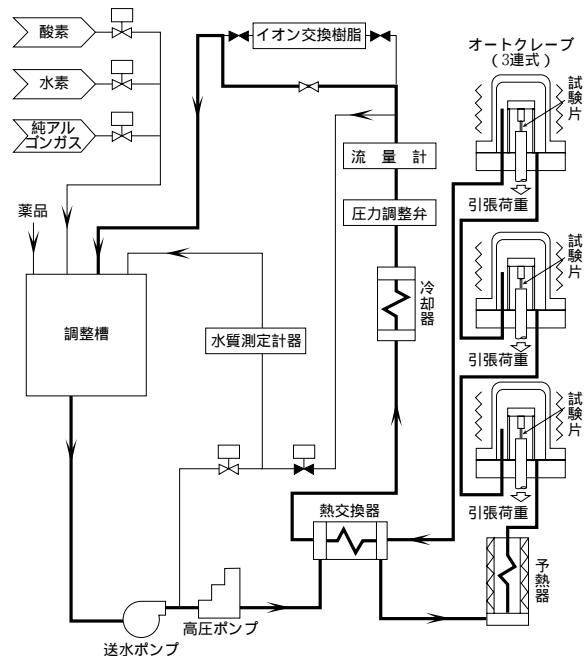


図 2 SSRT試験装置模式図

昇温は試験液が所定の溶存水素、溶存酸素量に達してから行い、試験温度に達した後1時間所定の環境条件に保持した後応力負荷を行った。

SSRT試験における歪み速度は、一般的に遅いほど材料の割れ感受性が高まることが知られているが、本試験では戸塚らの実績⁽⁷⁾がある 5×10^{-7} /sを採用した。なお、試験を開始する前に試験片とジグ間の遊びをなくすため、70kgfの予備負荷を行った後、上記歪み速度で試験を開始した。

3. 試験結果

3.1 温度、溶存水素量と割れ感受性の関係

溶存水素量2.75ppmの時のSSRT試験後の試料破断面のSEM観察結果の代表例を写真1～4に示す。本試験法では戸塚らが以前報告⁽⁷⁾したように、粒界割れは試験前のプレスによる予備冷間加工で引張りの残留応力を生じている凹面側（各SEM写真の下側の面）のみから発生、伝播しており、従来のSSRT法のように試験片の全周で割れ発生する⁽⁸⁾形態とは異なっている。また、写真4に示すように320℃では本試験条件で粒界割れは発生しなかった。次に、SEM観察結果から粒界破面率（IGSCC%；粒界破面面積/全破断面積）を求め試験結果を整理して図3に示す。なおMA600合金のPWSCC破面形態はほぼ全面粒界破面となることから割れ感受性は粒界破面率で評価できる。これから360～330℃の温度範囲では溶存水素量2.75ppm付近

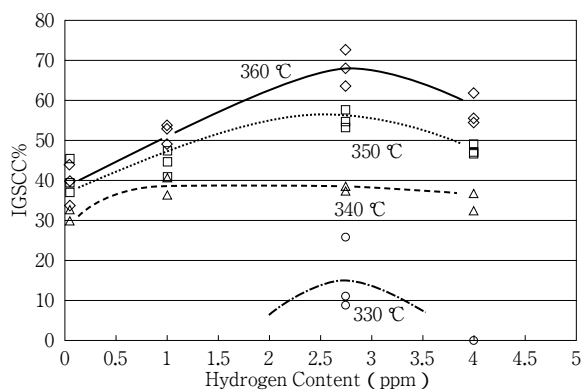


図3 溶存水素量と粒界割れ面積率（IGSCC%）の関係



写真1 SSRT試験片の破断面SEM写真（360℃、溶存水素量2.75ppm）

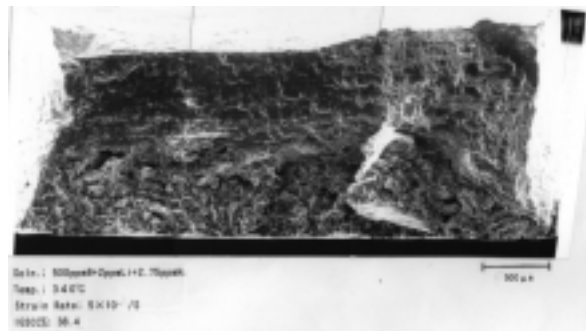


写真2 SSRT試験片の破断面SEM写真（340℃、溶存水素量2.75ppm）

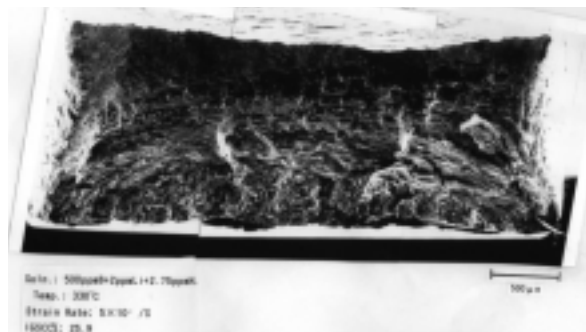


写真3 SSRT試験片の破断面SEM写真（330℃、溶存水素量2.75ppm）

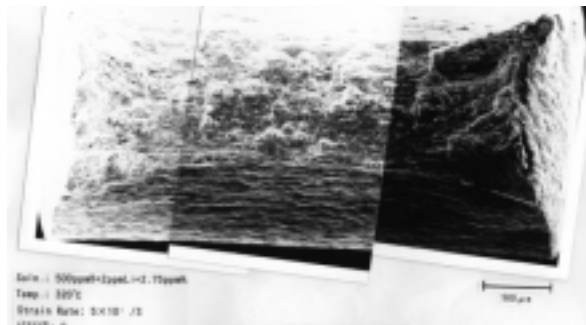


写真4 SSRT試験片の破断面SEM写真（320℃、溶存水素量2.75ppm）

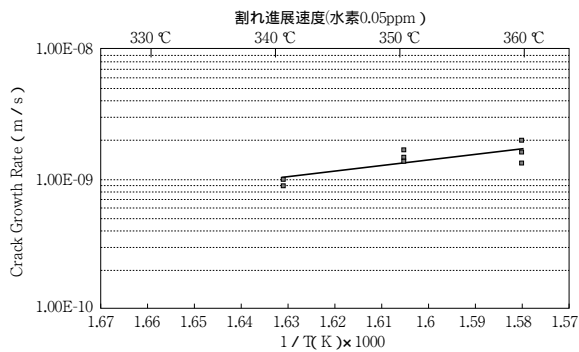


図4 割れ進展速度と温度の関係
(溶存水素0.005ppm)

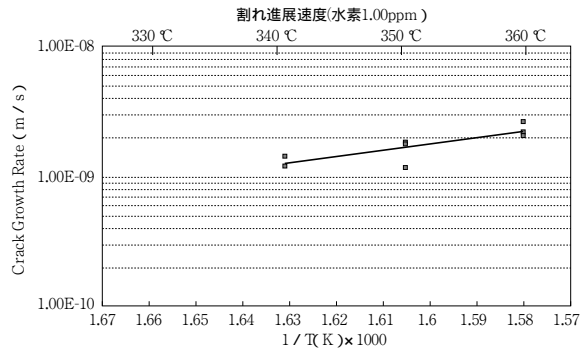


図5 割れ進展速度と温度の関係
(溶存水素1.0ppm)

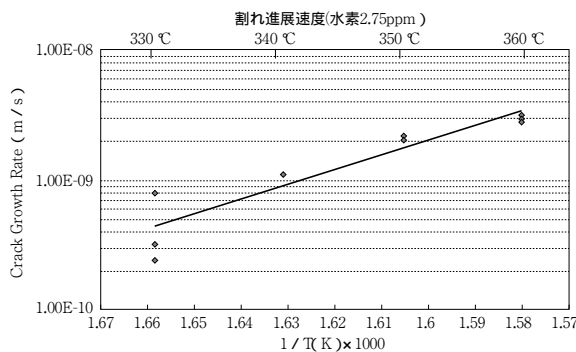


図6 割れ進展速度と温度の関係
(溶存水素2.75ppm)

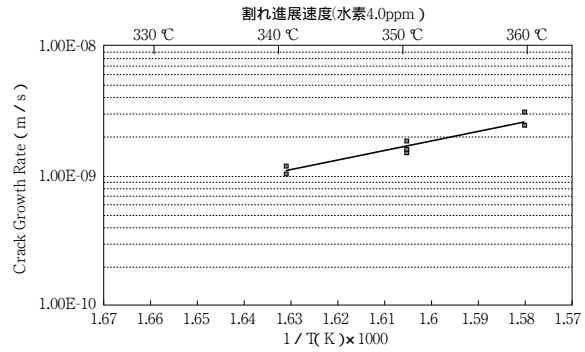


図7 割れ進展速度と温度の関係
(溶存水素4.0ppm)

に割れ感受性が極大となるピークが存在すること、および温度によってはそのピークが不明瞭になっていることがわかる。なお図中には示さなかったが320 度ではいずれの水素量でも粒界割れは観察されなかった。

3.2 温度，溶存水素量と割れ進展速度の関係

次に割れ進展速度を次式で計算し，温度，溶存水素量との関係を整理した。

$$\text{割れ進展速度} = \text{板厚} \times \text{IGSCC} \% / \text{破断時間}$$

図4～7に，それぞれ溶存水素量0.05ppm以下，1.0，2.75および4.0ppmの時の割れ進展速度と温度の関係を示す。ここで溶存水素量2.75ppmでは330 度まで粒界割れが観察されたが，その他の条件では340 度までしか粒界割れが観察されなかったため，溶存水素量2.75ppmでは360～330 度，その他は

360～340 度の温度範囲でデータを整理した。

これらの結果から温度が高くなるほど割れ進展速度は早くなることは明らかであるが，割れ進展速度の温度依存性は溶存水素量によって異なっている。また，割れ進展速度と温度は以下に示すアレニウスの式で整理できると考えられるので，図4～7の直線の傾きから割れの活性化エネルギーを求めた。

$$k = A \exp(-Ea / RT) \dots \dots \dots (1)$$

$$\log k = \log A - Ea / 2.303 \cdot RT \dots \dots \dots (2)$$

k:速度定数 Ea:みかけの活性化エネルギー

A:頻度因子

R:気体定数 T:絶対温度

得られた割れの活性化エネルギーを表3に示す。これから，割れの活性化エネルギーすなわち割れ進展速度の温度依存性は，溶存水素量によって異なり，溶存水素量2.75ppmまでは溶存水素量とともに活性化エネルギーが大きくなり，4ppmでやや低下していることがわかる。

表3) 割れの活性化エネルギーと溶存水素量

溶存水素量 (ppm)	活性化エネルギー (kcal/mol)
0.05以下	20.2
1.0	22.1
2.75	52.0
4.0	34.2

3.3 破面形態の観察

本研究で観察されるPWSCC破面は、写真1～3に示すように典型的な粒界割れ破面を呈しているが、PWSCCを比較的起こしにくい条件、たとえば溶存水素量0.05ppm以下の破面には写真5、6に示すように、粒界割れから延性破面に移行する境界付近に延性破面に囲まれた形で島状の粒界破面が観察される。このような、割れの進行方向に対して脆性破面と延性破面が交互に入り交じる破面形態は、水素脆性破面に特徴的に観察される混合破面⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾と同一の形態である。

4. 考察

本研究で得られた、360～330の温度範囲では溶存水素量3ppm付近にPWSCC感受性のピークがあるとする溶存水素量とPWSCC感受性の関係は、最近Cassageらによってまとめられた図8に示す過去のデータ⁽⁵⁾とよく一致している。ここで図8には本研究での360のデータを表示した。また割れの活性化エネルギーが溶存水素量によって変化し、溶存水素量が少ない0ppmと1ppmのほうが2.75ppmと4ppmの場合よりも活性化エネルギーが小さいことから、330以下の温度域ではこのピーク位置が低水素濃度側にシフトする可能性があることがわかる。このことは、PWR一次冷却水中の600合金の表面皮膜の安定性が $\text{Ni} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{NiO}$ の平衡で説明され、その平衡水素分圧付近で最も皮膜が不安定になりPWSCCを起こしやすくなるが、この平衡は低温側では低水素分圧(濃度)側にシフトするとの報告⁽¹¹⁾⁽¹²⁾と現象的には一致する可能性がある。なお本研究で求めた活性化エネルギーは従来報告されてい

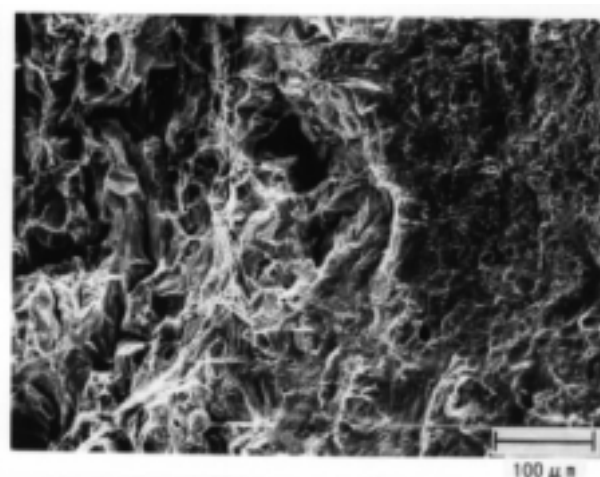
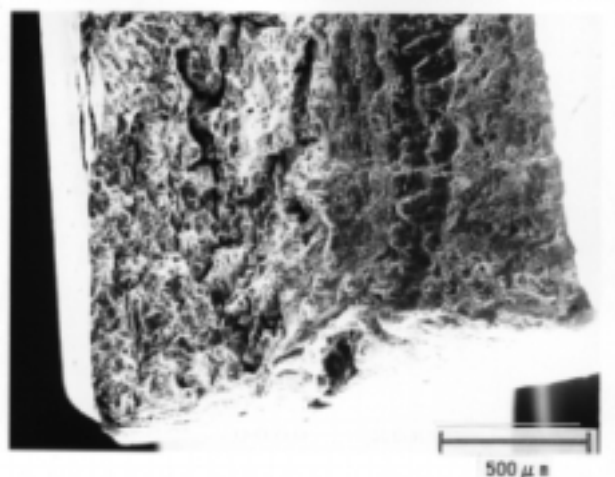


写真5 破断面に観察される水素脆化型の混合破面SEM写真

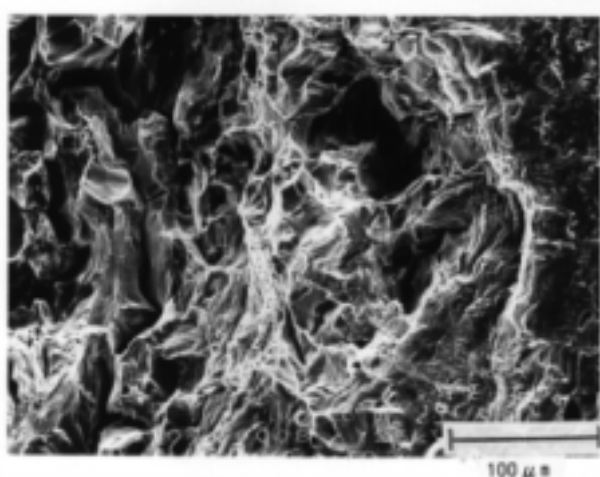
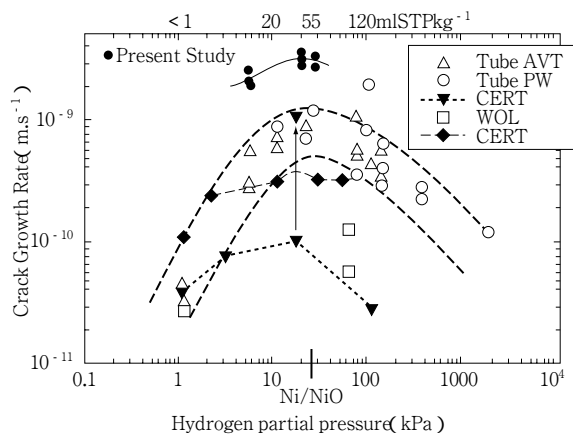


写真6 破断面に観察される水素脆化型の混合破面SEM写真



Influence of hydrogen on the crack growth rate of PWSCC in alloy 600 at 360 °C.

図8 水素分圧（溶存水素量）と割れ進展速度の関係⁽⁸⁾
(600合金の360 高温高压水中でのPWSCC試験結果)

る値18~70kcal/mol⁽¹²⁾⁻⁽¹⁶⁾の範囲に含まれ、最も標準的な試験条件である溶存水素量2.75ppmの時の値52kcal/molはMA600合金のPWSCCの活性化エネルギーとしては平均的な値である。

また本研究で観察された混合破面は、戸塚ら⁽⁷⁾が報告したものと同種のものであり、破面形態からはこのPWSCCは水素脆化型の割れと考えられる。

5. まとめ

MA600合金のPWSCC感受性と環境中の溶存水素量の関係をSSRT試験により求めた結果以下のことが明らかになった。

- ・360~330 の温度範囲では、溶存水素量2.75ppm付近にPWSCC感受性が極大となるピークがある。
- ・溶存水素量0ppmと1ppmのほうが2.75ppmと4ppmの場合よりもPWSCCの活性化エネルギーが小さくなっており、330 以下の温度域では上記のピーク位置が低水素濃度側にシフトする可能性がある。
- ・PWSCC破面には、割れの進行方向に対して粒界破面と延性破面が交互に入り交じった水素脆化破面に特徴的に観察される混合破面が観

察された。

以上の結果から実運転温度域での溶存水素量の影響を論じるには、更に低温度域のデータでの確認が必要であり、MA600合金のPWSCCメカニズムは破面形態からは水素脆化型である可能性が高いと考えられる。

文献

- (1) H.Coriou, L.Grall, M.Pelras and S.Vettier : Third Metallurgy Conference on Corrosion, Saclay, (1959) North Holland Publishing Co., Amsterdam, p.161
- (2) P.E.MacDonald, V.N.Shah, L.W.Ward and P.G.Ellison : Steam Generator Tube Failures, NUREG/ICR-6365, INEL-95/0383 (1996)
- (3) 資源エネルギー庁 : 「高経年化に関する基本的な考え方」平成8年4月
- (4) 梅原隆司, 鶴田孝雄, 岡本周三, 小林高揚, 中村年孝, 西浦英明 : 日本原子力学会1998年秋の大会 予稿集 第 分冊, 企2
- (5) T.Cassage, B.Fleury, F.Vaillant, O.de Bouvier and P.Combrade : "An Update on the Influence of Hydrogen on the PWSCC of Nickel Base Alloys in High Temperature Water" Proc. 8th Int.Symp. on Environmental Degradation of Metals in Nuclear Power Systems-Water Reactors, August 10-14, 1997, Amelia Island, Florida
- (6) T.M.Angeliu, P.L.Andresen and M.L.Pollick : CORROSION/96, Paper No.86
- (7) N.Totsuka, E.Lunarska, G.Cragolino and Z.S.Smialowska : Corrosion, Vol.43 (1987) , p.727
- (8) T.S.Bulischek and D. Van Rooyen : Corrosion, Vol.37 (1981) , p.597
- (9) U.S.Armijo : Corrosion, Vol.16 (1960) , p.26
- (10) 戸塚信夫 : 博士学位論文「加圧水型原子炉一次冷却水中でのニッケル基合金の応力腐食割れに関する研究」1998年10月 東北大学工学研究科
- (11) R.Rios, T.Magnin, D.Noel and O.de Bouvier : Metallurgical Transaction A, Vol.26A (1995) ,

- p.925
- (12) T.E.Rummery and D.D.Macdonald : Journal of Nuclear Materials, Vol.55 (1975) , p.23
- (13) G.Economy and F.W.Pement : CORROSION/ 89, Paper No.493
- (14) R.Bandy and D. Van Rooyen : Corrosion, Vol.40 (1984) ,p.425
- (15) R.Bandy and D. Van Rooyen : Nuclear Engineering and Design, Vol.86 (1985) , p.49
- (16) G.Economy,R.J.Jacko and F.W.Pement : Corrosion, Vol.43(1987),p.727