

ニッケル基合金溶接部の SCC き裂進展に関する機構論的研究 (その 3) — 応力負荷条件および腐食環境下での材料特性の検討 —

Mechanistic Study on SCC Propagation of Welded Nickel based Alloy
— Evaluation of Material Characteristics on Corrosion and Stress Condition —

寺地 巧 (Takumi Terachi)* 戸塚 信夫 (Nobuo Totsuka)* 藤井 克彦 (Katsuhiko Fujii)*
山田 卓陽 (Takuyo Yamada)* 有岡 孝司 (Koji Arioka)*

要約 ニッケル基合金の応力腐食割れは加圧水型軽水炉の蒸気発生器伝熱管や原子炉容器蓋用管台部などで報告されており、発電所の安全性向上のために多くの研究が進められている。本研究では供試材に 600 合金とその溶接金属である 132 合金を用い、き裂進展への関連が疑われる腐食特性・クリープ特性・内部酸化特性・水素吸収特性それぞれについて実験的に検討した。(1)腐食特性については 600 合金、132 合金とも内層皮膜の厚さは 10nm 以下と全体的に少なく、また、600 合金の粒界炭化物は溶出していないことが確認された。(2)内部酸化特性に関しては 600 合金、132 合金とも数 μm にわたり結晶粒界に沿った酸化が確認された。また、(3)クリープ特性の検討では 475°C の大気中で同じ材料が粒界クリープ破壊を起こし、360°C でもクリープ変形が生じていることがわかった。更に、(4)水素吸収特性については破断部近傍ほど水素濃度が高くなる傾向が明らかとなった。これら 4 つの材料特性はいずれも応力腐食割れに影響する因子と評価され、複合的に作用することで応力腐食割れ進展を助長している可能性が示唆された。

キーワード ニッケル基合金、応力腐食割れ、溶接金属、脱気高温水、加圧水型原子炉、腐食、内部酸化、クリープ、水素脆化

Abstract Stress corrosion cracking (SCC) of nickel based alloy has been reported in pressurized water reactors. To increase reliability of components, mechanistic studies for primary water SCC on Alloy 600 and their weld were carried out. In this study, characteristic of corrosion, internal oxidation, creep and hydrogen embrittlement phenomena, which might have correlate to SCC were examined to clarify their mechanism. As a result: (1) it was shown that the inner oxide film on both metals were less than 10nm. And the grain boundary precipitates that mainly Cr₂C₃ in Alloy 600 were insoluble to high temperature water. (2) Internal oxidation along grain boundaries were observed in several micro meters on both Alloy 600 and 132. (3) Grain boundary creep of Alloy 600 at 475 °C in air and creep deformation on both Alloy 600 and 132 at 360 °C were observed although in condition without water. Furthermore, (4) increasing of hydrogen concentration near a fracture region was confirmed by slow strain rate technique test. It was assumed that these four characteristic might influence the SCC propagation mutually.

Keywords nickel-based alloy, stress corrosion cracking, weld metal, Alloy 600, pressurized water reactor, corrosion, internal oxidation, creep, hydrogen embrittlement

1. 緒言

ニッケル基合金は耐食性、溶接性に優れた材料として知られており、軽水型原子力発電所の重要な部位で使用されている。しかしながら、当該環境で応力腐食割れ (stress corrosion cracking, SCC) 感受性を有することが知られており、蒸気発生器の伝熱管や原子炉容器蓋用管台などで SCC 事例が報告されている⁽¹⁾。このニッケル基合金の SCC は原子炉の安

全性に影響を及ぼす重要な事象として認識されており、高経年化を迎えつつある国内の原子力発電所にとって重要な問題と捉えられている⁽²⁾⁽³⁾。

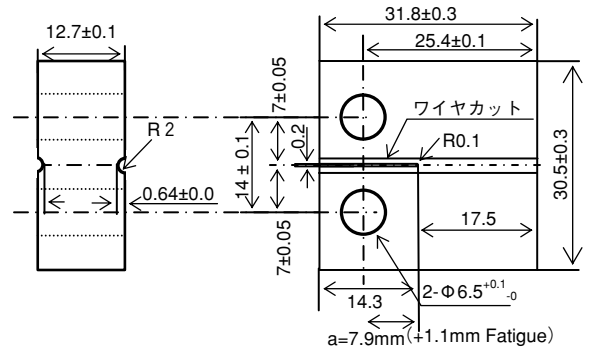
高温水中におけるニッケル基合金の SCC は BWR (boiling water reactor) で確認されているような溶存酸素存在下での事象 (O₂SCC) と、PWR (pressurized water reactor) の 1 次系で生じる溶存水素環境下の事象 (PWSCC) に大別することができる。溶存酸素存在下での事象に関しては、ステンレス鋼

* (株)原子力安全システム研究所 技術システム研究所

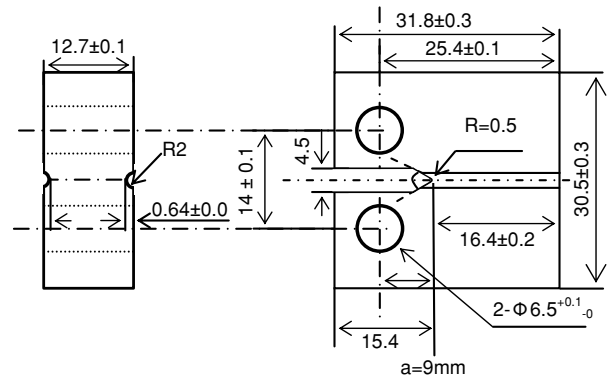
などを含めた研究が盛んに行われたため、き裂内外の電位差が割れ進展を生じさせるとした機構が広く受け入れられている(4)~(6)。しかしながら、PWSCCに関しては世界中で多くの研究が進められているものの、未だ定説は得られていない。特に溶接金属に関しては、実機において最近までSCC事例が報告されていなかったことから検討例は限られており、機構論的な検討が必要と考えられる。

独立行政法人 原子力安全基盤機構 (Japan Nuclear Energy Safety organization, JNES) ではこれらの状況に鑑み、ニッケル基合金のSCC進展速度に関する体系的なデータ整備を進めた(7)。その成果として、ニッケル基合金の溶接材が母材と比較して高い進展速度をもつことを報告している。本研究の取り組みはJNESにより得られたSCC進展速度データの妥当性を検証するための基礎研究として開始したもので、前報の本誌ではニッケル基合金の母材と溶接金属の材料基礎特性の違いを述べた(8)。その中で、ニッケル基合金の溶接部と母材では粒界炭化物種別や結晶粒界近傍部における硬さ、粒界特性など、材料の基本特性の差が進展速度に影響を及ぼしている可能性を指摘したが、依然PWSCC機構に関しては十分な知見があるとはいえない。

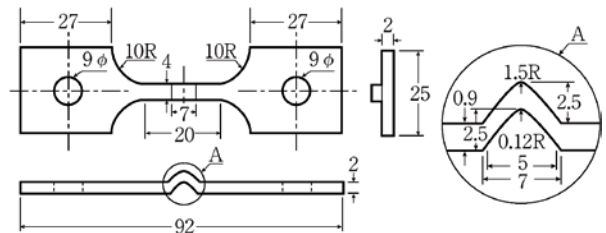
これまでニッケル基合金のPWSCC機構の代表的なものとして、材料の腐食が支配的と考えるすべり溶解モデル(9)、クリープ挙動が支配的と考えるクリープモデル(10)~(12)、粒界酸化挙動が支配的と考える内部酸化モデル(13)~(15)、材料に吸収された水素が支配的役割を果たすと考える水素脆化モデル(16)~(19)などが提唱されている。しかしながら、何れのモデルもすべての挙動を合理的に説明するには至っておらず、むしろ、複数の機構が複合的に作用していると考えの方が現実的と思われる。本研究では、これまでに提唱されている主要なメカニズムに関連した材料特性について横断的な検討を進めることにより、機構論的な理解を深めることを目的とした。検討を行った材料特性は、(1)腐食特性、(2)内部酸化特性、(3)クリープ特性、(4)水素吸収特性である。



(a) き裂進展試験及びCreep試験用1/2TCT試験片



(b) 内部酸化評価用試験片



(c) 水素吸収量評価用試験片

図1 試験片形状

2. 実験

2.1 供試材

600合金母材とその溶接材である132合金を比較することを目的として、表1に示した組成の2種類の合金を供試材とした。600合金の熱処理条件は1050℃×30分、132合金の溶接方法はSMAW

表1 供試材の化学組成

種類	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Fe	Cr	Nb
600合金	0.060	0.33	0.35	0.006	< 0.001	0.03	76.26	6.94	16.02	0.012
132合金	0.04	0.21	3.0	0.01	0.003	< 0.01	71.2	8.7	14.8	1.8

(Shielded Metal Arc Welding) である。

2.2 腐食特性・内部酸化特性の検討

(1) き裂進展試験および内部酸化試験

SCC 試験に供した試験片形状を図 1 に示す。腐食特性の検討には ASTM の E399 に準拠した形状の 1/2T CT 試験片 (図 1(a)) を用い、内部酸化特性の検討には図 1(b) に示したノッチ形状を変えた試験片を使用した。両試験片の違いは、前者が疲労予き裂を有していることに対して、後者は疲労予き裂を導入せずに、ノッチ底先端を $R=0.5\text{mm}$ とし粒径 $1\mu\text{m}$ のダイヤモンドペーストにより鏡面仕上げとした点である。

供試材には、き裂進展試験、内部酸化試験とも 600 合金と 132 合金の 2 鋼種を用いた。ただし、600 合金の試験片には実機における加工による加速効果を考慮し、安全側への加速試験とするために T-L 方向へ 20% の冷間圧延 (20% CW) を加えた材料を使用した。一方、132 合金は凝固組織に沿って割れが進展することが知られているため、き裂進展方位が凝固組織の成長方向と合うように試験片を採取した。

試験は 320°C の PWR1 次冷却材模擬水 (500ppmB + 2.0ppmLi + 30cc/kg \times H₂O DH₂) 中で実施した。荷重条件は、腐食特性検討用の試験を $K = 30\text{MPa m}^{1/2}$ 一定とし、内部酸化特性検討用の試験は腐食特性検討用の試験と同じ荷重とした。き裂進展長さの評価は、試験後試験片を厚さ方向に半分の位置で切断したもので行い、大気中疲労破壊によって破面を開放した後、走査型電子顕微鏡 (scanning electron microscope, SEM) にてき裂長さを計測した。

(2) き裂先端部の分析

き裂進展試験実施後の 1/2T CT 試験片を放電加工機により切断し、断面を鏡面まで研磨することでき裂断面観察用サンプルとした。観察はデジタルマイクロスコプおよびオージェ電子分光装置 (Auger electron spectrometer, AES) により行い、き裂および粒界炭化物の状態について検討した。また、き裂先端部の微細観察には透過電子顕微鏡 (transmission electron microscope, TEM) を用い、併設された EDS (energy dispersive spectrometer) により化学組成の分析を実施した。TEM サンプルの加工には集束イオンビーム (focused ion beam, FIB) 加

工装置 (日立 FIB2000A) を用い、加工に伴うダメージ層は適宜 Ar イオンビームスパッタリング装置 (日本フィジテック GENTLE MILL) により除去した。

(3) 内部酸化特性の評価

内部酸化試験後の分析は、き裂先端部の TEM 観察と類似の手法により、試験片ノッチ底先端の結晶粒界を対象に行った。TEM 観察では、通常の明視野観察のほかに、フォーカスを変えることで薄膜内のマイクロ組織のコントラストを得るスルーフォーカス法を用いた。また、酸化の評価及び酸化物形成の評価は EDS による分析および電子線回折パターン分析により行った。観察した結晶粒界は 600 合金 (20% CW)、132 合金それぞれについて 3 個である。なお、試験片ノッチ底先端の断面を光学顕微鏡で観察し、き裂の発生が無いことを確認した。

(4) 表面皮膜の分析

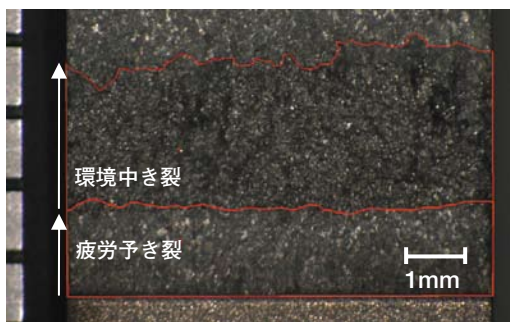
皮膜サンプルにはき裂進展試験に供した 1/2T CT 試験片の側面を用いた。皮膜の外観観察には SEM を用い、皮膜厚さの測定は AES による深さ方向分析により行った。AES による深さ方向分析には 2kV の Ar イオンスパッタリングを用いた。更に、皮膜構造の同定を目的として、X 線回折装置 (X-ray diffraction, XRD) による結晶構造解析を行った。

2.3 クリープ特性の検討

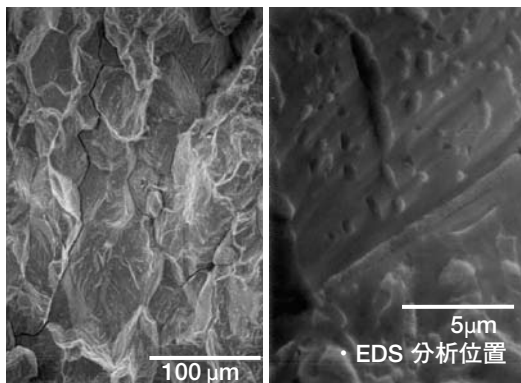
図 1 のき裂進展試験に使用した 1/2T CT 試験片と同じ形状の試験片を用い、大気中にてクリープ試験を実施した。試験温度には $360, 400, 425, 475^\circ\text{C}$ の 4 条件を採用し、それぞれ $K=40\text{MPa m}^{1/2}$ の一定荷重にてクリープ試験を実施した。試験の第 1 目的は、クリープ変形が軽水炉運転温度近傍の低温で生じるか否かを確認することであり、この目的に対して荷重点間の変位を変位計で計測した。測定の第 2 目的は IGSCC の起点となりうる粒界割れがクリープき裂として発生するか否かを評価することであり、この点については一部の試験片について SEM により試験後の破面を観察し、粒界クリープき裂の発生の有無を確認した。

2.4 水素吸収特性の検討

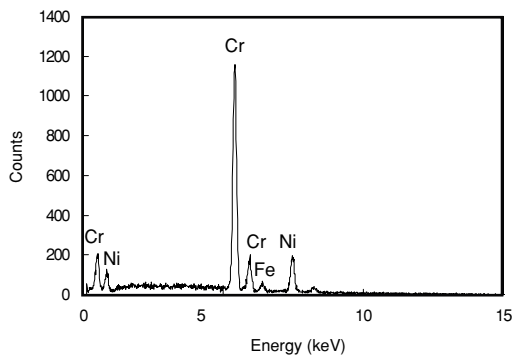
PWSSC の促進試験および水素濃度測定に実績のある⁽¹⁷⁾図1(c)に示す突起付 SSRT (slow strain rate technique) 試験片を用い, 360°C の PWR 一次系模擬水中 (500ppm B, 2ppm Li, 30cc-STP/kg-H₂O DH₂) でクロスヘッド速度 1×10^{-5} mm/s [見かけの歪み速度: 5×10^{-7} /s (平行部を 20mm として算出)] にて SSRT 試験を行なった. 試験後, 直ちにオートクレーブを冷却し, 試験片の中に取り込まれた水素濃度を水素分析装置 (LECO 社製 RH-1E 型) にて分析した.



(a) SCC 試験終了後の破面



(b) 破面の SEM 像



(c) EDS による組成分析結果

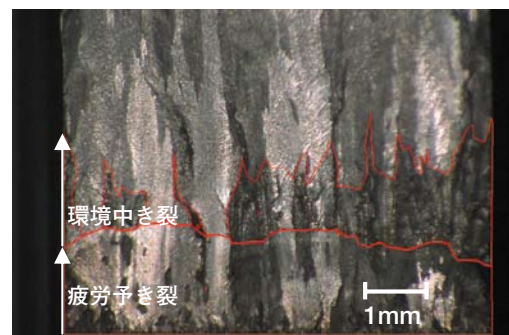
図2 600 合金 (20% CW) の SCC 試験結果

3. 実験結果

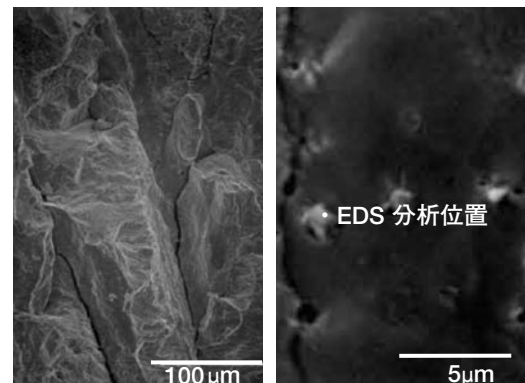
3.1 腐食特性の検討 (き裂進展試験)

600 合金 (20% CW) のき裂進展試験結果を図2に示す. 本試験片は断面観察用にも使用したため, き裂進展長さの評価は厚さ方向の中央部を切断した半分の試験片で実施した. 図2(a)のとおりき裂はほぼ一様に進展し, その平均速度は 5.6×10^{-7} mm/s と評価された.

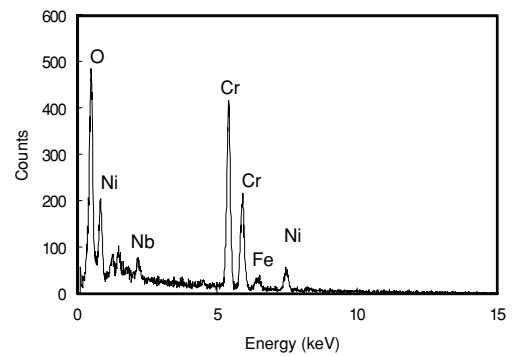
SEM による破面の拡大観察 (図2(b)) から, 破面が典型的な粒界破面を呈し, その破面上に多くの



(a) SCC 試験終了後の破面



(b) 破面の SEM 像



(c) EDS による組成分析結果

図3 132 合金の SCC 試験結果

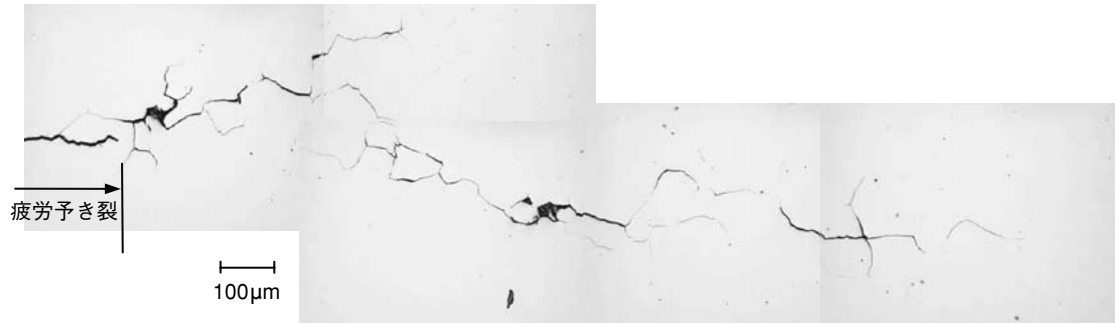


図4 600合金(20% CW)のき裂断面観察結果

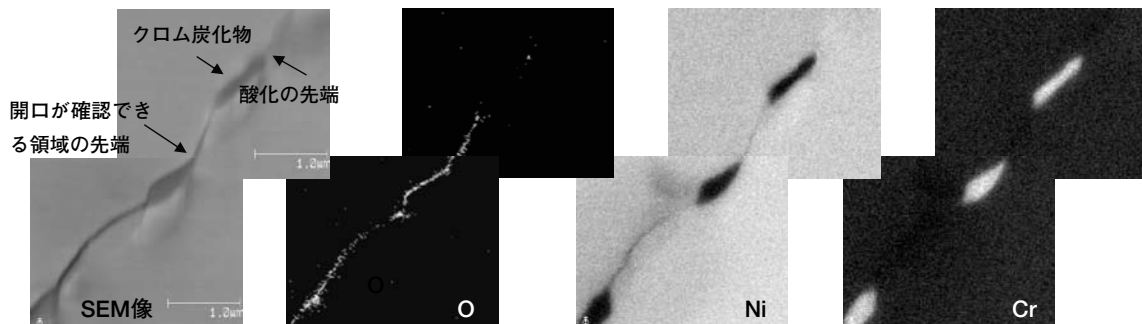


図5 600合金(20% CW)き裂断面のAESによる元素マッピング像

粒状物質が生成していることが観察された。これら粒状物質はEDSによる分析によって、クロム濃度が高く酸素濃度が低いことが確認されたので(図2(c)), 破面形成前に存在していたクロム炭化物と考えられる。このことから、破面上に存在する炭化物の少なくとも一部は、高温高圧水環境下でも溶解せずに残存すると考えられる。

図3に示した132合金のき裂進展試験結果においてもSCCの進展が認められ、そのき裂進展速度は 2.0×10^{-7} mm/sと評価された。ただし、き裂前縁は600合金(20% CW)のように一様ではなく、結晶粒形状の影響を強く受けたくし歯状の破面を形成していた。破面には、600合金(20% CW)の破面で観察された典型的な炭化物は認められず、粒状の酸化物のみがEDSによる分析によって確認された。これまでの研究成果により132合金の典型的な粒界析出物は Cr_7C_3 ではなく NbC であることが明らかとなっている⁽³⁾。この NbC のサイズは数十nm程度と600合金の析出物と比較して小さいため、SEMによる観察では分解能の問題により確認が難しい。そのため、 NbC の溶出の有無を明確にするためにはより詳細な観察が必要である。

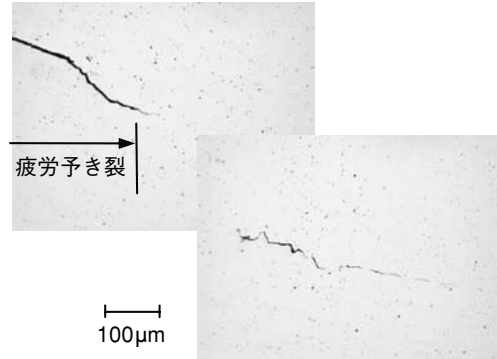


図6 132合金のき裂断面観察結果

前述したとおり、600合金と132合金では132合金の方がき裂進展速度が速いことが報告されている⁽⁷⁾。しかしながら本研究における600合金(20% CW)と132合金のき裂進展速度を比較した結果では、600合金(20% CW)のき裂進展速度が132合金より速い事が確認された。その理由としては、冷間加工により600合金のき裂進展速度が加速されたことが影響していると考えられる。つまり、20%の冷間加工によるSCC加速効果は、材料間の差異よりも大きな影響を有していると考えられ、このことか

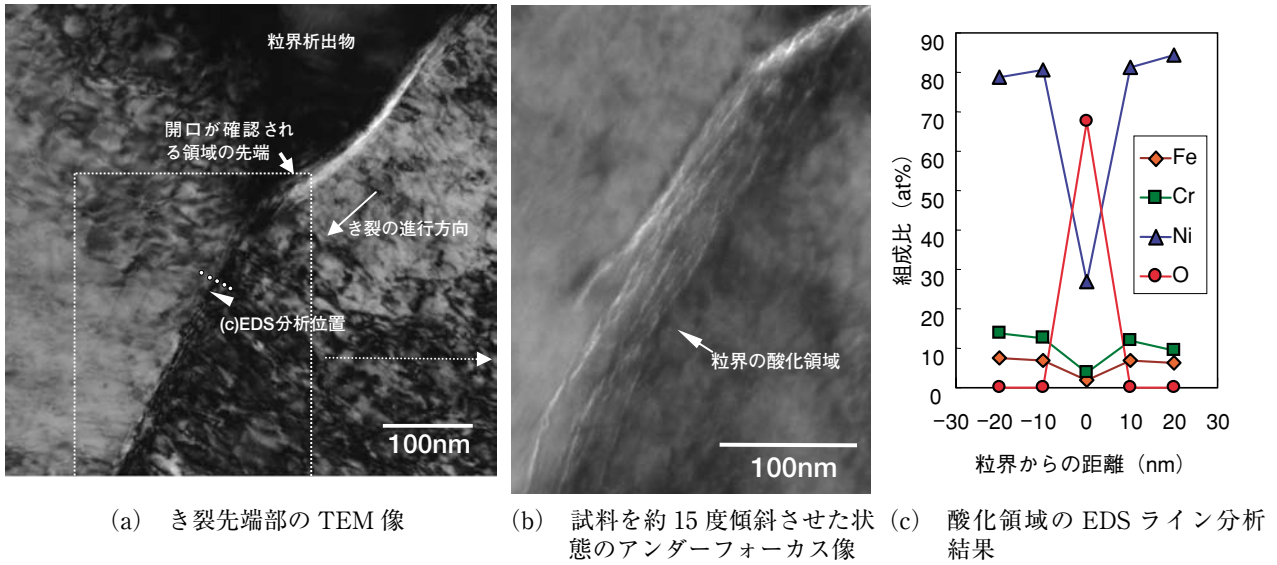


図7 600 合金 (20% CW) のき裂先端 TEM 像

ら、冷間加工が重要なパラメータであることがわかる。同種環境下における冷間加工による SCC 加速効果は 600 合金のみならずステンレス鋼でも報告されている (20)~(23)。

(2) き裂断面の観察

600 合金 (20% CW) のき裂断面観察結果を図 4 に示す。き裂は疲労予き裂と接した結晶粒界を通り、複数のサブクラックを伴い進展している。図 5 の AES による組成マッピング像では、き裂内に極薄い酸化物形成が認められるとともに、粒界析出物が確認された。粒界析出物は Cr_7C_3 と考えられ、SEM による破面の観察結果と同様に典型的な溶出の状況は確認されなかった。また、き裂は析出物と母材の境界で進展しており、開口が確認される領域から先でも結晶粒界が酸化している状況が認められた。

図 6 に示した 132 合金のき裂断面の状態は 600 合金 (20% CW) と比べて枝分かれが少なく、単一のき裂のみしか確認されなかった。これは、結晶粒径が 600 合金 (20% CW) と比べて大きいことが影響していると考えられる。

(3) き裂断面の TEM による詳細観察

600 合金 (20% CW) のき裂先端部を TEM にて詳細観察した結果を図 7 に示す。き裂は粒界析出物と母材の境界を進展しており、粒界析出物の先端近傍まで開口が確認された。図 7(b) は酸化状況を確認

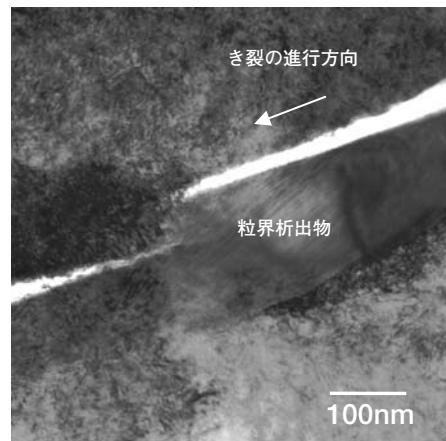


図 8 600 合金 (20% CW) き裂断面の TEM 像

するために試料を約 15 度傾け、結晶粒界を斜め方向から観察した TEM 像である。写真はアンダーフォーカスとすることで酸化物の輪郭を強調して撮影した。TEM 観察により結晶粒界に沿って筋状に内部酸化が生じている状況が認められ、その長さは 1 μm 以上に及んでいることがわかった。図 7(c) は内部酸化領域の EDS によるライン分析結果を示しており、20nm 以下という狭い領域で酸素が検出された。このようなき裂先端部における内部酸化は観察した 3 サンプルすべてのき裂先端領域で認められた。

一般に熱処理により粒界析出物を成長させた 600 合金は、耐 SCC 感受性に優れることが知られている。き裂断面の観察結果である図 8 では、粒界析出物の存在により直線的なき裂進展が阻害され、き裂

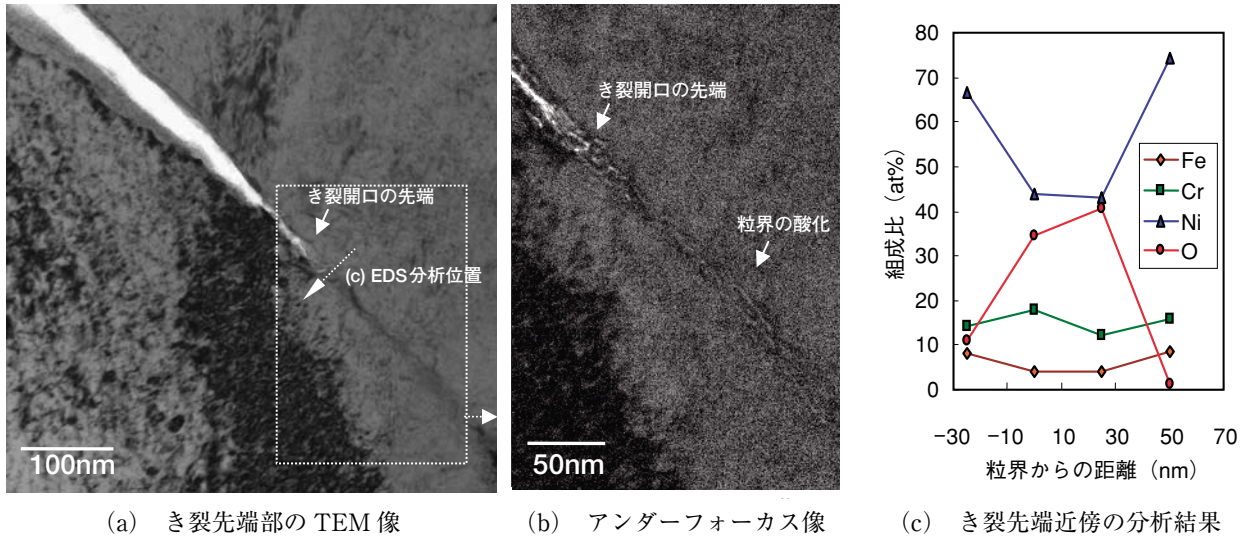


図9 132合金のき裂先端 TEM 像

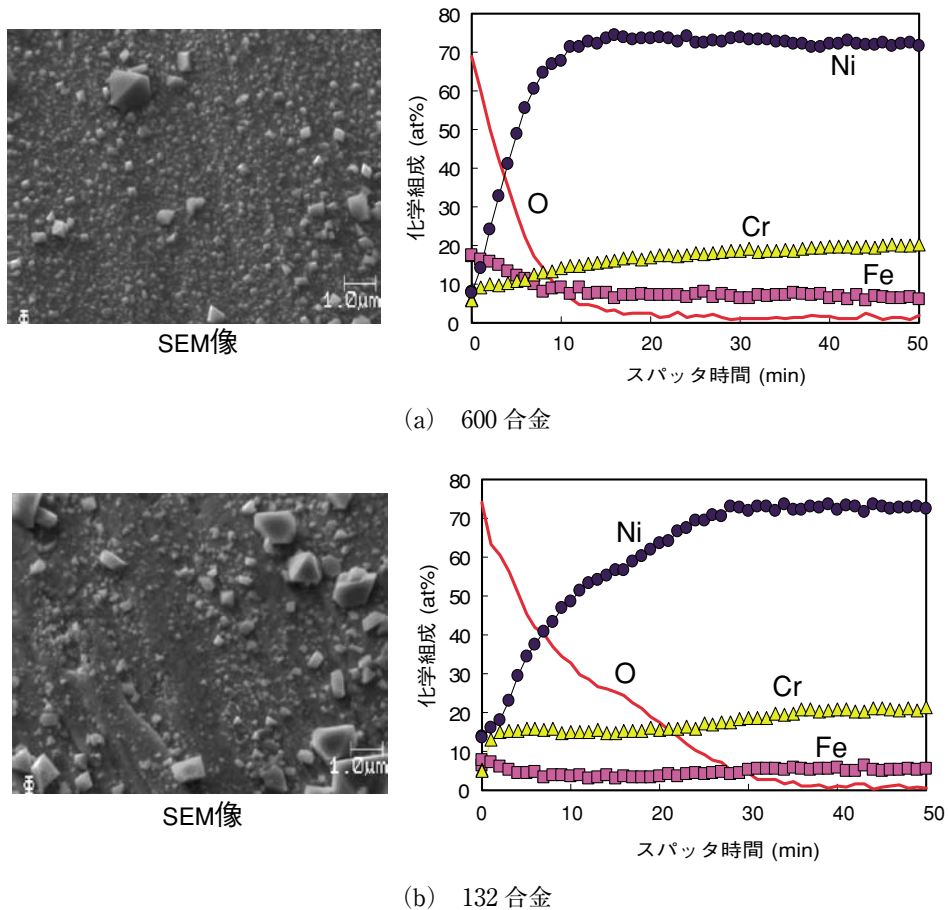


図10 表面皮膜の SEM 像および AES 深さ方向分析結果

が分断された状態であることがわかる。微細領域の観察からの考察であるため、力学的な効果までは明らかになっていないが、本観察結果は粒界析出物が

障害物として機能し、き裂の進展を阻害する可能性を示唆している。

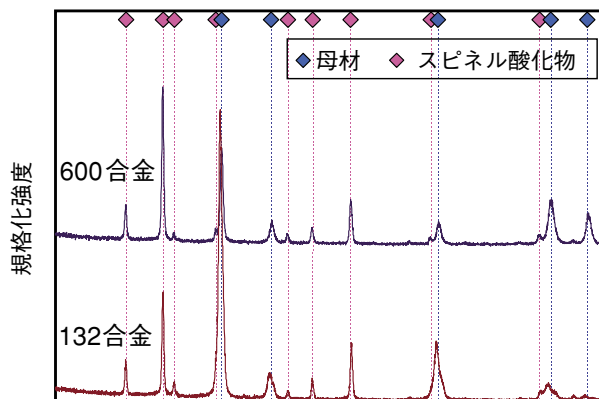


図 11 表面皮膜の XRD による結晶方位解析結果

132 合金のき裂先端部を TEM により観察した結果を図 9 に示す。酸化物に関する特徴は 600 合金 (20% CW) と共通しており、き裂開口前の結晶粒界に沿った内部酸化が筋状に進行している状態が認められた。一方、粒界析出物については 600 合金 (20% CW) と状況が異なり、観察を行った 3 サンプルではその存在が確認されなかった。132 合金の代表的な粒界析出物である NbC の溶出や粒界すべりを緩和する能力を明確にするには、更に多くの分析および評価が必要と考えられる。

(4) 表面皮膜の分析

CT 試験片底部に形成した酸化皮膜を AES により分析した結果を図 10 に示す。SEM 像から、600 合金 (20% CW)、132 合金とも表面には粒状の腐食生成物が多数認められた。AES による深さ方向の分析では、132 合金の方が 600 合金 (20% CW) より酸化物が厚く成長している様子を示しているが、これらは表面に析出した腐食生成物の影響を受けたものと推定される。腐食生成物量は腐食試験時の試験片設置位置や流れの影響をも受けるため、図 10 のデータのみで 132 合金の腐食量が多いか否かを判断することは難しい。

本試験環境における 600 合金は、クロムリッチな内層と、スピネル構造による外層皮膜を形成し、一般的に耐食性に影響を及ぼすのはクロムリッチな内層と云われている⁽²⁴⁾。このことから、腐食量のパラメータとしては粒状の腐食生成物を含む皮膜全体の厚さより、内層の皮膜厚さを評価することが重要と考えられる。図 10 の分析では、酸素濃度が低下を開始するまでのスパッタ時間が、内層の最も薄い領域の皮膜厚さに相当している。また、600 合金 (20%

CW)、132 合金の分析結果は、スパッタ開始直後から酸素濃度が大きく減少する傾向を示した。ここで、SiO₂のスパッタレートは約 11nm/min であることから、皮膜の最も薄い領域は約 10nm 以下と評価される。このことから、600 合金 (20% CW)、132 合金とも保護層として形成される緻密な皮膜は、高温高圧水中にもかかわらず約 10nm 以下と非常に薄いことがわかる。この皮膜厚さの値は同種環境下で形成されるステンレス鋼の皮膜と比べても 1 桁小さい値である⁽²⁵⁾。

皮膜の結晶構造を明らかにすることを目的として、XRD による結晶構造解析を実施した結果を図 11 に示す。XRD による分析結果では、スピネル構造の酸化物と、母材からの回折線のみが確認された。そのため、安定に析出している腐食生成物はスピネル構造を主体としており、NiO などは殆ど含まれていないと考えられる。その傾向は 600 合金 (20% CW) および 132 合金の両方に共通しており、酸化物の結晶構造としての明確な差は認められなかった。

3.2 内部酸化特性の検討

図 12 に 600 合金 (20% CW) の試験片ノッチ底の結晶粒界を TEM 観察した結果と EDS で元素分析した結果の一例を示す。TEM 像は内部酸化状況を確認するためにデフォーカスさせた状態で、酸化物が観察され易い条件で撮影したものである。結晶粒界に沿って一部白いコントラストの部分が観察され、酸化物の形成が示唆された。また、転位の集積に対応する黒いコントラストが結晶粒界に認められ、き裂は発生していないが SCC 試験に於いて結晶粒界に

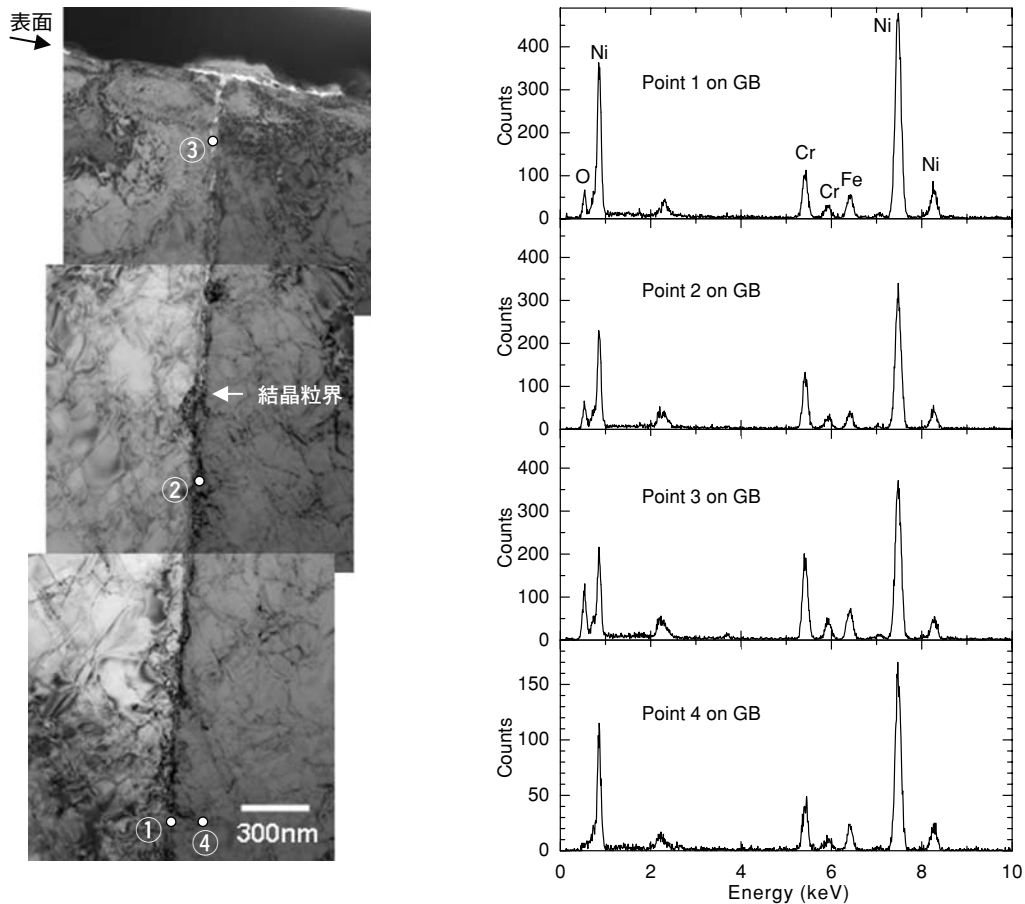


図 12 600 合金の粒界に沿った酸化の TEM 像と EDS による組成分析結果

表 2 結晶粒界に沿った酸化の進展距離

試料	酸化進展距離 (μm)	
600 合金 (20% CW)	粒界 1	1.0
	粒界 2	4.0
	粒界 3	1.0
	平均	2.0
132 合金	粒界 1	2.8
	粒界 2	0.6
	粒界 3	1.0
	平均	1.5

歪が蓄積されている様子がわかる。結晶粒界を EDS により分析したスペクトルには酸素のピークが認められ、結晶粒界で酸化が起こっていることがわかる。これら結晶粒界の内部酸化は、他の結晶粒界でも観察されるとともに 132 合金でも同様に観察された。

図 13 は 600 合金 (20% CW) と 132 合金の表面から結晶粒界に沿った酸化組織を比較したものである。なお、600 合金 (20% CW)、132 合金とも結晶粒界は観察方向に対して斜めに入っており、粒界面を斜めから見た像に対応する。TEM 観察結果は 600

合金 (20% CW) では、内部酸化が結晶粒界に沿って手のひらを広げたような形状で進行することを示し、132 合金では粒界析出物を囲むように比較的直線的に酸化が進行することを示した。

表 2 に、結晶粒界に沿った酸化の進展距離を示す。両合金とも PWRI 次系模擬環境下で 1000 時間浸漬させただけでも、応力負荷条件下では μm オーダーの内部酸化を生じさせることが明らかとなった。600 合金 (20% CW) の方が酸化の進展距離は長い傾向があるが、比較観察した 3 個の結晶粒界ではばらつきが大きく、両合金で明確な差は認められなかった。

3.3 クリープ特性の検討

各材料および温度条件での大気中一定荷重における変位測定結果を図 14 ~ 図 16 に示す。475°C における試験結果である図 14 では、600 合金 (20% CW)、132 合金ともに有意なクリープ変形を示し、特に 600 合金 (20% CW) は試験開始後約 290 時間で破断に至った。また、600 合金 (20% CW) および 132 合

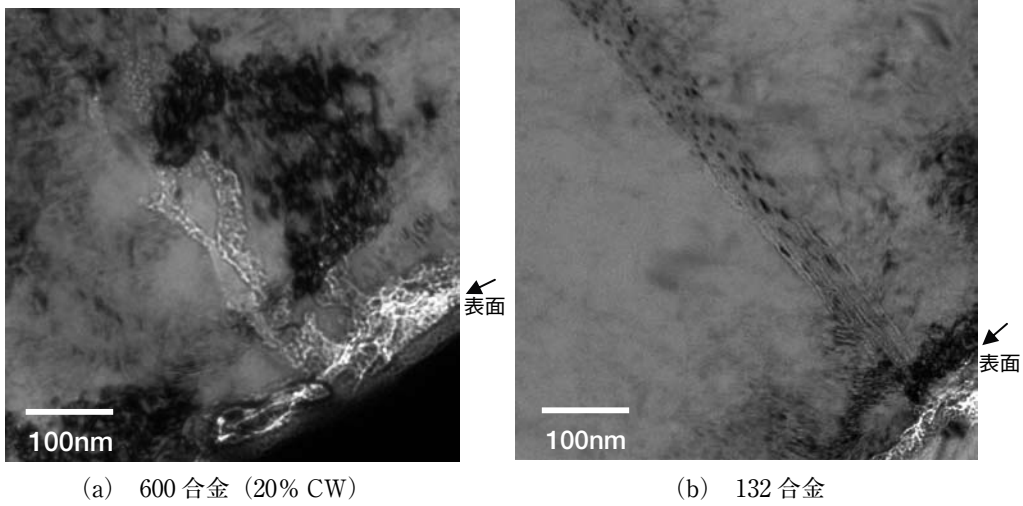


図13 粒界に沿った酸化のTEM像

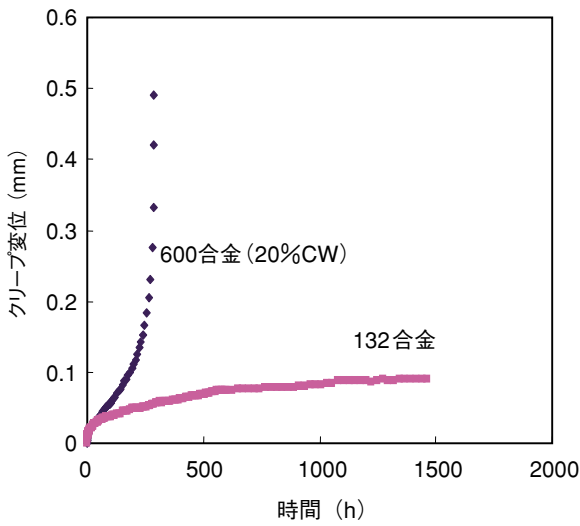


図14 475°Cでのクリープ変形挙動
[600合金(20%CW), 132合金]

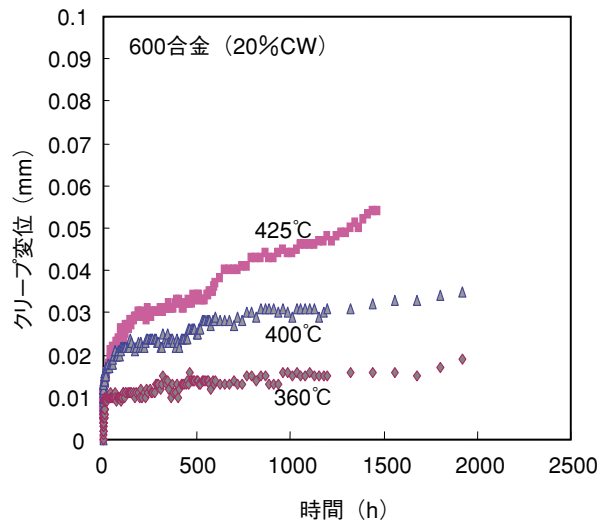


図15 クリープ変位挙動の温度依存性
[600合金(20%CW)合金]

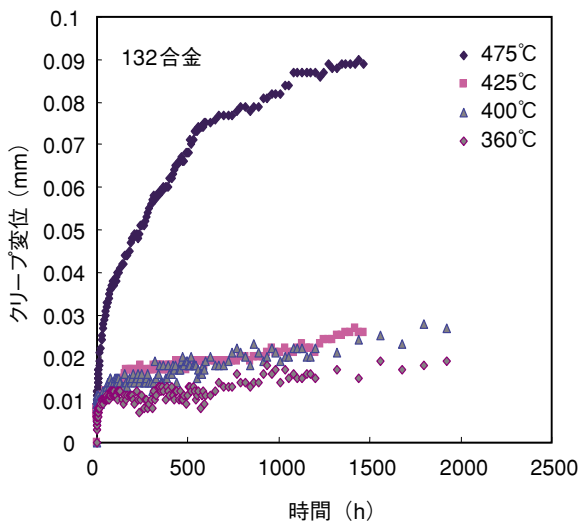


図16 クリープ変位挙動の温度依存性(132合金)

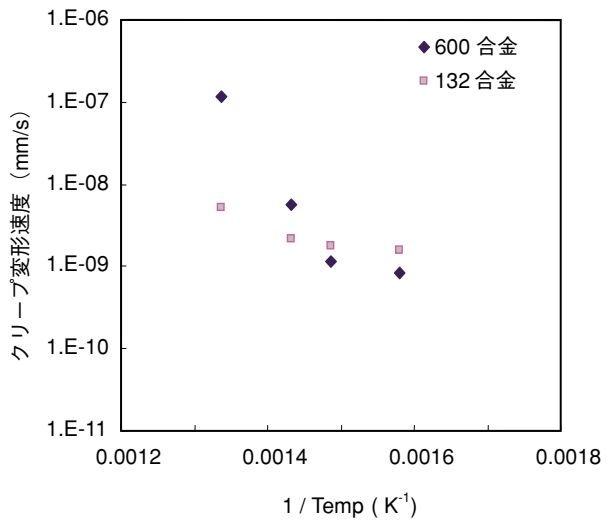


図17 クリープ変形速度の温度および材料依存性

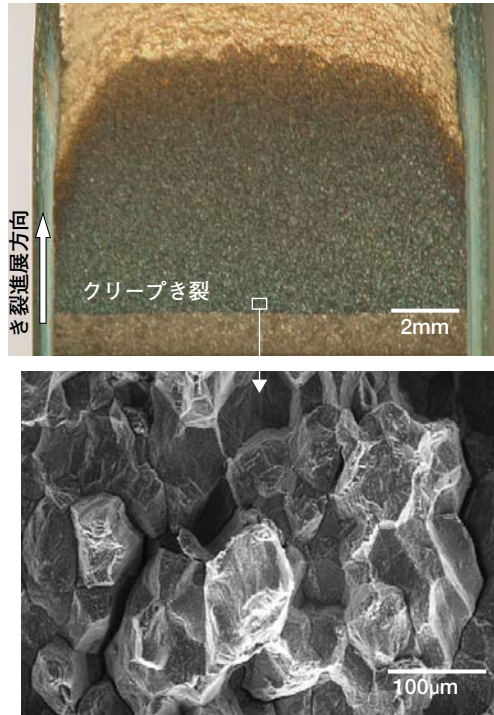


図 18 600 合金 (20% CW) のクリープ試験後の破面観察結果 (大気中 475℃, 289 時間, $K=40\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$)

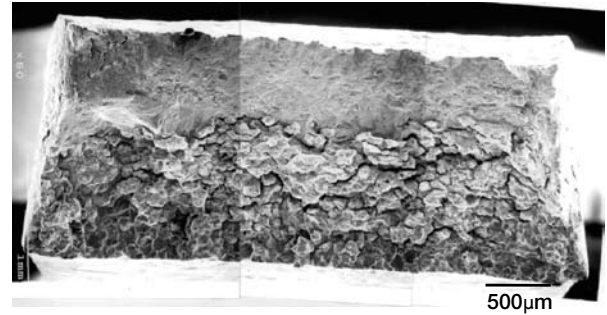
金とも、360℃の軽水炉温度に比較的近い条件でも、有意なクリープ変位を示した。

定常変形部と想定されるクリープ変位速度を暫定的に求め、その温度依存性をまとめた結果を図 17 に示す。425℃以上の高温でのクリープ変形速度は、132 合金に比べ 600 合金 (20% CW) の方が大きいことがわかる。しかし、400℃および 360℃では有意な差は認められない。両合金ともクリープ変形速度は高温域ほど高く、最高試験温度である 475℃で最大の変形量を示した。

475℃での試験期間中に破断した 600 合金 (20% CW) の破面を観察した結果を図 18 に示す。破面は典型的な粒界破面を呈し、粒界型のクリープき裂が 475℃で進展していることが確認された。

3.4 水素吸収特性の検討

水素吸収特性と PWSCC の相関を得ることを目的として、360℃の PWR1 次系模擬環境下で SSRT 試験を実施した。図 19 に 600 合金および 132 合金の SEM による破面観察結果を示す。き裂は図下側から結晶粒界に沿って進展し、最終破断部近傍で延性的に割れていることがわかる。粒界破面率は 600 合金



(a) 600 合金の SSRT 試験後破面 (破断時間：80.90h, 粒界破面率：60.2%)



(b) 132 合金材の SSRT 試験後破面 (破断時間：48.93h, 粒界破面率：72.4%)

図 19 水素脆化特性の検討を目的とした SSRT 試験結果 (360℃, 500ppmB+2ppmLi + 2.75ppmH₂, クロスヘッド速度 $1 \times 10^{-5}\text{mm/s}$)

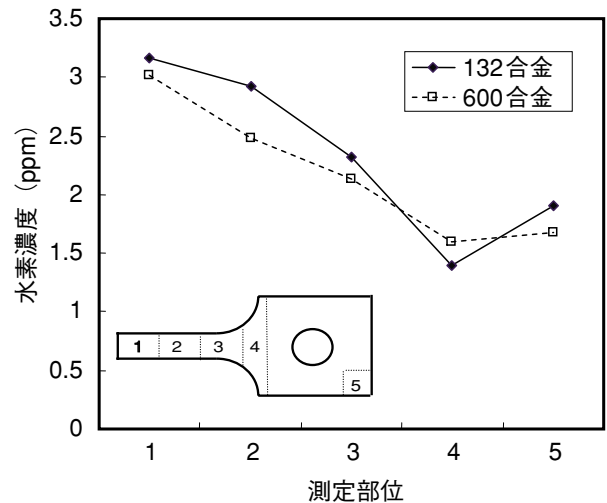


図 20 MA600 および 132 合金の水素濃度測定部位と水素濃度の関係

で約 60%、132 合金で約 72%と評価され、破断時間はそれぞれ 81 時間、49 時間であった。両合金間で粒界破面の形態が大きく異なるが、これは材料組織の差によるものと考えられる。

次に材料中に取り込まれた水素濃度測定結果を図20に示す。600合金、132合金とも破断部近傍ほど高い水素濃度を示す傾向が認められるが、両合金間で有意な差は認められなかった。

4. 考察

本研究では、SCCに影響を及ぼしうる材料特性について、600合金と132合金を比較することで検討を進めた。着目した材料特性とは前述の通り腐食特性、内部酸化特性、クリープ特性、水素吸収特性の4つである。

腐食特性の検討は、主にき裂先端部の観察と皮膜の評価により行った。その結果、600合金、132合金間で大きな差は認められず、両者とも腐食量は非常に少ないと評価された。ただし、両合金とも腐食量は少ないものの、熱力学的に鉄・クロムが酸化物として安定な環境であるため、材料表面の不働態皮膜が腐食を抑制していることに違いない。そのため、粒界面上での皮膜安定性はSCC進展に影響すると考えられる。具体的な腐食の影響としては直接的に材料を溶出させることで結晶粒界の結合力を弱化させる効果や、水素供給源としての効果などがあり、それらは後述する材料特性へも影響を及ぼすと推察される。

次に内部酸化特性の検討では、600合金、132合金ともき裂発生前の結晶粒界で数 μm におよぶ結晶粒界の内部酸化が認められた。表面（接液面）から結晶粒界に沿った酸化の進展速度は $10^{-10} \sim 10^{-9}$ mm/s程度と評価された。SCCの進展速度は材料、応力、環境により異なるが、 $10^{-9} \sim 10^{-6}$ mm/sの値が報告されている⁽⁷⁾。本試験はノッチ底を $R=0.5\text{mm}$ とすることで1000時間ではき裂が発生しない条件となっていたため、報告されているき裂進展速度の遅いものに近い条件であったと考えられる。酸化の進展速度はき裂の進展速度と必ずとも一致しないが、観察された応力条件下の粒界酸化はこれまでに報告されている酸素の粒界拡散速度⁽²⁶⁾に比べて速いことが明らかとなった。き裂進展に及ぼす影響度は明確ではないが、応力条件下ではこれまで考えられていた以上に内部酸化が速やかに進み、内部酸化が進展した領域は結晶粒界が脆化してSCCへ影響すると推察される。また、き裂発生前に生じることが確認されたため、進展への影響のみならず、SCC発生への関与も考えられる。

一方、クリープ特性の検討からは、溶解を伴わない大気中の試験であるにもかかわらず、結晶粒界でき裂が進展することが確認された。この試験から、環境水の影響が無くとも高温環境下では結晶粒界における空孔拡散などの影響により、結晶粒界でき裂が進展することが明らかとなった。ただし、ステンレス鋼のSCC研究で有岡らが報告している通り⁽²³⁾、高温水環境下でき裂進展速度と比べるとクリープのみの割れ速度は著しく遅いため、何らかの形で腐食が補助的な役割を果たしていると考えなければクリープモデルは成立しない。腐食による補助的な役割の一つの候補としては、水素の供給による拡散挙動の加速効果などが挙げられる⁽¹¹⁾。

最後に水素脆化の検討からは、材料中の水素吸収量が割れ近傍で増加している傾向が得られた。水素の影響としては、結晶粒界でトラップされることにより材料を直接的に脆化させる効果のほか、前述した結晶粒界における拡散挙動を助長する効果も考えられる。また、材料中に取り込まれる水素は腐食により発生したものの影響が大きいことから、腐食との相関が疑われる。

本研究で得られたデータはいずれの材料特性もSCCに影響を及ぼす一因子であることを示唆するものであり、複雑な割れ機構であることを示している。そのため、相互の関係を横断的かつ定量的に評価することで、より重要な影響因子を突き止め、SCC機構への理解を深めることが必要と考えられる。

5. まとめ

(1) 腐食特性

600合金(20% CW)および132合金とも皮膜の薄い領域は10nm以下と薄く、試験片表面での母材の腐食特性に差は認められなかった。粒界析出物の溶解については、600合金(20% CW)で溶出していないことが明らかとなった。132合金については更なる検討が必要である。なお、両合金においてき裂の開口部から先への内部酸化が認められている。

(2) 内部酸化特性

600合金(20% CW)および132合金とも結晶粒界に沿った数 μm 程度の内部酸化層が形成されていることが確認された。

(3) クリープ特性

475, 425, 400, 360°Cの大気中で1/2T CT 試験片によるクリープ試験 ($K=40\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$) を実施した結果, すべての試験温度で有意なクリープ変形を起こしていることが確認された. また475°Cの600合金(20% CW) では破面のSEM観察により粒界クリープが認められた.

(4) 水素吸収特性

破断面に近いほど水素濃度が高くなる傾向が確認された. なお600合金と132合金で明確な水素吸収量の差は得られていない.

検討したそれぞれの材料特性についてき裂進展との関連が示唆された. これにより, 相互の材料特性の関連を横断的かつ定量的に評価することが, 機構解明に必要であることが明らかとなった. 今後, 応力腐食割れ感受性の異なる環境および材料について同種パラメータを横断的かつ定量的に評価することにより, 詳細な機構解明を進める予定である.

謝辞

本報告は独立行政法人原子力安全基盤機構からの委託研究「平成18年度ニッケル基合金溶接部のSCCき裂進展に関する機構論的研究」で実施したものである. 関係された方々ならびに, 研究の遂行に協力いただいた(株)神戸工業試験場の宮本友樹氏, 関電プラント(株)の村上公治氏, 平尾充司氏に感謝いたします. また, 独立行政法人原子力安全基盤機構の仲田清智博士, 小澤正義博士からは有益な助言をいただきました. この場を借りて謝意を表します.

文献

- (1) M.O. Speidel and R. Magdowski, "Stress Corrosion Crack Growth in Alloy 600 Exposed to PWR and BWR environments," CORROSION/2000 Corrosion 2000, paper No. 222, NACE, (2000).
- (2) H. Kajiwara, S. Kato and A. Natori, *Proc. of 8th Int. Symp. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactor*, pp.149-156, (1997).
- (3) 独立行政法人 日本原子力研究開発機構, 「平成17年度福井県における高経年化調査研究(報告書)のうちのニッケル基合金溶接部のSCC亀裂進展に関する機構論的研究」(2006).
- (4) J.G. Hines, "On the Propagation of Stress-Corrosion Cracks in Metals," *Corrosion Science*, Vol.1, p.21, (1961).
- (5) P.L. Andresen and F.P. Ford, "Fundamental Quantification of Crack Advance for Life Prediction in Energy System," *Proc. of Corrosion Research Topical Symposium*, p.51, (1996).
- (6) S.A. Attanasio, J.S. Fish, W.W. Wilkening, P.M. Rosecrans, D.S. Morton, G.S. Was and Y. Yi, "Measurement of the Fundamental Parameters for the Film-Rupture/Oxidation Mechanism - The Effect of Chromium," *Proc. of 9th Int. Symp. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors*, (1999).
- (7) 独立行政法人 原子力安全基盤機構, 「平成17年度 Ni基合金応力腐食割れ(SCC)進展評価技術調査(定荷重試験)に関する報告書」(2006).
- (8) 戸塚信夫, 寺地巧, 山田卓陽, 「ニッケル基合金溶接部のSCCき裂進展に関する機構論的研究(その1)」INSS JOURNAL Vol.13, p.205, (2006).
- (9) P.L. Andresen and F.P. Ford, *Materials Sci. and Eng.*, Vol. A103, p.167, (1988).
- (10) G.S. Was, T.M. Angeliu and J.K. Sung, "Deformation and Intergranular Cracking Behavior of Ni-Cr-Fe Alloys at High Temperature" *Alloy 600 Expert Meeting*, Airlie Conference Center, Virginia, April, (1993).
- (11) M.M. Hall, Jr., "Thermally Activated Low Temperature Creep and Primary Water Stress Corrosion Cracking of Ni Cr Fe Alloys," *Alloy 600 Expert Meeting*, Airlie Conference Center, Virginia, April, (1993).
- (12) M.M. Hall, Jr., and D.M. Symons, "Hydrogen Assisted Creep Fracture Model for Low Potential Stress Corrosion Cracking of Ni-Cr-Fe Alloys" *Proc. of Symp., Chemistry and Electrochemistry of Corrosion and Stress Corro-*

- sion Cracking*, New Orleans, (2001) .
- (13) P.M. Scott and M. LeCulvar, "Same Possible Mechanisms of Intergranular Stress Corrosion Cracking of Alloy 600 in PWR Primary Water," *Proc. of 6th Int. Symp. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors*, (1993) .
- (14) P.M. Scott, "An Overview of Internal Oxidation as a Possible Explanation of Intergranular Stress Corrosion Cracking," *Proc. of 9th Int. Symp. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors*, (1999) .
- (15) P.M. Scott and C. Benhamou, "An Overview of Recent Observations and Interpretations of IGSCC in Nickel Base Alloys in PWR Primary Water," *Proc. of 10th Int. Symp. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors*, (2001) .
- (16) N. Totsuka, and Z. Szklarska-Smialowska, "Effect of Electrode Potential on the Hydrogen-Induced IGSCC of Alloy 600 in an Aqueous Solution at 350° C," *Corrosion*, 4312, pp.734-738, (1987) .
- (17) N. Totsuka, E. Lunarska, G. Cragolino and Z. Szklarska-Smialowska, "Effect of Hydrogen on the Intergranular Stress Corrosion Cracking of Alloy 600 in High Temperature Aqueous Environments," *Corrosion*, 438, pp.505-514, (1987) .
- (18) T.M. Angeliu, D.J. Paraventi and G.S. Was, "Creep and Intergranular Cracking Behavior of Nickel-Chromium-Iron-Carbon Alloys in 360 C Water," *Corrosion*, 5111, p.837, (1995) .
- (19) Francois Foct, Odile De Bouvier and Thierry Magnin, "Stress Corrosion Cracking Mechanisms of Alloy 600 Polycrystals and Single Crystals in Primary Water-Influence of Hydrogen," *Met. Trans. A*, 318, p.2025, (2000) .
- (20) R.B. Rebak, Z. Xia, and Z.S. Smialowska, "Effect of Temperature and Cold Work on the Crack Growth Rate of Alloy 600 in Primary Water," *Corrosion*, 519, p.689, (1995) .
- (21) W.C. Moshier and C.M. Brown, "Effect of Cold Work and Processing Orientation on Stress Corrosion Cracking Behavior of Alloy 600," *Corrosion*, 563, p.307, (2000) .
- (22) P.L. Andresen, M.M. Morra, and W.R. Catlin, "Effect of Yield Strength, Corrosion Potential, Composition and Stress Intensity Factor in SCC of Stainless Steels," *Corrosion 2004*, Paper No. 4678, NACE, (2004) .
- (23) K. Arioka, T. Yamada, T. Terachi and R.W. Staehle, "Intergranular Stress Corrosion Cracking Behavior of Austenitic Stainless Steels in Hydrogenated High-Temperature Water," *Corrosion*, 621, p.74, (2006) .
- (24) T. Terachi, N. Totsuka, T. Yamada, et al., "Influence of Dissolved Hydrogen on Structure of Oxide Film on Alloy 600 Formed in Primary Water of Pressurized Water Reactors," *J. Nucl. Sci. Technol.*, 407, p.509, (2003) .
- (25) T. Terachi, K. Arioka, "Characterization of Oxide Film Behaviors on 316 Stainless Steels in High-Temperature Water - Influence of Hydrogen and Oxygen, Considerations for Initiation of SCC -," *Corrosion2006*, Paper No. 6608, NACE, (2006) .
- (26) R.G. Iacocca, D.A. Woodford, "The Kinetics of Intergranular Oxygen Penetration in Nickel and Its Relevance to Weldment Cracking," *Metal. Trans. A*, 19A9, p.2305, (1988) .