

## 290°Cにおける600合金PWSCCき裂進展速度に及ぼす 溶存水素濃度の影響について

Effect of Dissolved Hydrogen Concentration on PWSCC Crack Growth Rate  
of Alloy 600 at 290°C

福村 卓也 (Takuya Fukumura)\*<sup>1</sup> 戸塚 信夫 (Nobuo Totsuka)\*<sup>1</sup>

**要約** 加圧水型原子炉で使用されているニッケル基合金はPWSCC感受性を持ち、PWSCC感受性は水質の影響を受けることが知られている。PWSCCき裂進展速度は溶存水素濃度に依存性し、360°Cでは溶存水素濃度約3ppmにおいて、320°Cでは溶存水素濃度約1ppmにおいて最大となり、き裂進展速度が最大となる溶存水素濃度は温度により変化することが知られている。しかしながら、下部計装筒等の運転温度である290°CにおいてはPWSCCき裂進展速度が小さいこともあり、十分な知見はない。また、近年PWSCC抑制等を目的とした溶存水素濃度変更が検討されている。そこで本研究では、290°Cにおけるニッケル基合金のPWSCCき裂進展速度に及ぼす溶存水素濃度の影響を評価するため、20%および40%冷間加工を加えた600合金を用い、溶存水素濃度をパラメータとして、CT試験片によるき裂進展試験を実施した。その結果、冷間加工を加えた600合金のPWSCCき裂進展速度は290°Cでも溶存水素濃度依存性を示した。290°Cでのき裂進展速度は溶存水素濃度の低下とともに増加し、PWSCCき裂進展速度が最大となる溶存水素濃度は0と1ppm間であると評価された。

**キーワード** 加圧水型原子炉, PWSCC, 経年劣化, ニッケル基合金, 応力腐食割れ, き裂進展速度, 溶存水素

**Abstract** It is known that nickel based alloy widely used in pressurized water reactors (PWRs) has susceptibility to primary water stress corrosion cracking (PWSCC), which is affected by water chemistry. It is also known that the PWSCC crack growth rate depends on dissolved hydrogen (DH) concentration, and the DH concentration which gives the maximum crack growth rate varies with the water temperature, namely it is about 3ppm at 360°C and 1ppm at 320°C. No enough data, however, are available on the PWSCC crack growth rate at 290°C which is the operating temperature of such components as the bottom mounted instrument penetration, partly because the crack growth rate is small at this temperature. In addition, for the purpose of suppression of PWSCC and so forth, changing the DH concentration is recently being considered internationally. In view of these, the present study has been performed to evaluate the effect of DH concentration on the PWSCC crack growth rate of nickel based alloy. the crack growth rate was measured with the DH concentration as a parameter, using CT specimens of 600 alloy manufactured after 20% and 40% cold work. The result showed that the crack growth rate of cold worked 600 alloy increased with decreasing DH concentration and the maximum crack growth rate was observed in between 0 and 1ppm DH concentration.

**Keywords** PWR, PWSCC, ageing, Ni based alloy, stress corrosion cracking, crack growth rate, dissolved hydrogen

### 1. はじめに

わが国では2010年3月末時点で54基の原子力発電所が稼動しており、そのうち24基が加圧水型原子炉 (pressurized water reactor, PWR) である。

PWRは大きく分けて1次系、2次系とその他の系統で構成される。1次系は1次冷却材 (軽水) を循環させ、原子炉の炉心で発生した熱エネルギーを蒸気発生器を介して2次系へ伝達する。1次冷却材が喪失すれば炉心の冷却に重大な支障を生じるため、1

\* 1 (株)原子力安全システム研究所 技術システム研究所

次冷却材を内包する機器は圧力バウンダリと呼ばれ、その機能の維持が求められる。1次系は高温高压環境（最高約 340℃、157 気圧）であるため、1次冷却材に接する部位は特に耐食性に優れた材料が用いられる。蒸気発生器細管、管台および管台溶接部等においてはニッケル基合金（50%以上の Ni と Cr, Fe その他微量元素からなる合金）が用いられ、配管や原子炉容器内面にはステンレス鋼が用いられている。

ニッケル基合金は耐食性に優れるが、経年劣化に伴う多くの損傷を経験してきている。ニッケル基合金における経年劣化事象として特筆すべきは1次冷却材応力腐食割れ（primary water stress corrosion cracking, PWSCC）である。この PWSCC は、材料因子、環境因子と応力因子が組み合わさって発生するものであり、実験室的には1959年にフランスの Henri Coriou により報告された<sup>(1)</sup>。実機においては1980年代から多くの蒸気発生器細管で発生し<sup>(2)</sup>、その後加圧器管台、ヒータスリーブ、原子炉容器上蓋管台および溶接部、蒸気発生器管台溶接部、原子炉容器管台溶接部等の600合金および600系合金溶接部でも PWSCC が発生している<sup>(3)(4)</sup>。

PWR の1次冷却材には中性子の制御のためにホウ素がほう酸として、pH の調整のために水酸化リチウムが、そして水の放射線分解で生じる酸化性物質の除去等のために溶存水素が添加されている<sup>(5)</sup>。PWSCC き裂進展速度は溶存水素濃度に依存性し、その依存性は温度によって変化することが知られている<sup>(6)</sup>。図1に360℃および320℃における PWSCC き裂進展速度の溶存水素濃度依存性を示す。いずれの温度でも PWSCC き裂進展速度はある溶存水素濃度でピークを示し、そのピークを示す溶存水素濃度は360℃と320℃でそれぞれ約3ppm および1ppm

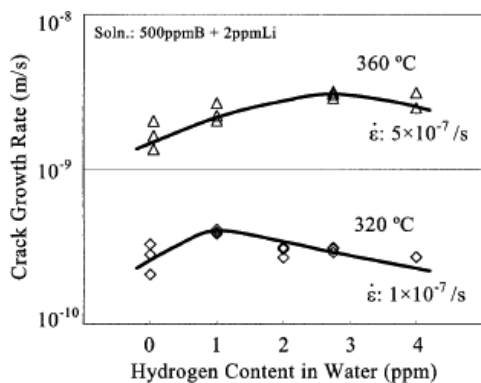


図1 MA600合金のPWSCC感受性に及ぼす溶存水素濃度の影響（360℃および320℃）<sup>(6)</sup>

である。そしてニッケル基合金のPWSCCき裂進展速度がピークとなる溶存水素濃度は図2に示すようにNi/NiOが平衡となる水素濃度とほぼ対応していることが知られている<sup>(7)</sup>。

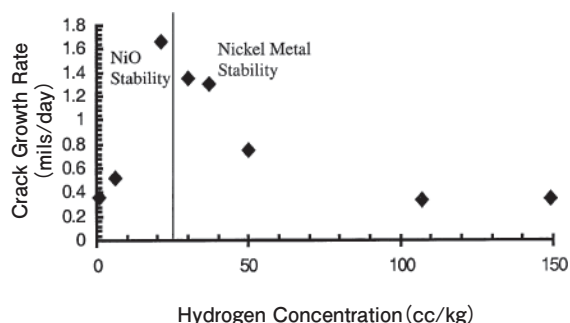


図2 ニッケル基合金（X750）のPWSCCき裂進展速度と溶存水素濃度およびNi/NiOが平衡となる水素濃度との関係<sup>(7)</sup>

しかしながら、PWRではさらに温度の低い290℃でも下部計装筒等、ニッケル基合金が使用されている部位がある。290℃におけるPWSCCき裂進展速度に及ぼす溶存水素濃度の影響については、き裂進展速度が小さいこともあり、十分に把握されていない。さらに近年、PWSCC抑制等を目的として、1次系の溶存水素濃度を変更する検討がなされている<sup>(8)~(10)</sup>。そのため、本研究では冷間加工を加えた600合金を用い、290℃におけるPWSCCき裂進展速度に及ぼす溶存水素濃度の影響をcompact tension (CT) 試験片によるき裂進展試験により評価した。

## 2. 試験方法

### 2.1 供試材

供試材には mill annealed (MA) 600合金を圧延により20%および40%冷間加工したものを用いた。供試材の化学組成および機械的性質を表1に示す。冷間加工後、図3に示すようにT-L方位の試験片を切り出し、CT試験片に加工した。CT試験片の形状はASTM (E399)にて標準化されたハーフインチサイズのCT (0.5TCT)とした。CT試験片は大気中で約2mmの疲労予き裂を導入した。

### 2.2 CT試験片によるき裂進展速度

図3に示したCT試験片を図4に示す循環式腐食

表1 600合金の化学成分(上)および機械的性質(下)

単位:重量%

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Ti	Cu	B
0.03	0.27	0.29	0.01	0.001	72.90	16.20	0.20	0.05	0.0001

温度(°C)	加工度(%)	耐力(MPa)	引張強さ(MPa)	伸び(%)	絞り(%)
RT	20	745	819	18.2	66.1
	40	862	915	12.8	60.7
290	20	716	764	14.0	56.6
	40	829	853	9.9	53.4

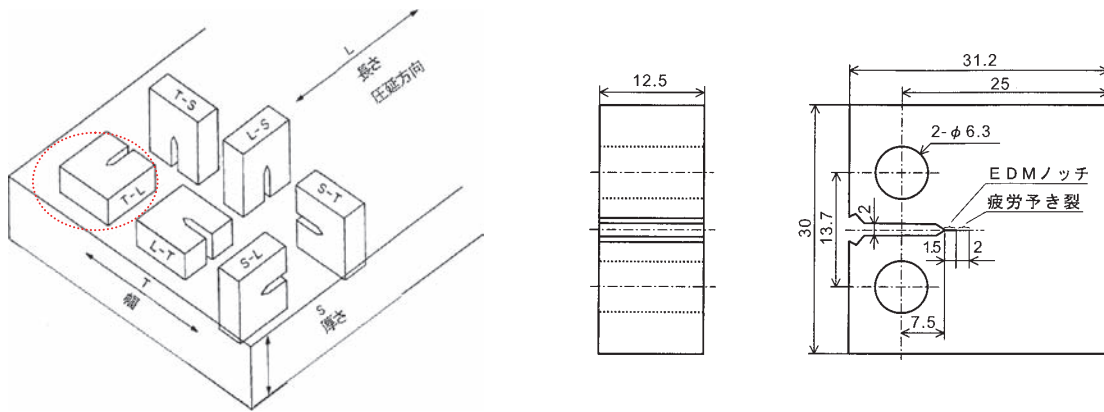


図3 CT試験片の採取方位および形状

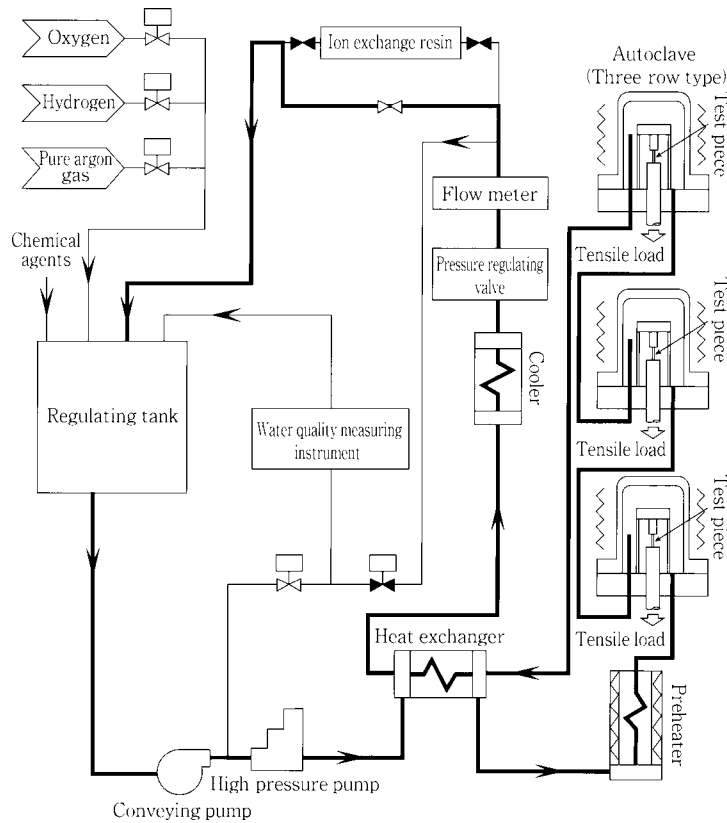


図4 循環式応力腐食割れ試験装置系統

表2 1次冷却材模擬水試験条件

温度 (°C)	290
ほう酸濃度 as B (ppm)	500
LiOH as Li (ppm)	2
溶存水素濃度 (ppm)	0, 0.5, 1.0, 2.7

試験装置に取り付け、表2に示す条件のPWR1次冷却材模擬水中で一定荷重を負荷した。試験荷重は応力拡大係数  $K$  が約  $30\text{MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$  となる条件を選定した。 $K$  値の算出には、ASTM (E399) に規定される式 (1) を用いた。試験時間は約 1000 時間とし、試験片を取り出し、破面解放後、走査型電子顕微鏡 (SEM) 等で破面を観察した。破面観察から平均的なき裂長さを求め、式(2)により、PWSCC き裂進展速度 ( $PWSCC\ CGR$ ) を求めた。

$$K = \frac{31.62P}{(BB_N W)^{0.5}} f(\alpha) \quad (1)$$

$$f(\alpha) = \frac{(2+a)(0.886+4.64\alpha-13.32\alpha^2+14.72\alpha^3-5.6\alpha^4)}{(1-\alpha)^{1.5}}$$

ここで  $K$  : 応力拡大係数 ( $\text{MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ )

$\alpha$  :  $a/W$

$a$  : き裂長さ (mm)

$W$  : 板幅 (mm)

$P$  : 荷重 (kN)

$B$  : 板厚 (mm)

$B_N$  : サイドグループ底間の正味板厚 (mm)

$$PWSCC\ CGR = \frac{L}{t} \quad (2)$$

ここで  $PWSCC\ CGR$  : PWSCC き裂進展速度

$L$  : 平均的な PWSCC き裂長さ

$t$  : 試験時間

### 3. 試験結果

#### 3.1 破面観察

20%冷間加工材の試験後の破面観察結果を図5に示す。溶存水素濃度 0, 0.5, 1.0, 2.7ppm のいずれの場合も主として粒界破面 (IGSCC) が観察された。溶存水素濃度による破面形態の違いは見られなかった。

40%冷間加工材の破面観察結果を図6に示す。20%冷間加工材と同様に、溶存水素濃度 0, 0.5, 1.0, 2.7ppm のいずれの場合も主として粒界破面が観察された。溶存水素濃度による破面形態の違いは見られなかった。ただし、40%冷間加工材のほうが20%冷間加工材に比べて結晶粒が圧延方向により偏平化していた。

#### 3.2 き裂進展速度の評価

20%および40%冷間加工を加えた600合金 (T-L 方位、応力拡大係数  $K = \text{約 } 30\text{MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ ) の290°CでのPWSCC き裂進展速度に及ぼす溶存水素濃度の影響を図7に示す。冷間加工度20%では溶存水素濃度が0ppmから2.7ppmの範囲で溶存水素濃度の減少に伴いPWSCC き裂進展速度が増加する傾向が見られる。一方、冷間加工度40%では溶存水素濃度0, 1.0, 2.7ppmで顕著な差がないが、溶存水素濃度0.5ppmでPWSCC き裂進展速度若干上昇している。また溶存水素濃度0ppmから2.7ppmの範囲で冷間加工度40%のほうが冷間加工度20%よりもPWSCC き裂進展速度が大きく、冷間加工度への依存性が見られる。

### 4. 考察

冷間加工を加えた600合金の破面観察では、温度290°CでもPWSCC特有の粒界破面が主として観察されたことから、290°Cにおいても320°C以上で観察されていたPWSCCと同じき裂進展挙動であることを確認した。

冷間加工度20%より、40%のほうがPWSCC き裂進展速度が大きく、温度290°Cでも冷間加工度依存性が見られた。600合金のき裂進展速度が冷間加工を加えることにより増加することは文献にも示されており<sup>(11)(12)</sup>、本研究の結果と整合する。

冷間加工度20%、40%ともに温度290°CでもPWSCC き裂進展速度に溶存水素濃度への依存性が見られた。冷間加工度20%と40%ではPWSCC き裂進展速度の溶存水素濃度依存性に細かい差異は見られるが、傾向としては、溶存水素濃度0~2.7ppmの範囲で溶存水素濃度の低下とともにPWSCC き裂進展速度は増加し、溶存水素濃度が0から1ppmの間でPWSCC き裂進展速度が最大となる。

過去の研究<sup>(4)(11)(13)</sup>が示すようにPWSCC き裂進

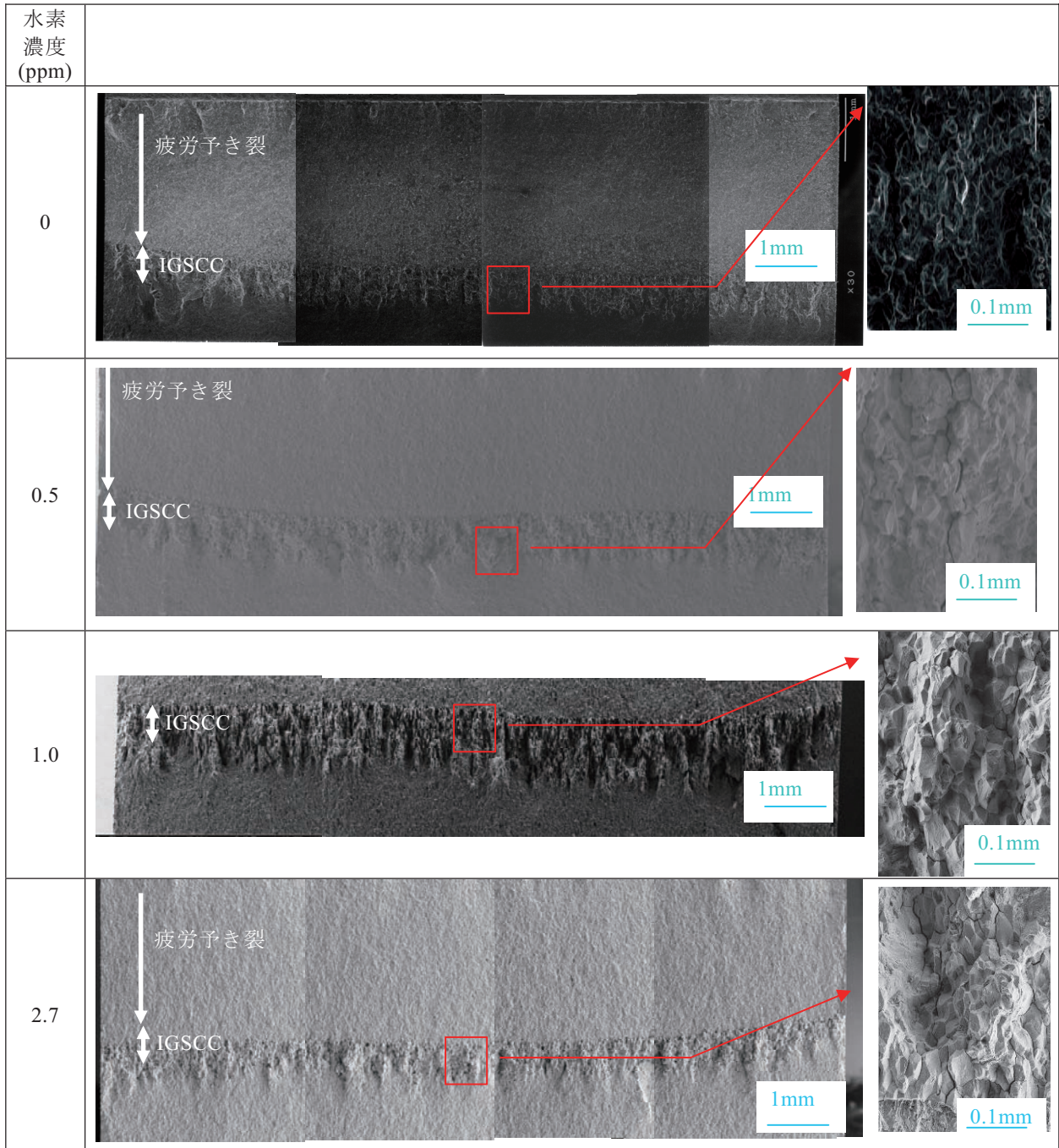


図5 20%冷間加工材破面 (試験温度 290℃)

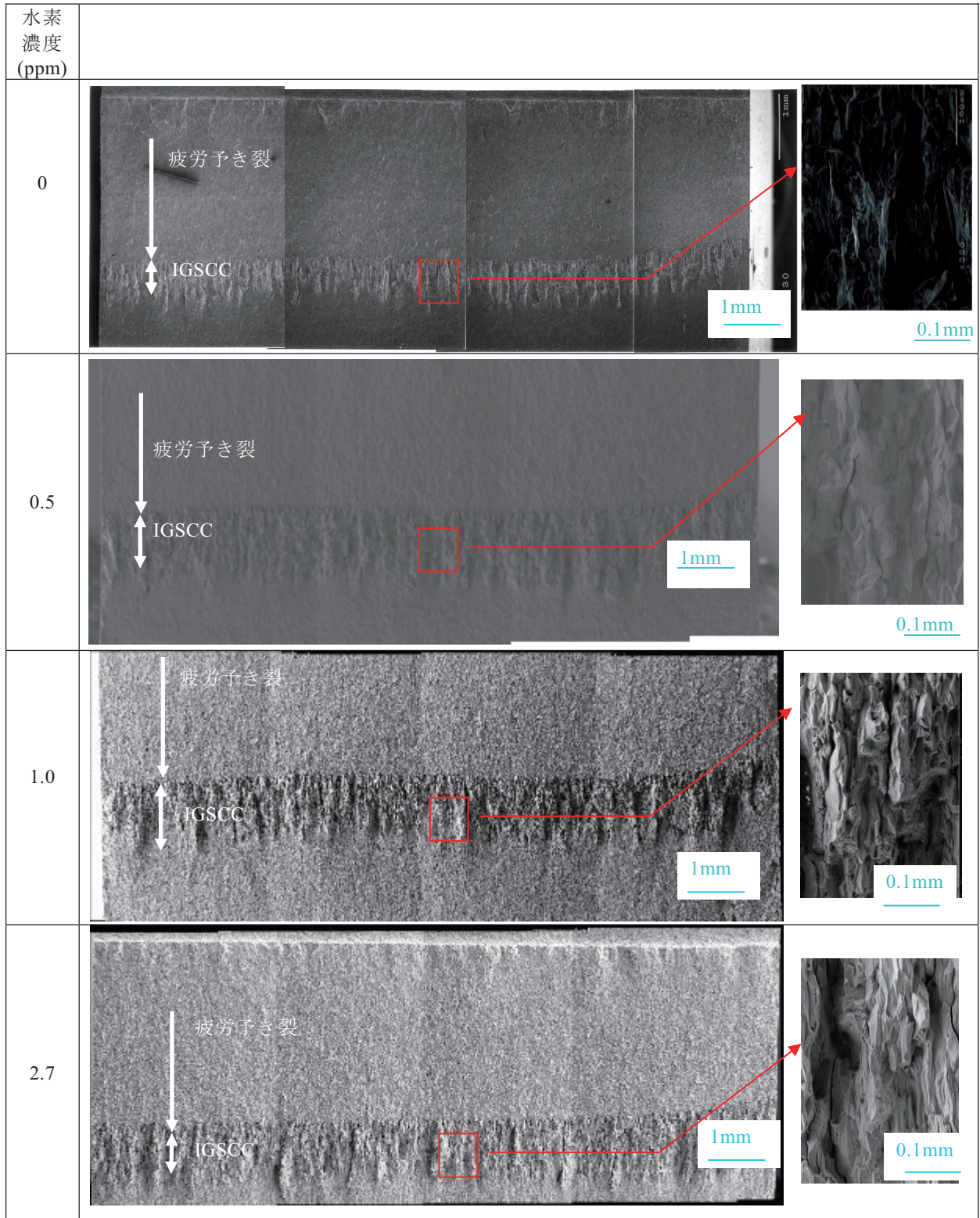


図6 40%冷間加工材破面 (試験温度 290℃)

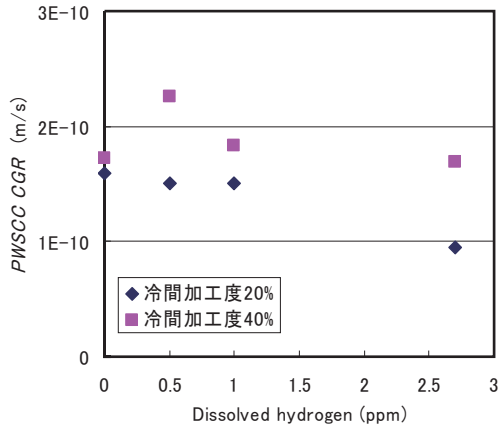


図7 冷間加工を加えた600合金のPWSCCき裂進展速度に及ぼす溶存水素濃度の影響

展速度が最大となる溶存水素濃度は360℃では約3ppm, 320℃では約1ppmとなり, 温度の低下とともに溶存水素濃度も低下する傾向がある. このPWSCCき裂進展速度に最大となる溶存水素濃度があり, その濃度が温度とともに変化する機構については必ずしも明確になっていないが, ニッケル基合金母材と冷却材界面に存在する酸化皮膜性状と深く関係していることが指摘されている<sup>(14)</sup>. 1次冷却材と接するニッケル基合金の表面酸化皮膜は溶存水素濃度が低い場合は酸化ニッケルが熱力学的に安定であり, 溶存水素濃度が高くなると金属ニッケルの状態が安定であることが知られている<sup>(7)</sup>. そして金属ニッケルが安定な状態から酸化ニッケルが安定な状態に変化するNi/NiOが平衡となる水素濃度が温度によって変化し<sup>(15)</sup>, 320℃以上の温度ではちょうどPWSCCき裂進展速度のピークを与える溶存水素濃度とほぼ対応することが知られている. AndresenはNi/NiOが平衡となる水素濃度 $C_{DH}$  (cc/kg)は冷却材の温度を $T$  (℃)とすると, 式(3)で与えられるとしている<sup>(8)</sup>.

$$C_{DH} = 10^{(0.111 \cdot T - 2.59)} \quad (3)$$

式(3)によると, 温度290℃でのNi/NiOが平衡となる水素濃度は約0.4ppmとなり, 本研究の結果と整合する.

本研究で得られたPWSCCき裂進展速度の最大値と最小値は, 冷間加工度20%ではそれぞれ $1.59 \times 10^{-10}$ および $9.51 \times 10^{-11}$ m/s, 冷間加工度40%ではそれぞれ $2.26 \times 10^{-10}$ および $1.69 \times 10^{-10}$ m/sであり, 最大値と最小値の比が2以下と小さく, 冷間加

工の影響が強いため, 環境の影響が現れにくくなっているものと考えられる.

以上より, 冷間加工を加えた600合金は290℃の条件でもPWSCC感受性を有し, その傾向は320℃以上の場合と同様であり, Ni/NiOが平衡となる溶存水素濃度付近でPWSCCき裂進展速度が最大となることが分かった. ただし, そのPWSCCき裂進展速度の増加度合いは320℃以上の温度に比べて顕著ではなく, 290℃でのPWSCCき裂進展速度の絶対値も320℃以上の場合に比べて小さいことから, 溶存水素濃度を変化させても温度290℃では600合金のPWSCCき裂進展速度に与える影響は限定的であると考えられる.

## 5. まとめ

20%および40%の冷間加工を加えた600合金を用い, 290℃での1次冷却材模擬水中で溶存水素濃度を0ppmから2.7ppmまで変化させて, CT試験片によるき裂進展試験を実施し, PWSCCき裂進展速度に及ぼす溶存水素濃度の影響を評価した結果, 以下の知見を得た.

- (1) 冷間加工度20%, 40%ともに溶存水素濃度0~2.7ppmの範囲でPWSCC特有の粒界破面を主として示す.
- (2) 冷間加工度40%のほうが20%の場合よりPWSCCき裂進展速度が大きい.
- (3) 冷間加工度20%, 40%ともにPWSCCき裂進展速度は溶存水素濃度依存性を示し, その最大値を与える溶存水素濃度は0から1ppmの間であり, Ni/NiOが平衡となる水素濃度とほぼ対応する.
- (4) 溶存水素濃度0~2.7ppmの範囲でPWSCCき裂進展速度の最大値と最小値の比は2以下であり, 溶存水素濃度がPWSCCき裂進展速度に与える影響は小さい.

## 文献

- (1) H. Coriou, L. Grall, M. Pelras, S. Vettier, "Stress Corrosion Cracking of Inconel in High Temperature Water," Third Metallurgy Conference on Corrosion, Saclay, North Holland Publishing Co., Amsterdam, 161 (1959).
- (2) H. J. Schenk, Material Performance, Vol. 15, p. 25 (1976).

- (3) Nuclear Regulatory Commission, "Regulatory Approach for Primary Water Stress Corrosion Cracking of Dissimilar Metal Butt Welds in Pressurized Water Reactor Primary Coolant System Piping," *NRC Regulatory Issue Summary 2008-25*, (2008).
- (4) 蒸気発生器一次冷却材出入口管台溶接部内表面におけるき裂への対応について, 原子力安全・保安院 (1998).
- (5) 原子炉水化学ハンドブック, 日本原子力学会 (2000).
- (6) N. Totsuka, Y. Nishikawa, N. Nakajima, "Influence of Dissolved Hydrogen and Temperature on Primary Water Stress Corrosion Cracking of Mill Annealed Alloy 600," *Corrosion2002*, paper No. 2523 (2002).
- (7) D. S. Morton, S. A. Attanasio, G. A. Young, "Primary Water SCC Understanding and Characterization Through Fundamental Testing in the Vicinity of the Nickel/Nickel oxide Phase Transition," *Proc. of 10<sup>th</sup> Int. Conf. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors*, NACE (2001).
- (8) P. L. Andresen, J. Hickling, A. Ahluwalia, J. Wilson "Effect of Dissolved H<sub>2</sub> on SCC of Ni Alloys and Weld Metals," *Corrosion 2009*, paper No. 9414 (2009).
- (9) N. Nagata, H. Ichige, K. Dozaki, H. Takiguchi, "Study on Optimum Concentration Band of Dissolved Hydrogen in PWR Primary System - In-Core Measurement of Electrochemical Corrosion Potential in Tsuruga-2-," *Proc. of 6<sup>th</sup> International Symposium on Contribution of Materials Investigation to Improve the Safety and Performance of LWRs*, FNES, Fontevraud (2006).
- (10) K. Norring, A. Jenssen, A. Molander, D. Akutagawa, K. Dozaki, H. Takiguchi, "The Influence of Decreased Hydrogen in PWR Primary Environment on Initiation of IGSCC in Alloy 600 and Alloy 182," *Proc. of Symposium on Water Chemistry and Corrosion in Nuclear Power Plants in Asia 2009*, p. 166-173, October 28-30 2009.
- (11) M. O. Speidel, R. Magdowski, "Stress Corrosion Cracking of Nickel Base Alloy in High Temperature Water," *Proc. of 6<sup>th</sup> International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors*, p. 361-369 (1993).
- (12) 平成 19 年度ニッケル基合金応力腐食割れ進展評価技術実証に関する事業報告書, 原子力安全基盤機構 (2009).
- (13) S. M. Bruemmer, J. S. Vetrano, M. B. Toloczko, "Microstructure and SCC Crack Growth of Nickel-Base Alloy 182 Weld Metal in Simulated PWR Primary Water," *Proc. of 13<sup>th</sup> International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems*, Whistler, British Columbia, August 19-23 (2007).
- (14) 戸塚信夫, 釜谷昌幸, 藤井克彦, 寺地巧, *PWR1 次系環境下における 600 合金の応力腐食割れの発生と予測*, 株式会社原子力安全システム研究所, INSS MONOGRAPHS No. 3 (2008).
- (15) T. R. Allen, "crack initiation in alloy 600 SG tubing in elevated pH PWR primary water," *Proc. of 12<sup>th</sup> International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors*, TMS, p. 1397-1406 (1999).