

# MA600合金の1次冷却水中応力腐食割れ(PWSCC) 進展速度に関する研究

Research on Crack Growth Rate of Primary Water Stress Corrosion Cracking  
(PWSCC) of MA600 Alloy

酒井 俊治 (Shunji Sakai)\* 戸塚 信夫 (Nobuo Totsuka)\*  
釜谷 昌幸 (Masayuki Kamaya)\* 中島 宣雄 (Nobuo Nakajima)\*

**要約** 応力腐食割れ(SCC)は、粒界等に微小なき裂が発生成長する発生段階と長いき裂になって急速なき裂が進展する伝播段階に分けて考えられる。本研究では、Ni基MA600合金の1次冷却水中応力腐食割れ(PWSCC)の進展速度を各段階に分けて明らかにするため、まず定荷重試験により発生域の進展速度を求めた。一方また、CT試験片を用いたき裂進展試験により伝播域の進展速度を求めた。その結果、600合金のPWSCC発生域の進展速度は伝播域の進展速度より約1桁遅いことがわかった。また、得られた進展速度を基にPWSCC進展予測曲線を求め、加圧水型原子炉の実機試料との比較検証を試みた結果、SCCの進展が比較的精度良く予測ができることを確認した。

**キーワード** : 600合金, PWSCC, 微小き裂, SCC進展予測, PWR

**Abstract** Stress Corrosion cracking (SCC) occurs in two stages: one is the nucleation stage in which microcracks occur and develop in grain boundaries, and the other is the propagation stage in which extended cracks propagate rapidly. In this study, constant load tests were conducted in order to identify the growth kinetics at each stage of the primary water stress corrosion cracking (PWSCC) in MA 600 alloy. The crack growth rates at the propagation stage were also studied by conducting crack propagation tests using CT specimens. It was revealed that the crack growth rate of PWSCC in MA 600 alloy at the nucleation stage was smaller than those at the propagation stage by approximately one order of magnitude. At the same time, a predicted PWSCC growth rate curve based on the obtained growth rate was compared with samples from an actual PWR. The comparison results indicate that the SCC growth can be predicted with relatively high accuracy.

**Keywords** 600 alloy, PWSCC, microcrack, prediction of SCC growth, PWR.

## 1. はじめに

Ni基600合金(以下600合金)が加圧水型原子炉(PWR)1次冷却水中で応力腐食割れ(PWSCC)感受性を有することは、Coriouらの研究以来広く知られており<sup>(1)(2)</sup>、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<sup>(3)</sup>。これまでの600合金のPWSCCの研究は、CT試験片等によるき裂伝播域に関する研究<sup>(4)(5)</sup>と定荷重試験による破断試験

やSSRT(Slow Strain Rate Technique)試験によりSCC発生から伝播までをまとめて評価した研究<sup>(6)-(11)</sup>がほとんどであり、PWRプラント機器の使用可能期間を支配していると考えられるSCC発生域の進展を評価する十分なデータが得られていない。そこで本研究では、主としてPWSCC発生域の段階である微小なき裂の進展データを取得して、発生域の割れ進展に重点を置いた600合金のPWSCC進展予測を試みたので報告する。

\* (株)原子力安全システム研究所 技術システム研究所

## 2. 実験方法

### 2.1 き裂進展速度試験法についての考え方

SCCの進行は図1に模式的に示すように、潜伏期間のあと孔食や粒界腐食部を起点に微小なき裂が発生し、それらの成長や合体により割れが成長するSCC発生域を経たあと臨界き裂長さに達するとSCCき裂伝播域に移行して、き裂が急速に進展し許容限界に達して寿命に至ると考えられている<sup>(12)</sup>。そこで、次の3種類の試験によりPWSCC進展予測のデータを取得した。まず第1の試験は、PWSCCの寿命期間の大部分を占めると考えられるPWSCC発生域の進展速度を明らかにするため、定荷重試験により破断前の微小な割れの段階で試験片を取り出して割れ深さを計測し進展速度を求めた。第2の試験は、非破壊検査でき裂検知後の余寿命予測に必要なき裂伝播域である長いき裂の進展速度を明らかにするため、CT(Compact Tension)試験片を用いたき裂進展試験によって進展速度を求めた。これら二つの試験は、実際に材料が使用されている温度条件下での試

験が望ましいが、そのような使用条件下温度では非常に長時間の試験が必要となる。そこで、一般的にPWSCCは高温ほど割れ速度が速くなることが知られている<sup>(7)-(11)</sup>ことから、PWRの1次冷却水温度(285~325)より高温(360)で加速試験し、進展速度を求めた。そのため第3の試験は、温度による加速倍率を明らかにするため、SSRT試験によってSCC進展速度におよぼす温度の影響を調べた。

以上3種類の試験結果を組み合わせることによって、実環境(使用温度)でのSCC発生域、伝播域にわたって予測することを試みた。

### 2.2 供試材

実験に使用した試料は真空溶解材を熱間鍛造、熱間圧延、冷間圧延した後、MA(Mill Anneal)処理したもので、炭素含有量が0.03%と0.06%の材料(以下0.03%C材、0.06%C材と記す)を使用した。各々の化学成分、MA処理温度および機械的性質を表1に示す。

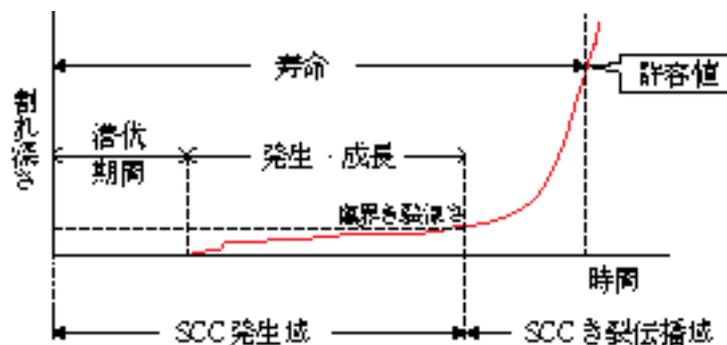


図1 SCC進展の模式図

表1 供試材

供試材	化学成分 (wt%)								MA 処理 温度 ( )	機械的性質 (N/mm <sup>2</sup> )	
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Fe		0.2% 耐力	引張 強度
0.03%C材	0.03	0.36	0.35	0.005	0.001	74.70	16.23	8.35	980	243	629
0.06%C材	0.06	0.35	0.35	0.005	0.001	74.88	16.14	8.25	1050	236	644

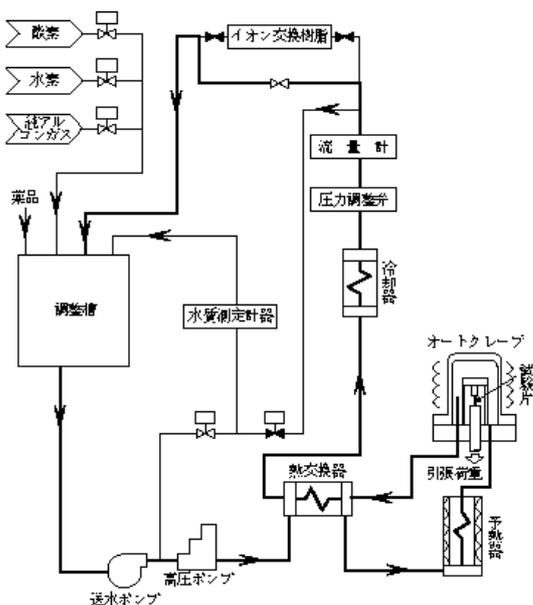


図2 定荷重試験装置

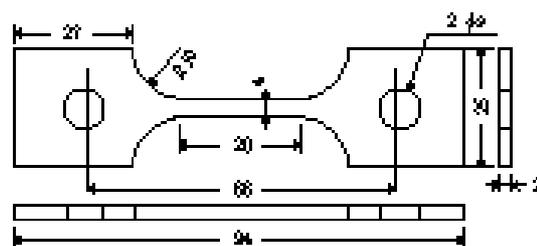


図3 定荷重試験片（数字はmm）

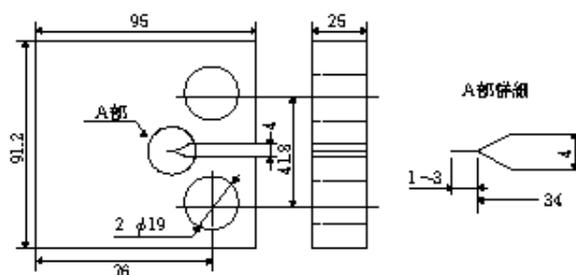


図4 CT試験片

## 2.3 SCC試験

### (1) 定荷重試験

図2に示す系統構成の定荷重試験装置と図3に示す定荷重試験片を用い、PWR 1次系模擬水（500ppmB + 2ppmLi + 2.75ppmH<sub>2</sub>）中温度360℃で、0.2%耐力以上の3~4水準の一定荷重で応力腐食割れ試験を行った。所定時間（1000~5000時間）経過後に試験片を取り出して、試験片の平行部を樹脂に埋め、試験片端面から1mm程度研磨した後、王水（硝酸1：塩酸2：グリセリン2）でエッチングして、光学顕微鏡で平行部全長にわたって表面から内部方向への粒界割れ深さを観察し、最大割れ深さを測定した。その最大割れ深さを試験時間で割って得られる進展速度と応力との関係を求めた。

### (2) CT試験片を用いたき裂進展試験

前記定荷重試験と同じ温度および水質条件にした腐食疲労試験装置中で、疲労によって1mm以上の予き裂を入れたCT試験片（図4）に一定荷重の上に低サイクル変動荷重（0.0017HZの正弦波、R比 = 最小荷重 / 最大荷重 = 0.85）を付加した条件にて所定時間（500~1500時間）試験した。なお疲労予き裂の導入方法はASTM Standards E399に準拠した。

試験後、再度疲労によってCT試験片のクラックを進展させ試験片を破断した。試験片の破断面を走査型電子顕微鏡（SEM）で観察し、破面に生じている粒界応力腐食割れ（IGSCC）の最大長さを測定し、この長さを試験時間で割って進展速度を求めた。また、CT試験片に付加した最大荷重  $P_{max}$  と、その荷重を付加した点と最大IGSCCの生じている点までの距離から最大IGSCCを生じさせた部分の応力拡大係数  $K_{max}$  を算出<sup>(13)</sup>した。これにより、PWSCC伝播域における長いき裂の進展に関して、き裂先端部の応力拡大係数  $K_{max}$  と進展速度との関係を求めた。

### (3) SSRT試験

600合金のPWSCCに対する活性化エネルギーは18~70kcal/mol<sup>(7)-(11)</sup>と広い範囲の値が報告されており、材料、水質等試験条件によってSCCにおよぼす温度の影響が大きく異なることが考えられた。そこで、前記試験で使用した材料のPWSCC割れ速度の温度加速倍率を明らかにするため、戸塚式促進SSRT法により<sup>(14)</sup>、同じ試験材を用いて温度の影響を調べた。

この方法は、図5に示すように平板試験片の平行部を金型でプレスし、試験片中央部に冷間加工と多軸応力状態が共存するようにしたものであり、これによって従来SSRT法の数十倍にPWSCCを加速でき

るようにしたものである．試験は，SSRT試験装置を用い，PWR 1次系模擬水（500ppmB + 2ppmLi + 2.75ppmH<sub>2</sub>）中で実施した．試験温度は360℃，350℃，340℃の3水準とした．SSRT試験における歪速度は， $5 \times 10^{-7} \text{S}^{-1}$ とした．

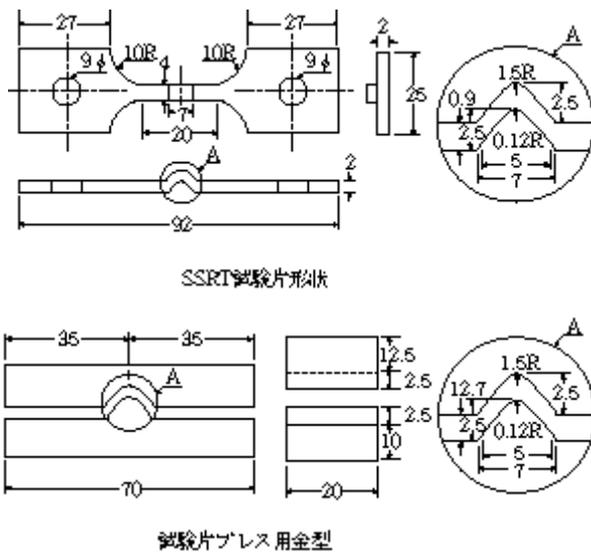


図5 促進SSRT法試験片

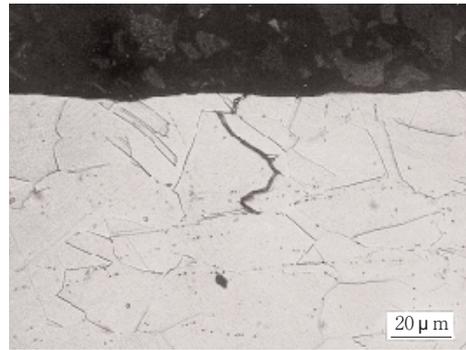
### 3. 実験結果

#### 3-1 PWSCC発生域の微小き裂の進展速度（定荷重試験）

試験片平行部に生じている微小な割れを光学顕微鏡で観察し，最大深さを測定して求めた進展速度と付加応力の関係を図6に示す．写真1に観察例を示す．

図6の最小2乗法で得られた各材料の近似直線から，0.03%C材および0.06%C材ともに付加応力が100N/mm<sup>2</sup>高くなると進展速度が約2倍速くなっており，PWSCC発生域の進展速度には応力依存性があることがわかる．また，450N/mm<sup>2</sup>程度の付加応力における進展速度は，0.03%C材では $3.6 \times 10^{-12} \text{m/s}$ ，0.06%C材では $1.8 \times 10^{-12} \text{m/s}$ と0.03%C材の方が2倍程度速く，炭素含有量の影響が大きいことが認められた．

炭素の影響に関しては，粒界に析出するクロム炭化物の割合が大きいほど進展速度が遅くなることが報告<sup>(15)</sup>されており，炭素含有量のみで影響度合いが決まるものでなく，粒界への炭化物析出に影響する炭素含有量とMA処理温度との関係によって進展速度に影響するものと考えられる．



試験材料：0.03%CのMA材  
付加応力：530N/mm<sup>2</sup>  
試験時間：2006時間  
最大割れ深さ：50 μm  
進展速度： $6.9 \times 10^{-12} \text{m/s}$

写真1 試験片平行部の光学顕微鏡写真

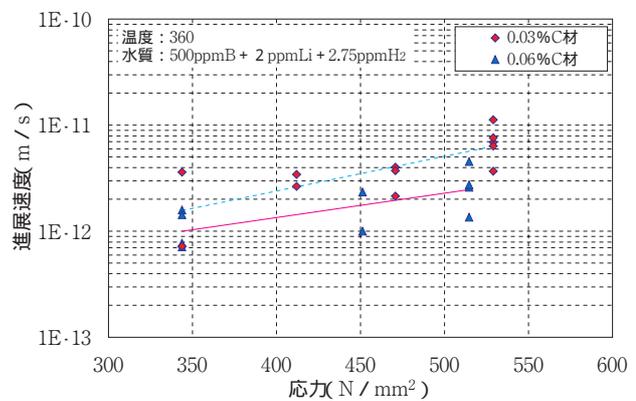


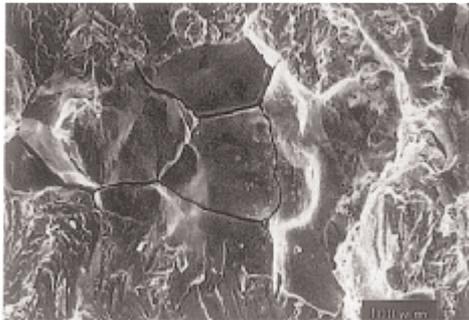
図6 応力とPWSCC発生域の進展速度との関係

#### 3-2 PWSCC伝播域のき裂進展速度(CT試験)

写真2に試験後のCT試験片破面のSEM観察例を示す．

最大SCC長さから求めた応力拡大係数 $K_{max}$ とPWSCC伝播域の進展速度との関係を図7に示す．

図7より，試験した $K_{max}$ の範囲においては，最小 $K_{max}$ が10.6MPa mでは進展速度が $2 \times 10^{-11}$ m/s，最大 $K_{max}$ が32MPa mでは進展速度が $7 \times 10^{-11}$ m/sであり， $K_{max}$ の増大と共に進展速度が速くなっているが， $K_{max}$ が15～25MPa mの間ではき裂進展速度がK値に依存しないいわゆるプラトー域<sup>(16)</sup>が生じていることも認められた．また，プラトー域での0.03%C材と0.06%C材の進展速度に差がほとんど認められないことから，伝播域の進展速度には炭素含有量による材料の差は小さいものと考えられる．



試験材料：0.03%C，MA材  
 応力拡大係数 $K_{max}$ ：10.6MPa m  
 試験時間：1550時間  
 最大SCC長さ：110  $\mu$ m  
 進展速度： $2.0 \times 10^{-11}$ m/s

写真2 CT試験片破面のSEM写真

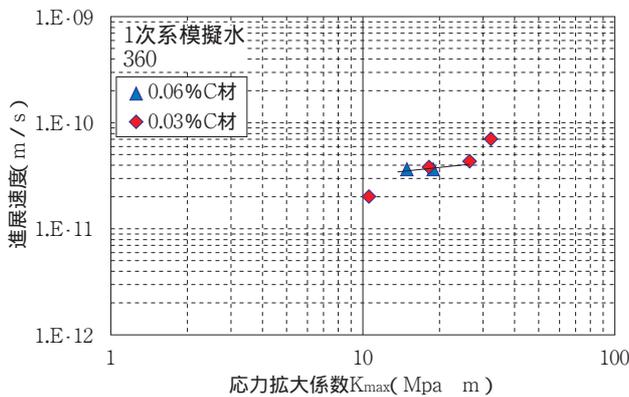


図7 応力拡大係数 $K_{max}$ とPWSCC伝播域進展速度の関係

### 3-3 PWSCC進展に及ぼす温度の影響 (促進SSRT試験)

促進SSRT試験後の試料破断面のSEM観察例を写真3に示す．

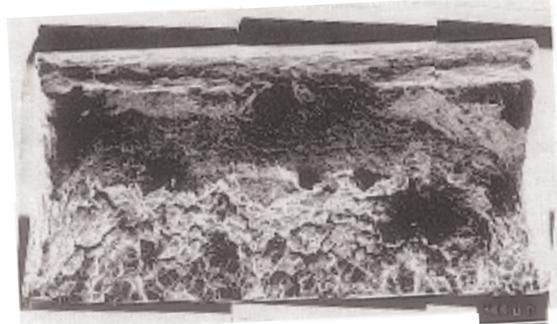


写真3 促進SSRT試験片破断面SEM写真

試験温度：350  
 試験材料：0.06%C材  
 歪速度： $5 \times 10^{-7}$ s<sup>-1</sup>  
 破断時間：87.7時間  
 IGSCC%：42.6%

本試験法では，粒界割れが試験前のプレスによる冷間加工で引張残留応力を有する凹面側（SEM写真の下側の面）のみから発生，伝播するので割れ進展速度は次式で求めた．

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

図8にPWSCC進展速度と温度との関係を示すが，割れ進展速度は温度が高くなるほど早くなる．

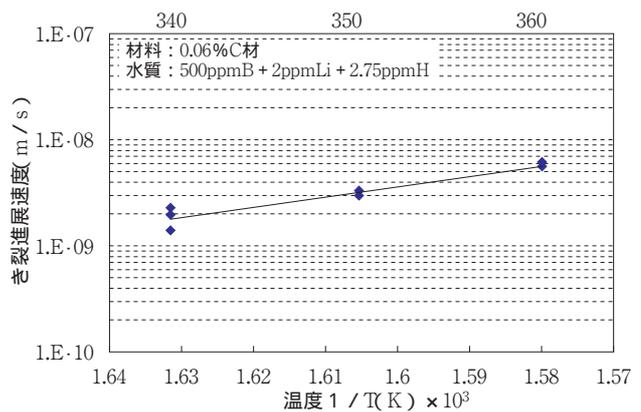


図8 PWSCC進展速度と温度との関係

この割れ進展速度はアレニウスの式に従っていると考えられるので，図8の直線の傾きから割れ進展速度の見かけの活性化エネルギーを求めた．

$$v_1 = v_0 \exp \{(-Ea/R) * (1/T_1 - 1/T_0)\} \quad (1)$$

$$Ea = -R * \ln(v_1/v_0) / (1/T_1 - 1/T_0) \quad (2)$$

ここで,  $Ea$ : 見かけの活性化エネルギー

$R$ : 気体定数 =  $1.9862 \times 10^{-3}$  kcal/(mol·K)

$T_0, T_1$ : 絶対温度

$$T_0 = 340 + 273 = 613\text{K}$$

$$T_1 = 360 + 273 = 633\text{K}$$

$v_0$ : 温度 $T_0$ の速度 =  $1.8 \times 10^{-9}$  m/s

$v_1$ : 温度 $T_1$ の速度 =  $5.8 \times 10^{-9}$  m/s

これを(2)式に代入し, 0.06%C材のPWSCC割れ進展速度の活性化エネルギーとして, 45kcal/molを得た. この値は従来報告されている値18~70kcal/molの範囲に含まれ, 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.

## 4. 考察

### 4.1 PWSCC発生域の進展速度と伝播域の進展速度との比較評価

定荷重試験で得られたPWSCC発生域の進展速度とCT試験片を用いたき裂進展試験で得られた伝播域の進展速度を比較するため, 両試験での試験片割れ先端部の応力状態をJ積分で求めた.

#### (1) 定荷重試験片の割れ先端部の応力

定荷重試験片の割れ先端部の応力拡大係数Kは, 半楕円表面き裂をもつ有限幅, 有限厚さの板の引張りおよび曲げについて求められているRaju-Newmanの式<sup>(17)</sup>を適用して求めた. ただし, 定荷重試験片には0.2%耐力以上の応力を付加していることから, 大規模降伏状態となっているため, J積分簡易解析法<sup>(18)</sup>により定荷重試験片の割れ先端部のJ値を算出した.

#### (2) CT試験片の割れ先端部の応力

CT試験片の割れ先端部は, 試験条件より平面歪状態および小規模降伏状態であると考えられることから, 次式<sup>(19)</sup>によってJ値を算出した.

$$J = (1 - \nu^2) K^2 / E$$

$E$ : ヤング率 191GPa

$\nu$ : ポアソン比 0.3

上記により得られた割れ先端部のJ値を横軸に,

進展速度を縦軸にして, 定荷重試験で得られたSCC発生域の進展速度とCTき裂進展試験で得られた伝播域の進展速度を同一グラフ(図9)に示した.

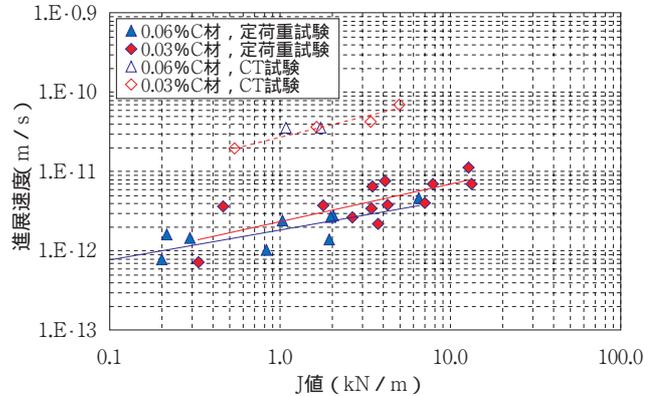


図9 PWSCC発生域の進展速度と伝播域の進展速度

図9の定荷重試験の結果から, 0.03%C材のSCC発生域における進展速度式を最小2乗法で求め, (3)式を得た.

$$da/dt = 2.31 \times 10^{-12} J^{0.473} \quad (3)$$

同様に, 0.06%C材のPWSCC発生域における進展速度として, (4)式を得た.

$$da/dt = 1.81 \times 10^{-12} J^{0.375} \quad (4)$$

また, CT試験片を用いたき裂進展試験の結果から, 伝播域の進展速度には0.03%C材と0.06%C材にほとんど差が見られず, 両材料の進展速度式として, 最小2乗法により(5)式を得た.

$$da/dt = 2.71 \times 10^{-11} J^{0.511} \quad (5)$$

これらの結果から, PWSCC発生域の進展速度はき裂伝播域の進展速度に比べて1桁程度遅いことがわかった.

### 4.2 PWSCC進展予測曲線の導出

定荷重試験で得られたPWSCC発生域の進展速度とCT試験片を用いたき裂進展試験で得られたPWSCC伝播域の進展速度から, 板厚15mmの0.06%C材料について2mmまでSCC割れが進展する場合の進展予測曲線の導出を試みた.

原子力発電所に使用されている配管等の厚肉材において, 1mm以下の浅い割れはPWSCC発生域と考

えられる<sup>(20) - (22)</sup>ことから、1mmまでの割れ進展は、定荷重試験で求めたPWSCC発生域の進展速度(4)式に従うものと仮定し、1mm以上の長いき裂の進展は、SCCき裂伝播域の進展速度(5)式に従うものと仮定して、それぞれ進展予測曲線を求め図10に示した。

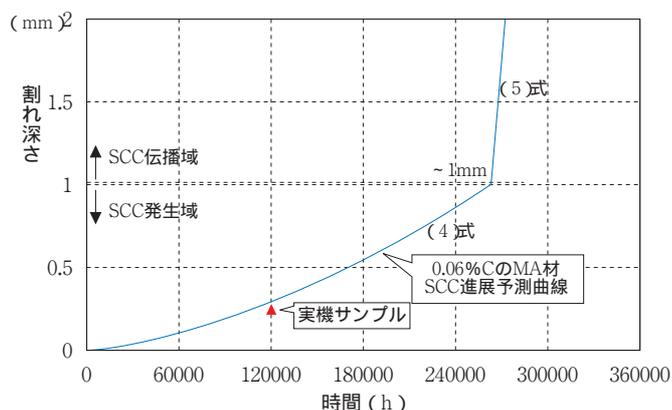


図10 PWSCC進展予測曲線

これより、き裂が1mmにまで成長するには約  $2.6 \times 10^5$  時間かかることが予測される。

また、これと同じ使用条件でかつ材料もほぼ同等のものである実機サンプルを調査<sup>(23)</sup>した結果、ほぼ進展予測曲線と合致しており、本法によるPWSCC進展予測は比較的精度良く実機材のPWSCCのき裂進展を予測できるものと考えられる。

## 5. まとめ

- (1) PWSCCの進展をSCC発生域の進展とSCC伝播域の進展に分離して、各々の進展速度を明らかにすることにより、微小な割れの進展が比較的精度良く予測できた。
- (2) PWSCC発生域の進展速度と応力状態との関係を明らかにすることにより、SCC発生域の進展速度は、SCC伝播域の進展速度に比べ、約1桁遅いことがわかった。
- (3) 材料因子は、SCC伝播域よりもSCC発生域への影響が大きいことが推測された。

## 6. 今後の課題

- (1) PWSCC進展予測に際しては、SCC発生域からSCC伝播域へ移る点を1mmのき裂深さと仮定しているが、この遷移点は今後明らかにすべき課題である。
- (2) PWSCC発生域の進展速度は、材料組成の影響を強く受けるので、可能な限り実機に近い模擬材によりデータを採取し、予測精度の向上を図ることが望ましい。

## 文献

- (1) H.Coriou, L.Grall, M.Pelras and S.Vettier : Third Metallurgy Conference on Corrosion, Saclay, pp.161, North Holland Publishing Co., Amsterdam (1959) .
- (2) P.E.MacDoonald, V.N.Shah, L.W.Ward and P.G.Ellison : Steam Generator Tube Failures, NUREG/CR-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) M.O.Speidel and R.Magdowski: CORROSION/2000, Paper No.00222 (2000) .
- (5) R.B.Rebak and Z.S.Smalowska: 7th Int. Symp. on Environmentally Degradation of Materials in Nuclear Power System-Water Reactors, pp.855-864, (1995) .
- (6) N.Ogawa, T.Kohno, M.Yamada, Y.Arimoto, S.Okamoto and T.Tsuruta : "Materials Integrity under Elevated pH Control of RCS Water for the Reduction of Radiation Source", ICONE-4 (1996) .
- (7) T.E.Rummery and D.D.Macdonald: Journal of Nuclear Materials, 55 (1975) 23.
- (8) G.Economy and F.W.Pement: CORROSION /89, Paper No.493 (1998) .
- (9) R.Bandy and D.Van Rooyen : Corrosion, 40(1984) 425.
- (10) R.Bandy and D.Van Rooyen : Nuclear Engineering and Design, 86 (1985) 49.
- (11) G.Economy, R.J.Jacko and F.W.Pement : Corrosion, 43 (1987) 727.

- (12) M.Akashi and G.Nakayama:International Symposium on Plant Aging and Life Predication of Corrodible Structure,Sapporo,pp.99-106, ( 1995 ) .
- (13) 矢川元基：「破壊力学」, p.259 , 培風館 ,(1988) .
- (14) N.Totsuka,E.Lunarak,G.Cragolino and Z.S.Smialowska : Corrosion,43 ( 1987 ) 727.
- (15) G.S.WAS,K.Lian:NUREG/GR-0016, ( 1998 ) 18.
- (16) M.O.Speidel : Corrosion,33 ( 1977 ) 199.
- (17) J.Newman, and I.Raju : NASA Tech. Paper 1578 ( 1979 ) ;Eng.Fracture Mech.,15 ( 1981 ) ,185.
- (18) 高松茂 , 島川貴司：「材料」,43,No.493,1284-1289, ( 1994 ) .
- (19) T.L.Anderson : FRACture MECHANICS,p.93,CRC Press, ( 1995 ) .
- (20) 庄司哲雄：「火力・原子力および化学プラント機器・構造部材の経年変化と寿命予測」, p.272 , リアライズ社 ,( 1994 ) .
- (21) 駒井謙治郎：「発電用金属材料の信頼性向上に関する調査研究報告書 - 腐食損傷材の寿命・余寿命評価に関する基礎研究」, p.12 , 平成12年1月.
- (22) R.P.Gangloff : Cracks Size Effect on the Chemical Driving Force for Aqueous Corrosion Fatigue, Metallurg.Trans.A.,16A-5 ( 1985 ) ,953
- (23) 山田卓陽 , 戸塚信夫 , 酒井俊治 :日本原子力学会春の年回,2分冊,p.381 ( 1998 ) .