

# MA600合金のPWSCCに及ぼす 溶存水素と温度の影響

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

戸塚 信夫 (Nobuo Totsuka)\* 西川 嘉人 (Yoshito Nishikawa)\* 中島 宣雄 (Nobuo Nakajima)\*\*

**要約** 600合金のPWSCC特性に及ぼす溶存水素と温度の影響を調べるため、溶存水素量0～4 ppm、温度310～360℃の範囲で、SSRT試験と定荷重試験を実施した。その結果、600合金のPWSCC感受性は360℃では溶存水素量3 ppm付近で極大となり、320℃ではそのピークが1 ppmにシフトすることが明らかになった。このPWSCC感受性が変化するメカニズムについてはまだ不明な点が多いが、カソード反応の水素の再結合反応の変化によって材料に吸収される水素量が変化することおよび/または表面皮膜の特性変化で説明できる。

**キーワード** 600合金, 応力腐食割れ, 一次冷却水, PWSCC, SCC, 溶存水素, 活性化エネルギー

**Abstract** The influence of dissolved hydrogen and temperature on primary water stress corrosion cracking (PWSCC) of alloy 600 was experimentally studied at temperature ranging from 310 to 360°C and hydrogen contents ranging from 0 to 4 ppm using slow strain rate tensile technique (SSRT) and constant load tensile test. As a result, it was revealed that the PWSCC susceptibility of alloy 600 has a maximum near 3 ppm of dissolved hydrogen at 360°C and the peak shifts to 1 ppm at 320°C. The mechanism of the peak shift is not clear yet, however, it is possibly explained by the change of absorbed hydrogen in the metal caused by the change of hydrogen recombination reaction and/or change of the surface film.

**Keywords** alloy 600, MA600, stress corrosion cracking, primary water, SCC, PWSCC, dissolved hydrogen, activation energy

## 1. 緒言

Coriouらの研究<sup>(1)(2)</sup>によって明らかにされて以来ニッケル基合金である600合金が加圧水型原子炉1次冷却水中で応力腐食割れ感受性を持つことは良く知られている。この原子炉1次冷却水中での応力腐食割れ (primary water stress corrosion cracking: 以下PWSCCと略す) は加圧水型原子炉 (pressurized water reactor: 以下PWRと略す) の経年劣化事象として懸念される問題の一つである<sup>(3)</sup>。また近年、600合金のPWSCC感受性は350℃以上の温度では溶存水素量3 ppm付近で極大となることが報告<sup>(4)</sup>されている。しかしながら低温側でのデータはまだ十分得られていない<sup>(5)(6)</sup>。そこで本研究では、実際の運転温度に近い、より低温度側での溶存水素と温度の影響を明らかにするため、SSRT (slow strain rate technique) 試験と定

荷重試験を行い、600合金のPWSCC特性を検討したので以下に報告する。

## 2. 実験方法

### 2.1 供試材

研究に使用した供試材料は真空溶解材を熱間鍛造、熱間圧延、冷間圧延加工した後、MA (mill anneal) 処理したものである。試験片の化学成分および機械的特性を表1に示す。また材料の結晶粒径は20～50 μmである。

\* (株)原子力安全システム研究所 技術システム研究所

\*\* 元 (株)原子力安全システム研究所 技術システム研究所

表 1 供試材の化学成分および機械的性質

Chemical Compositions (wt%)								Mechanical Properties			
C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Fe	MA Processing Temperature (°C)	0.2% offset proof strength (N/mm <sup>2</sup> )	Tensile strength (N/mm <sup>2</sup> )	Elongation (%)
0.03	0.36	0.35	0.005	0.001	74.70	16.23	8.35	980	242	629	47.3

## 2.2 SCC試験

SCC (stress corrosion cracking) 試験には以下のSSRT試験と定荷重試験の2種類を行った。

### 2.2.1 SSRT試験

SSRT試験には著者の一人が開発した<sup>(7)</sup>促進SSRT法を用いた。この試験法では試験片の平行部をプレスして図1に示すような曲げ部を形成することにより、この部分に多軸応力と冷間加工部が重畳する状態を作り出すことに特徴があり、これによって従来SSRT法よりも数十倍PWSCCを加速することが出来るものである。試験は図2に示すSSRT試験装置を用い、試験溶液は従来から使用している<sup>(8)</sup>PWR一次冷却水模擬水溶液 (500ppmB + 2 ppmLi) である。試験温度は310, 320, 330, 340, 350, 360℃の6水準、溶存水素濃度は0, 1, 2, 2.75, 4 ppm (目標値±10%で制御) の4水準である。また歪速度は通常は $5 \times 10^{-7}/s$ で行い、一部低温度側での試験および歪速度の影響を検証する目的で $1 \times 10^{-7}/s$ でも試験を行った。

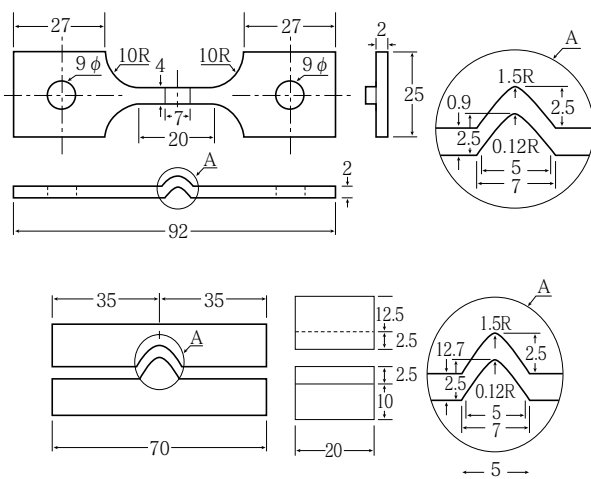


図1 促進SSRT試験片の形状およびプレス用ジグ (mm)

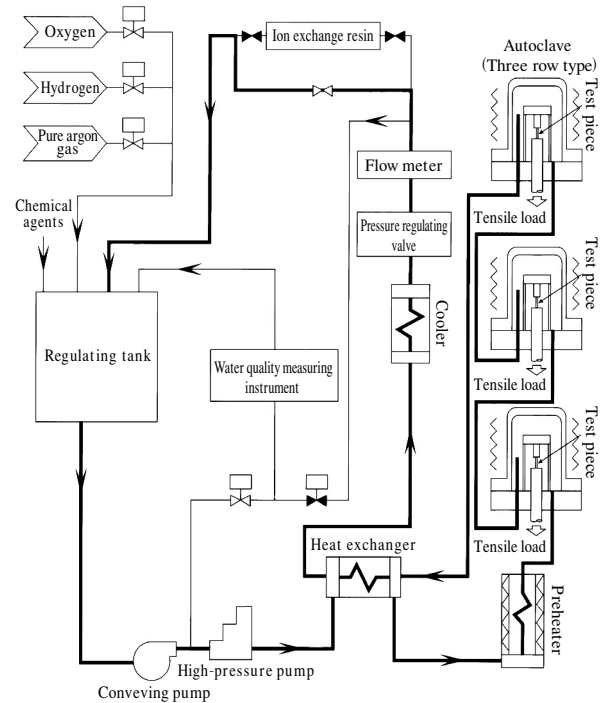


図2 SSRT試験装置

### 2.2.2 定荷重試験

定荷重試験は、図3に示す平板引張り試験片を用いて54Mpaの引張り応力を負荷して行った。試験溶液はSSRT試験と同じ1次冷却水模擬水であるが温度は360℃、溶存水素濃度は1, 2.75, 4 ppmの3水準とした。試験片を約1500時間試験条件下で保持した後オートクレーブから取り出し、試験片の平行部を切り出して断面を樹脂に埋め込み研磨することによって観察した。断面観察は、試料端面から1mm研磨した位置から平行部全長を観察し、その後0.5mmづつ研磨してさらに2断面を観察した。観察は、光学顕微鏡を用いて、エッチングしない状態と王水 (硝酸, 塩酸, グリセリンを1:2:2で混合したもの) でエッチングした状態で行い、割れが粒界割れであることの確認と微細な割れも判別できるようにした。このように平行部断面全長を3回観察し、割れの深さを測定顕微鏡で測定することにより割れの最大深さを求めた。この最大深さを試験時間で除すること

でPWSCCの発生期の割れ（いわゆるショートクラック）の進展速度を求めた．そしてこの結果から発生期のき裂進展速度と溶存水素量の関係性を求めた．なお本試験で観察された割れの深さはいずれも150 $\mu$ m以下で，試験片厚さの10%以下であるため未だ発生期にあるものと考えられる<sup>(9)(10)</sup>．

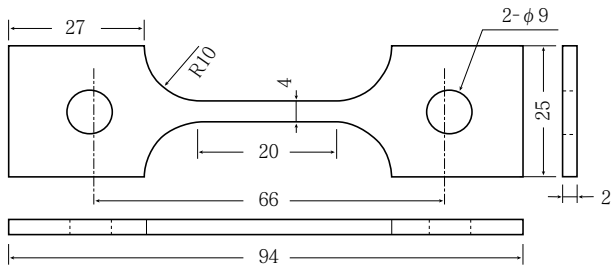


図3 定荷重試験片形状 (mm)

### 3. 実験結果

#### 3.1 PWSCC進展速度に及ぼす溶存水素と温度の影響 (SSRT試験結果)

320 $^{\circ}$ CのSSRT試験は歪速度 $5 \times 10^{-7}/s$ で粒界応力腐食割れ (IGSCC:intergranular stress corrosion cracking) が得られなかったので $1 \times 10^{-7}/s$ に歪速度を落として試験を行った．320 $^{\circ}$ Cで，歪速度 $5 \times 10^{-7}/s$ と $1 \times 10^{-7}/s$ のSSRT試験後の破面観察結果をそれぞれ図4と5に示す．この図から明らかなように， $5 \times 10^{-7}/s$ の試験では全面がデンプルとなる延性破面であるが， $1 \times 10^{-7}/s$ の試験ではIGSCC破面率（粒界破面面積÷全破面面積×100）40%となっている．なおこの促進SSRT試験ではIGSCCは試験前のプレス加工によって引張り残留応力が存在する試験片の凹面側からのみ発生，進展する特徴がある．このためき裂進展速度は次式で計算される．

$$\text{き裂進展速度} = \text{板厚} \times \text{IGSCC}\% \div \text{破断時間}$$

図6に360と320 $^{\circ}$ CでのPWSCC進展速度と溶存水素量の関係性を示す．これからPWSCC進展速度は360 $^{\circ}$ Cでは溶存水素量3 ppm付近，320 $^{\circ}$ Cでは1 ppm付近にそれぞれ極大値を持ち，低温側では低水素濃度側にピークが移動しているのがわかる．このピークが移動する理由についてはまだ明らかになっていないが600合金のPWSCCに及ぼす溶存水素の影響は温度によって変化することは明らかである．

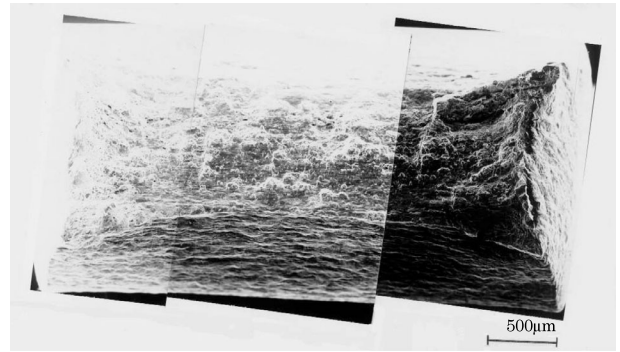


図4 SSRT試験後のSEMによる破面写真  
温度：320 $^{\circ}$ C  
溶存水素濃度：2.75ppm  
歪速度： $5 \times 10^{-7}/s^{-1}$

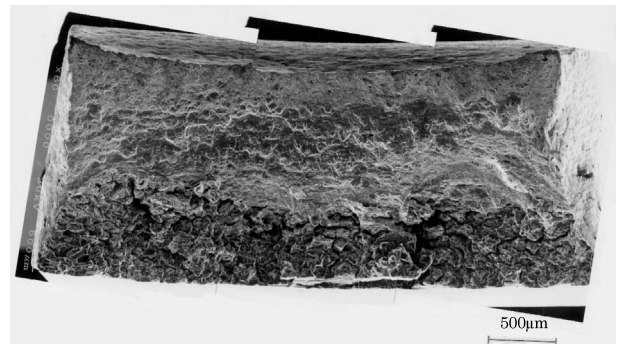


図5 SSRT試験後のSEMによる破面写真  
温度：320 $^{\circ}$ C  
溶存水素濃度：2.75ppm  
歪速度： $1 \times 10^{-7}/s^{-1}$

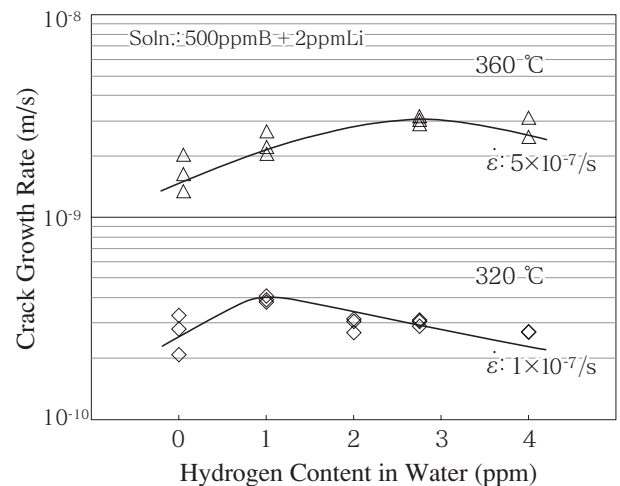


図6 SSRT試験での溶存水素量とPWSCC進展速度との関係

### 3.2 PWSCC進展速度に及ぼす歪速度の影響 (SSRT試験結果)

次にPWSCC進展速度に及ぼすSSRT試験の歪速度の影響について述べる。360℃で、 $5 \times 10^{-7}/s$ と $1 \times 10^{-7}/s$ の歪速度でSSRT試験を行った後の破面観察結果をそれぞれ図7と8に示す。これからわかるように $1 \times 10^{-7}/s$ ではIGSCC破面率は90%以上であるが $5 \times 10^{-7}/s$ では約70%である。しかしながらどちらも試験片の凹面側から発生、伝播しているのは前述のとおりである。図9には溶存水素量2.75ppmの時のそれぞれの歪速度でのき裂進展速度と温度の関係を示す。これからき裂進展速度は絶対温度の逆数に比例するいわゆるアレニウスの式を満足する形となっており、こ

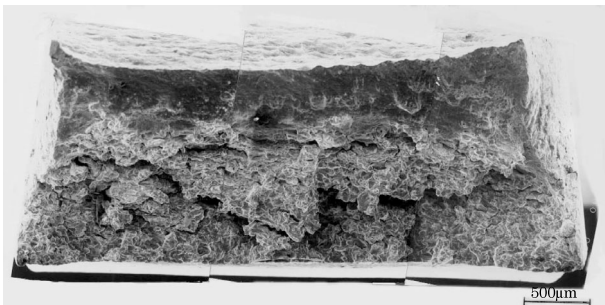


図7 SSRT試験後のSEMによる破面写真  
温度：360℃  
溶存水素濃度：2.75ppm  
歪速度： $5 \times 10^{-7} s^{-1}$

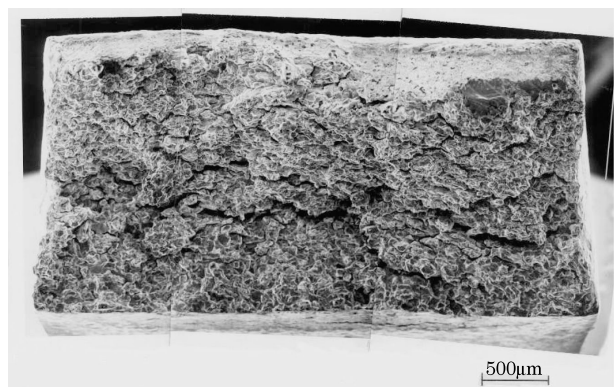


図8 SSRT試験後のSEMによる破面写真  
温度：360℃  
溶存水素濃度：2.75ppm  
歪速度： $1 \times 10^{-7} s^{-1}$

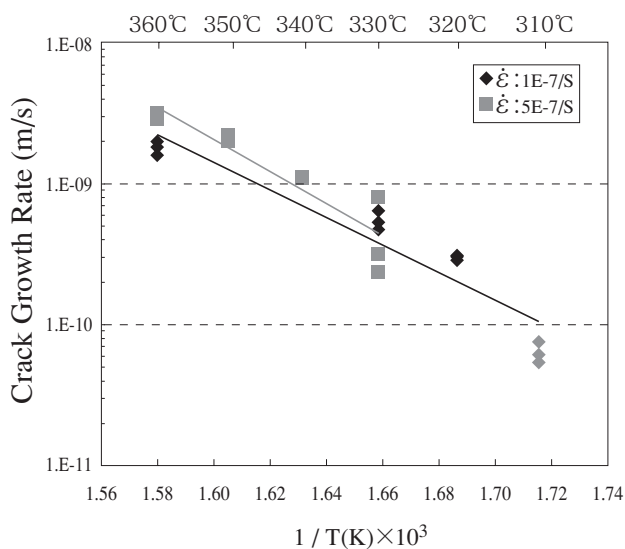


図9 SSRT試験での温度とPWSCC進展速度の関係  
(溶存水素濃度：2.75ppm,  
歪速度： $5 \times 10^{-7} s^{-1}$ ,  $1 \times 10^{-7} s^{-1}$ )

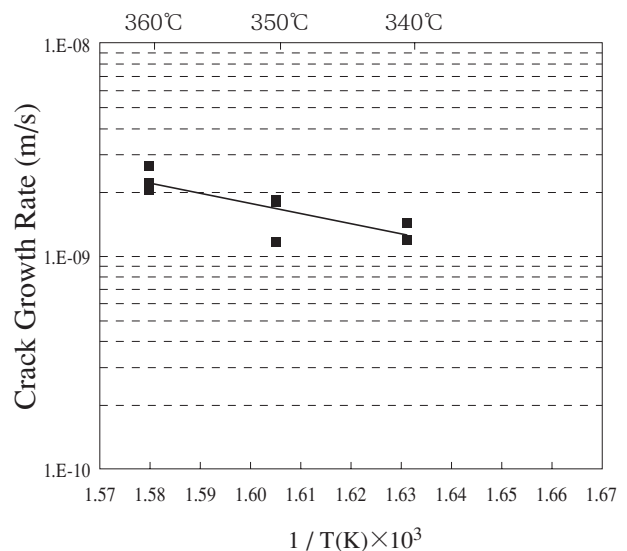


図10 SSRT試験での温度とPWSCC進展速度の関係  
(溶存水素濃度：1.0ppm, 歪速度： $5 \times 10^{-7} s^{-1}$ )

の図の直線の傾きから割れの活性化エネルギーを求めることができる。この図から実際に活性化エネルギーを求めると、 $5 \times 10^{-7}/s$ では51.6kcal/mol、 $1 \times 10^{-7}/s$ では45.0kcal/molと計算できる。図10に示す溶存水素量1ppmの時の活性化エネルギーを $5 \times 10^{-7}/s$ で測定した時の値、20kcal/molと比較すると溶存水素量の違いによる活性化エネルギーの差は歪み速度の違いによる差より大きいことがわかる。なお歪み速度の違いによるき裂進展速度自体の差も大きくないことからSSRT試験における歪速度は $1 \sim 5 \times 10^{-7}/s$ の範囲ではき裂進展挙動に大きな影響を与えるものではないと考えられる。

### 3.3 PWSCC進展速度に及ぼす溶存水素の影響（定荷重試験結果）

定荷重試験後の断面観察結果の一例を図11に示す。観察された割れはすべて深さ150 $\mu$ m以下であり、これらの割れは前述したように発生期にあるものと考えられる<sup>(9)(10)</sup>。360 $^{\circ}$ Cでの割れの最大深さから計算したき裂進展速度と溶存水素量の関係を図12に示す。これらの結果から定荷重試験におけるき裂進展速度（この場合、割れは発生期にあるものと考えられる）もSSRT試験と同じように溶存水素量3ppm付近にピークがあることがわかる。

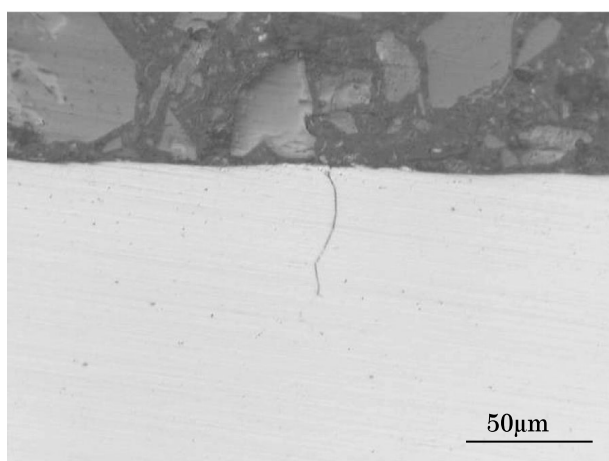


図11 光学顕微鏡による定荷重試験片の断面観察写真

試験温度：360 $^{\circ}$ C  
 負荷応力：54MPa  
 試験時間：1500hr  
 最大割れ深さ：51 $\mu$ m  
 き裂進展速度： $9.44 \times 10^{-12}$ m/s

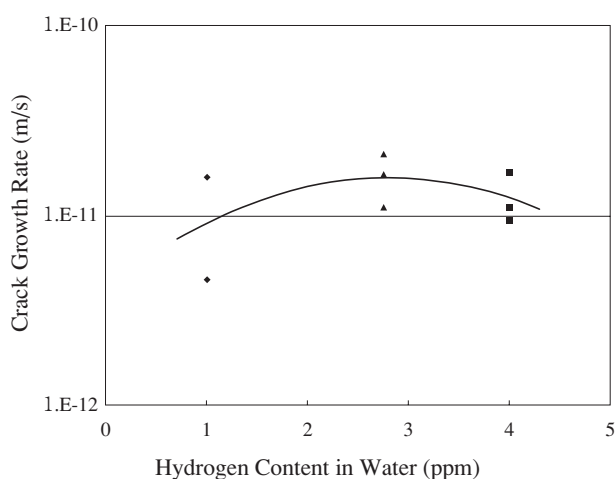


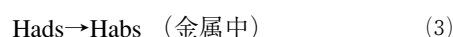
図12 定荷重試験での溶存水素量とPWSCC進展速度との関係

## 4. 考察

### 4.1 PWSCC進展速度に及ぼす溶存水素と温度の影響（SSRT試験結果）

図6に示したように、MA600合金のPWSCC進展速度は360 $^{\circ}$ Cでは溶存水素3ppm付近にピークがあり、低温（320 $^{\circ}$ C）ではこのピークは低水素濃度側（1ppm）にシフトする。また図12に示したように、360 $^{\circ}$ Cの定荷重試験においても同じように3ppm付近にピークが観察される。これらの結果から、MA600合金のPWSCC進展速度のピークは割れの伝播期だけでなく発生期にも見られるものであることが推察される。このようなピークを生じかつそれがシフトする機構は未だ明らかではないがPWSCCが一種の水素脆化型の割れと考えれば<sup>(7)</sup>次のような仮説が考えられる。

すなわち一般に金属の酸化ポテンシャルは、環境中の溶存水素量の増加および温度の低下により低下することが考えられるから、金属の溶解反応によるアノード反応量は溶存水素量が増大し温度が低くなるほど減少すると考えられる。一方腐食反応に伴って金属中に侵入する水素量はカソード反応に支配され、最も重要な因子は吸着水素の再結合反応と吸着水素の金属中への侵入反応の比率である。なおカソード反応の素過程は次式で表される。



Hads:金属表面上の吸着水素

Habs:金属中への吸収水素

水素の再結合反応(2)は水素の金属中への侵入反応(3)の競合反応であり、(2)の反応量は(3)の反応量に比較してはるかに大きい。しかしながら反応(2)に対する反応(3)の比率はルシャトリエの法則から、水中の溶存水素量が増加するに従って増加すると考えられる。脱気した高温高压水の場合、腐食の律速反応はアノード反応であるから<sup>(11)</sup>、金属中に侵入する水素量はアノード反応量と反応(2)に対する反応(3)の比率によって決定されることになる。以上の考察から図13に脱気高温高压水中での腐食反応に伴って金属中に侵入する水素量と水中の溶存水素量および温度との関係を模式的に示す。これからわかるように金属中に侵入する水素量はPWSCC進展速度と同じように溶存水素量に対してピークを持ち、このピークは低温側

では低水素濃度側にシフトすることになることがわかる。なおこのピークシフトについてはNi/NiOの平衡から説明する考え方<sup>(4)(12)</sup>もあり、このピークシフトは前述のようなカソード反応における吸着水素の再結合反応の変化および/または表面皮膜の変化で説明できると考えられる。いずれにしてもより詳細な機構解明には水素および表面皮膜の更なるデータが必要である。

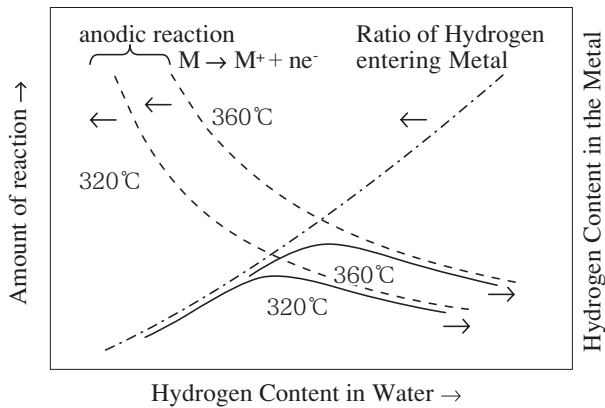


図13 脱気高温高圧水中の溶存水素量、温度と腐食反応によって金属中に吸収される水素量の関係(模式図)

#### 4.2 PWSCC進展速度に及ぼす歪速度の影響 (SSRT試験)

図12に示すように本研究でのSSRT試験では歪速度 ( $1 \sim 5 \times 10^{-7}/s$ ) はPWSCC進展速度にあまり影響しないが、一般的にはSCC進展速度には歪速度が影響すると考えられている<sup>(13)</sup>。しかしながらCT (compact tension) 試験片を使用したき裂進展試験ではSCCき裂進展速度がK値によって変化しないプラトー域があることが知られている<sup>(14)</sup>。したがってSSRT試験においても歪速度がSCCき裂進展速度にほとんど影響しないプラトー域が存在することも考えられる。しかしながらPWSCC進展速度と歪速度については更なるデータが必要である。

### 5. まとめ

本研究の結果、MA600合金のPWSCCに及ぼす溶存水素と温度の影響および歪速度について以下のことが明らかになった。

- (1) MA600合金のPWSCC進展速度はSSRT試験では360°Cの場合、溶存水素3 ppm付近にピークを持つが、320°Cでは1 ppm付近にシフトする。

- (2) 定荷重試験でも同様に360°Cでは溶存水素3 ppm付近にPWSCC進展速度のピークを持つ。
- (3) 本研究におけるSSRT試験ではMA600合金のPWSCC進展速度は歪速度  $5 \times 10^{-7}/s$  でも  $1 \times 10^{-7}/s$  でもあまり変化しない。
- (4) PWSCC進展速度が溶存水素に対してピークを有し、そのピークが温度によって変化する機構は未だ解明されていないが、カソード反応の吸着水素の再結合反応の変化および/または表面皮膜の変化で説明可能と考えられる。

### 文献

- (1) H.Coriou, L.Grall, M.Pelras and S.Vettier, "Stress Corrosion Cracking of Inconel in High Temperature Water," 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, NUREGICR-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) 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. of 8th Int. Symp. on Environmental Degradation of Metals in Nuclear Power Systems-Water Reactors, (Amelia Island, Florida, August 10-14, 1997).
- (5) T.M.Angeliu, P.L.Andresen and M.L.Pollick, CORROSION/96, Paper No.86.
- (6) D.S.Morton, S.A.Attanasio, J.S.Fish and M.K.Schurman, CORROSION/99, Paper No.447.
- (7) N.Totsuka, E.Lunarska, G.Cragolino and Z.S.Smialowska, Corrosion, Vol.43 (1987), p.505.
- (8) N.Totsuka, S.Sakai, N.Nakajima and H. Mitsuda, CORROSION/2000, Paper No.212.
- (9) 庄子哲雄, 「火力・原子力および化学プラント機器・構造材料の経年変化と寿命予測」 p.272. リアライズ社刊 (1994).
- (10) R.P.Gangloff, Crack Size Effect on the Chemical Driving Force for Aqueous Corrosion Fatigue, Metallurg. Trans.A, 16A-5 (1985), p.953.
- (11) N.Totsuka, and Z.S.Smialowska, Corrosion, Vol.43

(1987), p.734.

(12) P.Combrade and P.M. Scott, "The Role of Surface Films on the Alloy 600 Corrosion in PWR Reactors", Proc. of Eurocorr CDI96, ( CEFRA COR/SCI, Paris,1996).

(13) D.A.Vermilyea, J. Electrochemical Soc., Vol.119 (1972), p.405.

(14) M.O. Speidel, Corrosion, Vol.33 (1977), p.199.