

600合金のPWSCCに及ぼす材料中の微量添加元素(Ti, Nb)の影響

Influence of Minor Elements (Ti, Nb) on Primary Water Stress Corrosion Cracking of Alloy 600

西川 嘉人 (Yoshito Nishikawa)* 戸塚 信夫 (Nobuo Totsuka)*

要約 600合金溶接金属のPWR 1次冷却水中における応力腐食割れ (PWSCC) 挙動を明らかにするため、溶接金属に添加されているチタン (Ti) およびニオブ (Nb) を600合金に添加した材料を作製し、温度330~360 の範囲で低歪速度引張試験 (SSRT試験) を実施した。その結果、TiやNbが添加されると特異な破面が現れ、低温側で破断時間が短くなることが分かった。また特にNbが添加されると見かけの活性化エネルギーが大きくなった。溶接金属の見かけの活性化エネルギーは大きい値が得られているが、これはNbが添加されていることが一因と考えられる。

キーワード 600合金, 溶接金属, 応力腐食割れ, チタン, ニオブ, 活性化エネルギー, PWSCC

Abstract Influence of minor elements, such as titanium (Ti) and niobium (Nb), on primary water stress corrosion cracking (PWSCC) of Alloy 600 was studied at temperatures ranging from 330 to 360 , using slow strain rate technique (SSRT), to clarify the PWSCC behavior of Alloy 600 weld metals. Results reveal that anomalous fracture is observed and failure occurs more quickly at lower temperature, in the case of material containing Ti and/or Nb, and the apparent activation energy increases together with the Nb content of the material. From this result, it can be inferred that the greater apparent activation energy of Alloy 600 weld metal, in comparison with base metal, is caused by the difference in Nb content.

Keywords Alloy 600, weld metal, stress corrosion cracking, titanium, niobium, activation energy, PWSCC

1. はじめに

近年、海外の加圧水型軽水炉 (pressurized water reactor, PWR) プラントの600合金溶接部においてPWSCCが顕在化してきている⁽¹⁾。材料面から溶接金属を評価するに当たっては、溶接金属そのものについて評価を行うだけでなく、溶接金属に含まれている合金等の影響を評価する必要がある。前者については、溶接継手について既にその温度の影響について研究し、見かけの活性化エネルギーが大きいことを明らかにした⁽²⁾。600合金系溶接金属には溶接金属部の強度、靱性確保の観点からMA600合金よりも多くのTi, Nb等の炭化物形成元素が添加されているが、これらの添加元素のPWSCCに及ぼす影響についてこれまでに研究がなされていない。そこで、本研究ではこれらの影響を実験的に検討し、材料面から溶接金属のPWSCC特性を600合金のそれと比較することにより評価した。

2. 実験方法

2.1 供試材

供試材として、MA600合金および溶接金属の組成を模擬した600合金を用いた。この供試材は溶接金属の組成を模擬したもので、MA600合金のほかに600合金の合金成分にTiおよびNbを微量添加し、MA600合金と同様の製造方法により含有量を変化させ9種類の供試材を作製した (Ti, Nb添加600合金)。使用した材料の化学成分および室温における機械的性質をそれぞれ表1と表2に示す。また使用した材料のうち一部をシュウ酸エッチングしたときの金属組織を図1~4に示す。図1~4を見るとTiやNbが添加されると通常のMA600合金の結晶粒度が6~7であるのに対して、10程度と結晶粒が面積比で1/10程度に小さくなっていることがわかる。

* (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

(wt%)

元素 供試材	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Fe	Cu	B	Ti	Nb
MA600	0.030	0.35	0.36	0.009	0.001	74.85	16.16	8.64	0.01	—	—	—
Ti0.5	0.028	0.27	0.35	0.014	0.001	74.50	16.10	8.23	<0.01	0.0001	0.51	<0.01
Ti1.5	0.028	0.26	0.35	0.015	0.001	74.40	16.11	7.25	<0.01	0.0001	1.59	<0.01
Ti3.0	0.029	0.26	0.33	0.015	0.001	74.70	16.04	5.59	<0.01	0.0003	3.03	<0.01
Nb1.0	0.029	0.31	0.34	0.010	0.001	74.70	16.01	7.63	<0.01	0.0001	<0.01	0.97
Nb2.0	0.025	0.33	0.34	0.005	0.002	74.80	16.00	6.55	<0.01	0.0001	<0.01	1.95
Nb3.0	0.025	0.32	0.34	0.013	0.003	74.80	16.04	5.65	<0.01	0.0001	<0.01	2.81
Ti+Nb1.0	0.029	0.31	0.35	0.009	0.001	74.50	16.14	7.16	<0.01	0.0002	0.50	1.00
Ti+Nb2.0	0.028	0.35	0.35	0.009	0.002	74.70	16.03	6.05	<0.01	0.0001	0.49	1.99
Ti+Nb3.0	0.027	0.34	0.35	0.005	0.003	74.50	16.20	5.14	<0.01	0.0001	0.50	2.93
Alloy132*	≤0.08	≤0.50	2.5-3.5	≤0.015	≤0.015	≥68.0	13.0-17.0	≤11.0	≤0.50	—	—	1.5-2.5
Alloy82*	≤0.10	≤0.50	2.5-3.5	≤0.03	≤0.015	≥67.0	18.0-22.0	≤3.0	≤0.50	—	≤0.75	2.0-3.0

* : 検討対象としている 600 合金系溶接金属の仕様

表 2 供試材の室温における機械的性質

供試材	0.2%耐力 (MPa)	引張強さ (MPa)	伸び (%)	絞り (%)
MA600	243	629	47.3	—
Ti0.5	270	669	43.9	29.7
Ti1.5	295	720	43.0	31.9
Ti3.0	378	837	45.3	29.6
Nb1.0	332	717	40.0	28.2
Nb2.0	372	762	41.1	29.1
Nb3.0	377	799	39.7	28.0
Ti+Nb1.0	366	789	42.3	27.1
Ti+Nb2.0	371	790	42.7	28.2
Ti+Nb3.0	386	827	45.2	28.3

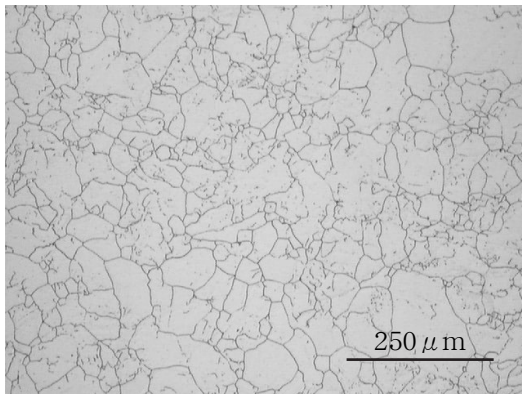


図 1 MA600 の組織

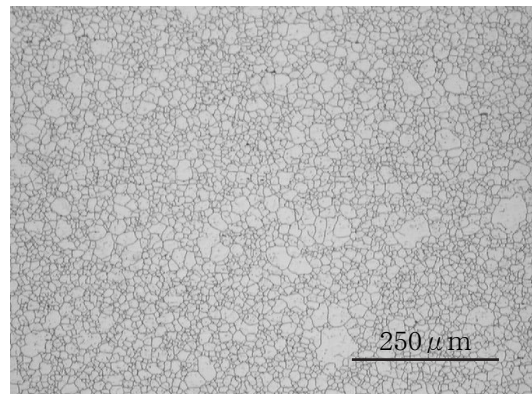


図 2 Ti3.0 の組織

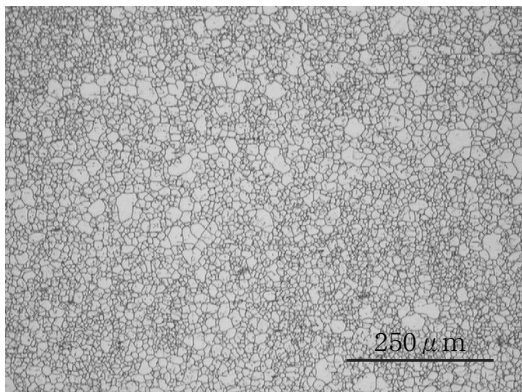


図 3 Nb3.0 の組織

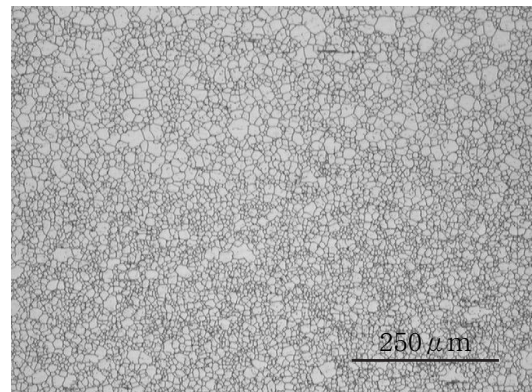


図 4 Ti + Nb3.0 の組織

2.2 SCC 試験

応力腐食割れ (stress corrosion cracking, SCC) の試験には、促進 SSRT 法⁽³⁾を用いた。この方法では、図 5 に示すように、平板試験片において被験部である平行部の中央を金型により曲げることで、曲げを施さない従来 SSRT 法よりも数十倍 PWSCC を加速して試験することができる。

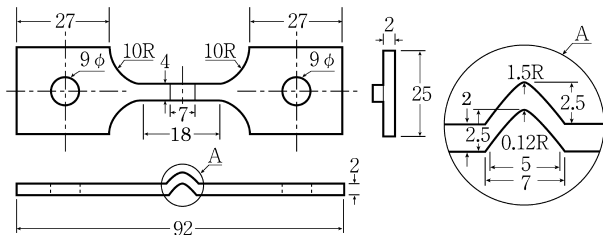


図 5 促進 SSRT 試験片の形状

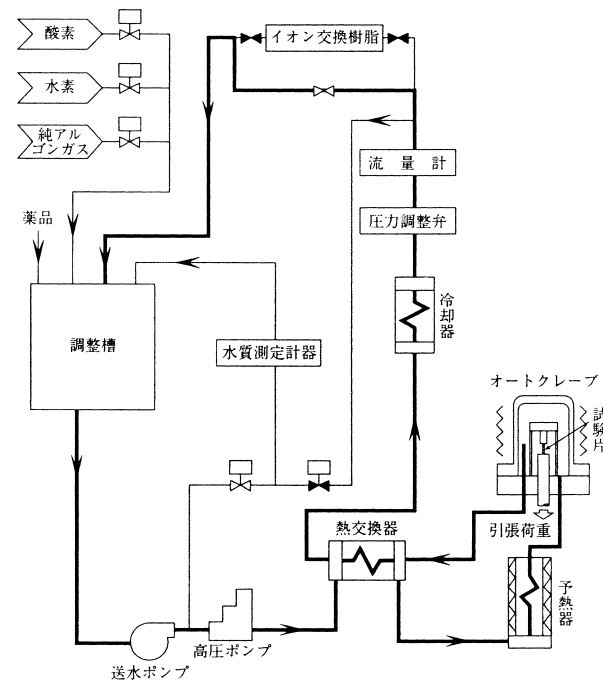


図 6 SSRT 試験の系統

試験は図 6 に示す SSRT 試験系統により、従来から使用している PWR 1 次冷却材模擬水溶液 (500ppmB + 2ppmLi + 2.75ppmH₂) 中で、温度 330、340、350 および 360 の 4 条件で実施した。また歪速度は曲げ施工前の平行部 20 mm に対し、 5×10^{-7} / s の一定速度で引張った。

3. 実験結果および考察

3.1 SCC 試験後の破面観察結果

実験により得られた破面のうち 360 で試験した破面の走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真を図 7 ~ 10 に示す。また、Ti + Nb3.0 材について、破面の状態を色分けしたものを図 11 に示す。

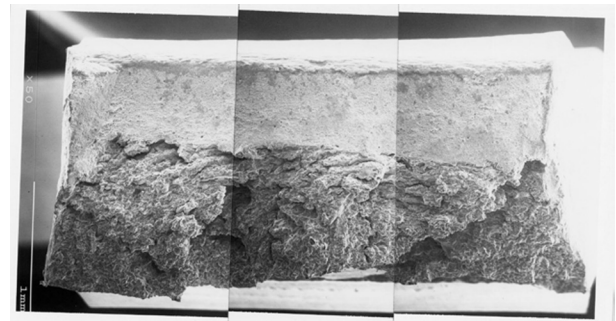


図 7 MA600 の SSRT 破面

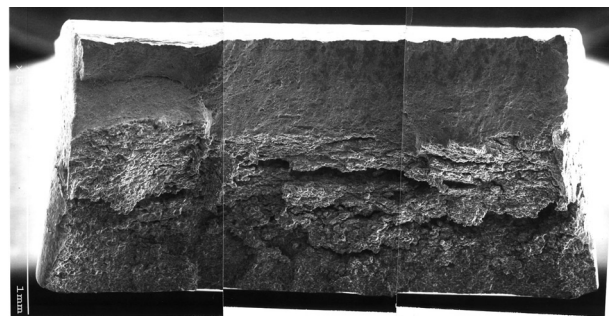


図 8 Ti3.0 の SSRT 破面

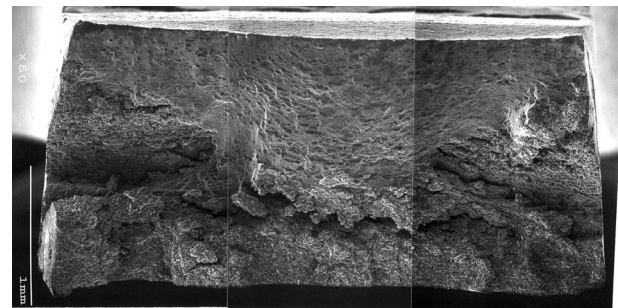


図 9 Nb3.0 の SSRT 破面

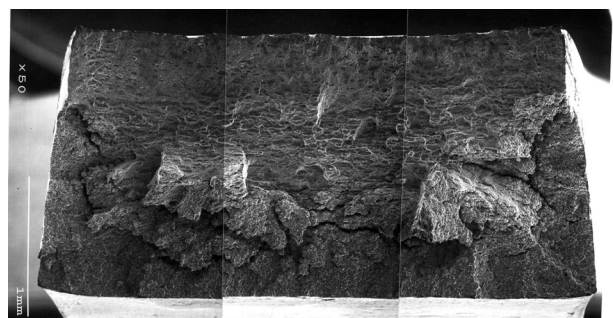
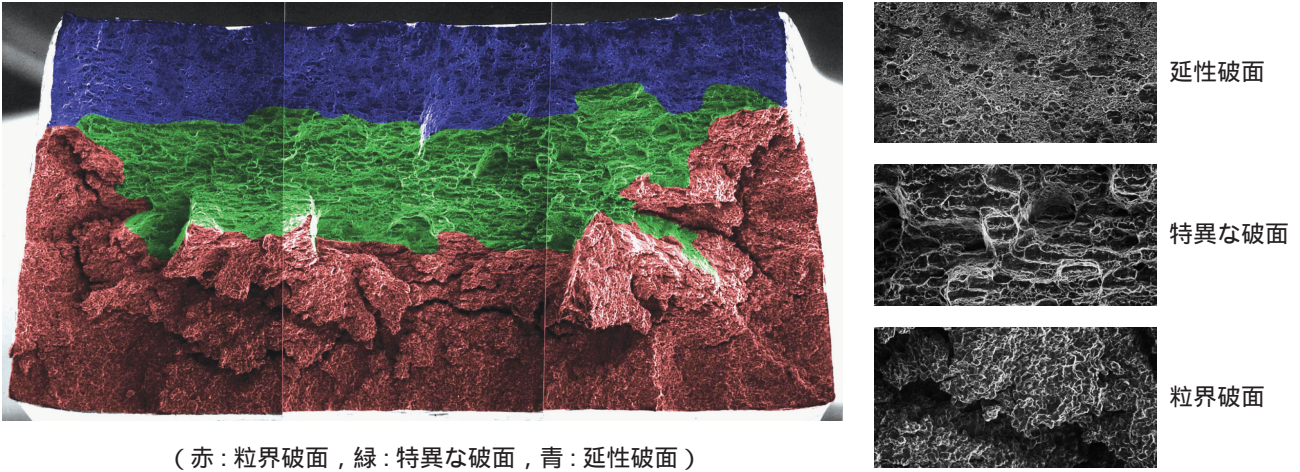


図 10 Ti + Nb3.0 の SSRT 破面



(赤：粒界破面，緑：特異な破面，青：延性破面)

図11 Ti + Nb3.0における破面分類

TiおよびNbを添加していないMA600合金では図11において赤色で示す粒界破面と青色で示す延性破面のみが見られるが、TiおよびNbを添加すると緑色で示す特異な破面（通常の延性破面に見られるディンプルよりも大きく、材料の板幅方向に押しつぶされて延びたような不規則なディンプル）が現れる。図11で赤色・緑色・青色で示す3種類の破面の代表点において、エネルギー分散型X線分析（energy dispersive X-ray, EDX）によりTiとNbの量を測定すると表3の値が得られた。

この結果では、粒界破面にはNbが集中して存在しているのに対し、Tiは他より少なくなっている。また延性破面にもNbが多いところで選択的に起こっているのに対し、特異な破面は逆にNbが少ないところで選択的に起こっているように見える。

また特異な破面については、Nb量が少ないことから、Nbが結晶粒界に集中して存在することから判断して、結晶粒内で選択的に割れているものと考えられる。

表3 破面の状態とTiとNb量の関係

	参考値 ¹	粒界破面	特異な破面	延性破面
Ti	0.5	0.3 ± 0.2	0.6 ± 0.1	0.5 ± 0.1
Nb	2.9	10.2 ± 6.4	2.5 ^{+4.7} _{-2.5}	6.4 ± 4.5

- 1 参考値は、供試材の化学成分の値を示す。（EDXとは異なる分析による値）
- 2 誤差は95%信頼区間の範囲を示す。

3.2 PWSCCの温度特性に及ぼすTi, Nb添加量の影響

破面全体に対する粒界破面率と破断時間から、粒界破面に対する見かけのき裂進展速度は次式により求めることができる。

見かけのき裂進展速度

$$= \text{板厚} \times \text{粒界破面率} \div \text{破断時間}$$

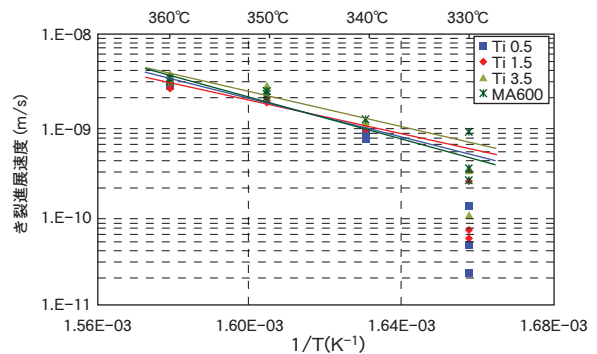


図12 Ti添加材の温度と見かけのき裂進展速度の関係

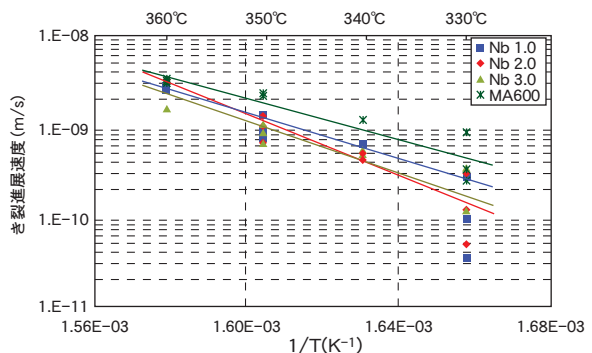


図13 Nb添加材の温度と見かけのき裂進展速度の関係

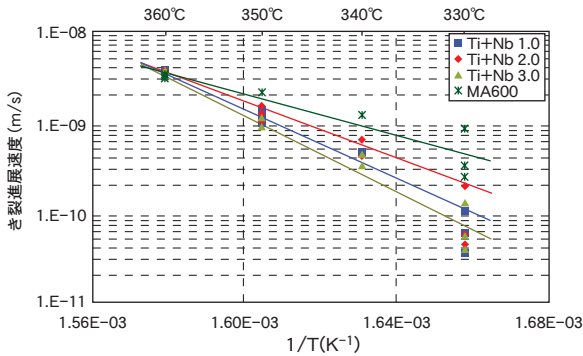


図 14 Ti と Nb 添加材の温度と見かけのき裂進展速度の関係

図 12 ~ 14 に各材料の温度と粒界破面に対する見かけのき裂進展速度の関係を示す。

各グラフの 330 °C におけるデータは粒界破面率が小さくデータの信頼性が低いため、粒界破面率が 5 % 以上のデータについてき裂進展速度の対数を最小 2 乗法により近似した直線を合わせて示した。図 12 ~ 14 から分かるように、高温ほどき裂進展速度は大きくなり、この温度依存性から次式により見かけの活性化エネルギーを求めた。得られた活性化エネルギーの値を表 4 に示す。

$$Ea = -R \cdot \ln\left(\frac{v_1}{v_0}\right) \left/ \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_0} \right) \right. \quad (1)$$

ここで、 Ea : 見かけの活性化エネルギー (kJ/mol)
 R : 気体定数 ($8.3145 \times 10^{-3} \text{ kJ/mol} \cdot \text{K}$)
 T_0, T_1 : 絶対温度 (K)
 v_0, v_1 : 温度 T_0, T_1 のときのき裂進展速度 (m/s)

Nb を添加すると見かけの活性化エネルギーが大きくなることが明らかになった。Nb に加えて Ti を添加すると、見かけの活性化エネルギーはより大きめの値となる傾向が見られる。

このことから、溶接金属は活性化エネルギーが大きな値となるのは、溶接金属に Nb が添加されていることが寄与していると考えられる。

3.3 Ti, Nb 添加量の破断時間に及ぼす影響

実験では Ti, Nb 添加 600 合金の破断時間が

MA600 と異なる結果を得た。温度と破断時間の関係を求め、図 15 ~ 17 に示す。

Ti, Nb が添加されていない MA600 合金は、高温側に比べ低温側で破断時間は長くなる。一方、Ti, Nb が添加されると高温側では変わらないものの、低温側で破断時間が短くなる。この傾向は Ti 量より Nb 量による影響の方が顕著で、いずれも Ti, Nb 添加量が多いほど低温側で割れやすい傾向となる。

すなわち、粒界破面で評価した結果では Ti, Nb 添加材も通常の MA600 合金と同様の PWSCC 温度特性 (温度が低くなるほどき裂進展速度が遅くなる傾向) を有するよう見えるが、SSRT 試験の破断時間で比較すると Ti, Nb 添加材は MA600 合金と全く逆の傾向となっている。これは特異な破面が関与しているためと推察される。

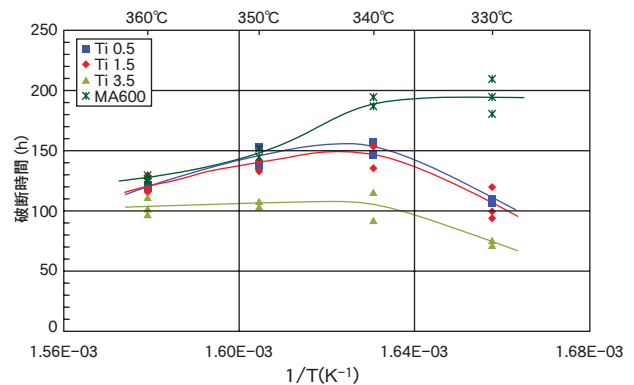


図 15 Ti 添加材の温度と破断時間の関係

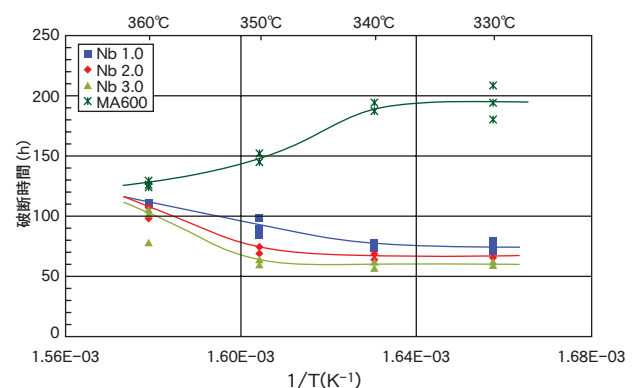


図 16 Nb 添加材の温度と破断時間の関係

表 4 見かけの活性化エネルギー

(kJ/mol)

MA600	Ti0.5	Ti1.5	Ti3.0	Nb1.0	Nb2.0	Nb3.0	Ti+Nb1.0	Ti+Nb2.0	Ti+Nb3.0
217 ± 65	308 ± 52	175 ± 39	185 ± 70	245 ± 93	320 ± 121	278 ± 166	363 ± 104	302 ± 79	402 ± 75

誤差は 95% 信頼区間の範囲を示す。

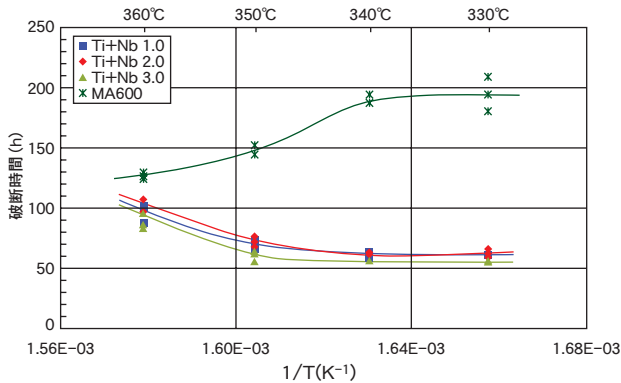


図 17 Ti および Nb 添加材の温度と破断時間の関係

4. まとめ

600 合金に Ti, Nb を微量添加した材料から供試材を作製し, 1 次冷却材模擬水中で促進 SSRT 試験を行った結果, PWSCC について以下のことが明らかになった.

- (1) Ti および Nb を添加すると MA600 では見られない結晶粒内で割れる特異な破面が見られる.
- (2) Nb は結晶粒界に偏在し, Nb 量が多くなると結晶粒界では割れにくくなる傾向が見られる.
- (3) 粒界破面率により評価すると, Nb が添加されている 600 合金は活性化エネルギーがより大きくなり, 600 合金系溶接金属の活性化エネルギーが大きいのは Nb の影響によるものと考えられる.
- (4) Ti および Nb が添加されると, 低温側で特異な破面が多くなり, 破断時間が短くなる. この傾向は Nb の方がより強く現れる. すなわち, Ti および Nb は 600 合金の PWSCC 特性を顕著に変化させる (低温側で割れやすくする) 可能性がある.

なお, Ti や Nb の PWSCC 挙動に及ぼすこれらの特異的な影響は, 学術的にもまた実用上も重要であり, 今後更に研究を進め, 材料組織による PWSCC 特性への影響や特異な破面に関する事などの詳細について明らかにする予定である.

文献

- (1) W. H. Bamford and J. F. Hall, "A Review of Alloy 600 Cracking in Operation Nuclear Plants: Historical Experience and Future Trends," Conference on Vessel Penetration Inspection, Cracking, and Repairs, Gaithersburg, MD, U.S.A., September 29 - October 2 (2003).

(2) 西川嘉人, 戸塚信夫, 有岡孝司 "600 合金系溶接金属の PWSCC に及ぼす温度の影響," INSS Journal, Vol. 10, p.136 (2004).

(3) N.Totsuka, E.Lunarak, G.Cragolino and Z.S.-Smialowska, "Effect of Hydrogen on the Intergranular Stress Corrosion Cracking of Alloy 600 in High Temperature Aqueous Environments," CORROSION 43[8], pp.505-514 (1987).