

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 4) — き裂の詳細分析による腐食の影響評価 —

Mechanistic Study on SCC Propagation of Welded Nickel based Alloy, (IV) — Influence of Dissolved Hydrogen on Crack Tips —

寺地 巧 (Takumi Terachi)* 戸塚 信夫 (Nobuo Totsuka)*
山田 卓陽 (Takuyo Yamada)* 宮本 友樹 (Tomoki Miyamoto)*

要約 PWRI 次系模擬環境下において、ニッケル基合金のき裂進展試験を行い、腐食挙動とき裂進展速度の関係について検討した。600 合金のき裂進展速度は 132 合金より一桁程度遅く、また冷間加工により加速されることが確認された。一方、690 合金では 20% の冷間加工を加えてもき裂進展は認められなかった。600 合金と 132 合金について実施した溶存水素の影響評価では、溶存水素 0cc-STP/kg-H₂O の環境でき裂進展抑制効果が確認された。この溶存水素 0cc-STP/kg-H₂O 環境下ではき裂先端に粒界酸化が認められず、15、30cc-STP/kg-H₂O では粒界酸化が確認されたため、粒界における腐食挙動がき裂進展に影響を及ぼしたと考えられる。また、600 合金の粒界炭化物である Cr₇C₃は、0、15、30cc-STP/kg-H₂O いずれの溶存水素環境下でも溶出せず、一方で 132 合金の粒界炭化物である NbC については、溶存水素 0cc-STP/kg-H₂O 環境で溶出を示唆するデータが得られた。以上のことから、PWRI 次系模擬環境下でのき裂進展には、母材の溶出のみではなく粒界酸化や炭化物の溶出など、複数の腐食挙動が複雑に関与していると推察される。

キーワード ニッケル基合金、応力腐食割れ、溶接金属、加圧水型原子炉、腐食、粒界酸化、き裂先端分析

Abstract To examine the relationship between corrosion and crack growth rate, stress corrosion cracking (SCC) tests of nickel based alloys were carried out in a simulated pressurized water reactor. Crack growth rate on Alloy600 was ten times slower than that on Alloy132, and cold work indicated an accelerating effect. Although 20% cold work should accelerate SCC susceptibility, no SCC cracks were observed on Alloy690. In addition, a suppression effect was observed in the 0cc-STP/kg-H₂O dissolved hydrogen condition on both Alloy600 and Alloy132. Grain boundary oxidation was not observed on the crack tip in the 0cc-STP/kg-H₂O condition while it was observed in the 15- and 30cc-STP/kg-H₂O conditions, therefore, corrosion in grain boundary might have affected the crack growth rate. The dissolution of grain boundary carbides of Alloy132, which was mainly composed of NbC, was assumed to accelerate the SCC. The results of crack tip observations suggest that grain boundary oxidation and dissolution of grain boundary carbides play important roles in the phenomenon of SCC.

Keywords nickel-based alloy, stress corrosion cracking, weld metal, pressurized water reactor, corrosion, grainboundary oxidation, crack tip analysis

1. 緒言

ニッケル基合金は耐食性に優れた材料として知られており、加圧水型軽水炉 (pressurized water reactor, PWR) の 1 次系で使用されているが、一方で応力腐食割れ (SCC) 感受性を有することが報告されている^{(1)~(3)}。そのため原子力安全基盤機構は、「Ni 基合金の応力腐食割れ進展評価技術実証」およびその先行事業である「Ni 基合金応力腐食割れ進展評価技術調査」にて溶接金属と母材の各種 Ni 基合

金の SCC 進展速度データを取得し、進展速度線図を作成した⁽⁴⁾。それらの結果、600 系合金の溶接金属は母材と比べて SCC 進展速度が一桁程度速く、また 690 系合金は耐 PWSCC 性に優れていることが確認された。本報告は、これら材料間に認められたき裂進展速度の差異について、論理的に説明することを目的に取り組んだ機構研究の一部である。

PWSCC 機構の代表的なモデルとしては、材料の腐食が支配的と考えるすべり溶解モデル⁽⁵⁾⁽⁶⁾、クリープ挙動が支配的と考えるクリープモデル^{(7)~(9)}、

* (株)原子力安全システム研究所 技術システム研究所

粒界酸化挙動が支配的と考える内部酸化モデル^{(10)~(12)}、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^{(13)~(16)}などが提唱されている。これらのモデルは挙動の一部を合理的に説明しているが、PWSCC 挙動全体を単一モデルで説明するに至っておらず、むしろ複数の機構が複合的に作用しているとも考えられる。いずれのモデルも腐食が割れ機構に関与する事象であり、機構解明には割れと腐食の関係を明らかにする必要がある。

近年、電子顕微鏡技術の発達によりき裂先端部の直接観察が行われるようになり、割れ挙動に対して重要な知見が得られるようになった^{(17)~(20)}。Brummer らは 600 合金とその溶接材である 132 合金について実機で発生・進展したき裂先端の詳細観察を行い、き裂の進展に先行して粒界が酸化する事象を明らかにした⁽²¹⁾。これは、沸騰水型軽水炉 (boiling water reactor, BWR) 環境下のニッケル基合金や、強加工を加えたステンレス鋼のき裂で確認される特徴とは異なっており、機構解明に繋がる重要な知見と考えられる。一方、ニッケル基合金のき裂進展速度には環境中の溶存水素が影響することが報告されており、熱力学的に求められる Ni/NiO の境界溶存水素濃度近傍で感受性が増加すると考えられている^{(22) (23)}。しかしながら、き裂内の腐食挙動を検討した例は少なく、溶存水素の詳細な役割は明らかとなっていない。PWSCC 機構を明らかにするには、感受性の異なる材料および環境のき裂先端部近傍における状況を詳細に検討する必要があると考えられる。

前報では 600 合金とその溶接材である 132 合金について、PWR1 次系模擬環境下で進展させたき裂の透過電子顕微鏡 (transmission electron microscope, TEM) による直接観察を行い、両合金のき裂内における腐食挙動について述べた⁽²⁴⁾。本報告は、更に溶存水素濃度の影響と材料間の差異に関する検討を行い、き裂進展速度が異なる材料・環境における腐食挙動について研究し、PWSCC 機構解明を試みた。

2. 実験結果

2.1 供試材

供試材の化学組成を表 1 に示す。試験材は 600 合金、132 合金および 690 合金である。600 合金の熱処理条件は $1050^{\circ}\text{C} \times 30\text{min}$ 、132 合金の溶接方法は SMAW (shielded metal arc welding)、690 合金は溶体化処理 + TT 処理 ($700^{\circ}\text{C} \times 15\text{h}$) とした。

2.2 き裂進展試験

き裂進展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 0.5T 及び 0.7T サイズのサイドグループ付き CT (compact tension) 試験片を採用した。一部の 600 合金と 690 合金は T-L 方位、20% のロール圧延による冷間加工 (cold work, 以後 CW) を加えた後、試験片に加工した。132 合金は凝固組織に沿ってき裂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と整合するように試験片を採取した。

液循環型の腐食試験装置を用いて行ったき裂進展試験の一覧を表 2 に示す。標準的な試験は PWR1 次系環境模擬水として、500ppm B, 2ppm Li, 30cc-STP/kg- H_2O DH_2 (以後, DH 30cc), 320°C の条件を採用し、加えて溶存水素の影響を確認する

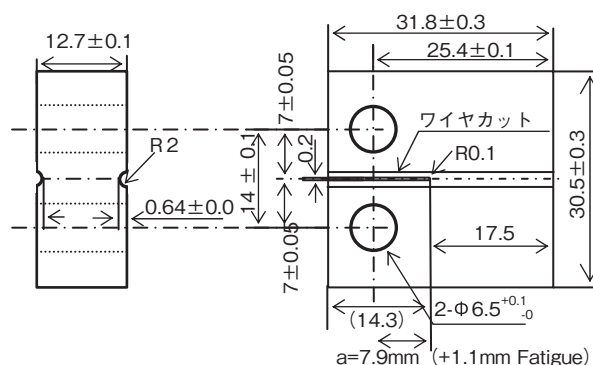


図1 き裂進展試験片 (0.5T CT)

表 1 供試材の化学組成 (wt%)

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
690 合金	0.019	0.30	0.32	0.009	0.0006	0.04	59.25	9.42	30.18	—

※ 132 合金の溶接施工条件: SMAW, 棒径 4.0mm, 溶接電流 100~125A

表2 SCC 試験条件一覧

材料	試験片形状	溶存水素濃度 cc・STP/kg-H ₂ O
MA600 (20% CW)	0.5T CT	0
	0.5T CT	15
	0.5T CT	30 ⁽²⁴⁾
132 合金	0.5T CT	0
	0.5T CT	15
	0.5T CT	30 ⁽²⁴⁾
TT690 (20% CW)	0.5T CT	30
MA600	0.7T CT	30

試験の共通条件：320℃, 500ppmB, 2ppmLi
 $K = 30\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$, 1000 時間

ために DH 0cc, DH 15cc の環境条件で試験を行った。試験は一定荷重の条件下で行い、K 値の計算には ASTM E-1820 で定義された次式を用い試験初期の K 値が $30\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ となる条件を採用した。各試験時間は 1000h である。

$$K = \frac{P}{(BB_N W)^{\frac{1}{2}}} f(a/w) \quad (1)$$

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

K：応力拡大係数 ($\text{Pa}\sqrt{\text{m}}$)：き裂長さ (m)

P：荷重 (N)

B：板厚 (m)

B_N ：サイドグループ底の板厚 (m)

W：板幅 (m)

き裂長さの評価は、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。き裂進展速度の算出にはき裂面積を板厚で除した平均き裂長さをを用いた。

2.3 き裂先端部の分析

き裂進展試験実施後の 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 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。

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。

3. 実験結果

3.1 き裂進展試験結果

き裂進展試験後の破面観察結果と SEM による拡大像を図 2～5 に示す。図中赤枠で示した領域が試験中に進展した SCC 破面である。図 2 に示した 600 合金 (20% CW) の破面では、DH 0cc と比べて 15cc のき裂が長く進展していることが分かる。DH 0cc のき裂面積を試験片の板厚で除した平均き裂長さは 0.17mm、最大き裂長さは 0.46mm であり、試験時間で除した平均き裂進展速度は $4.8 \times 10^{-8}\text{mm/s}$ と評価された。一方、DH 15cc の平均き裂長さは 1.4mm、最大き裂長さは 2.0mm であり、その平均き裂進展速度は $3.9 \times 10^{-7}\text{mm/s}$ であった。いずれの破面も典型的な粒界破面を構成し、SCC が結晶粒界を進展していることが確認された。

132 合金のき裂進展試験結果も DH 0cc 環境でき裂進展速度が抑制される傾向を示した。破面形態は前報でも指摘したとおり、600 合金と 132 合金で異なり、600 合金ではほぼ一様にき裂が進展していることに対して、132 合金ではくし歯状の破面を呈した。このような一様でないき裂前縁の状態は同じ溶接金属である 182 合金や 82 合金の SCC 破面で報告例があり、結晶粒形状が影響したものと考えられる^{(25) (26)}。

図 4 は冷間加工を加えていない 600 合金のき裂進展結果である。き裂は粒界で進展しているが、その平均き裂進展速度は $1.8 \times 10^{-8}\text{mm/s}$ と、昨年報告した同じ環境の冷間加工材 (600 合金 (20% CW): $5.6 \times 10^{-7}\text{mm/s}$) より一桁以上小さいことが分かる。一方、図 5 に示した 690 合金 (20% CW) の試

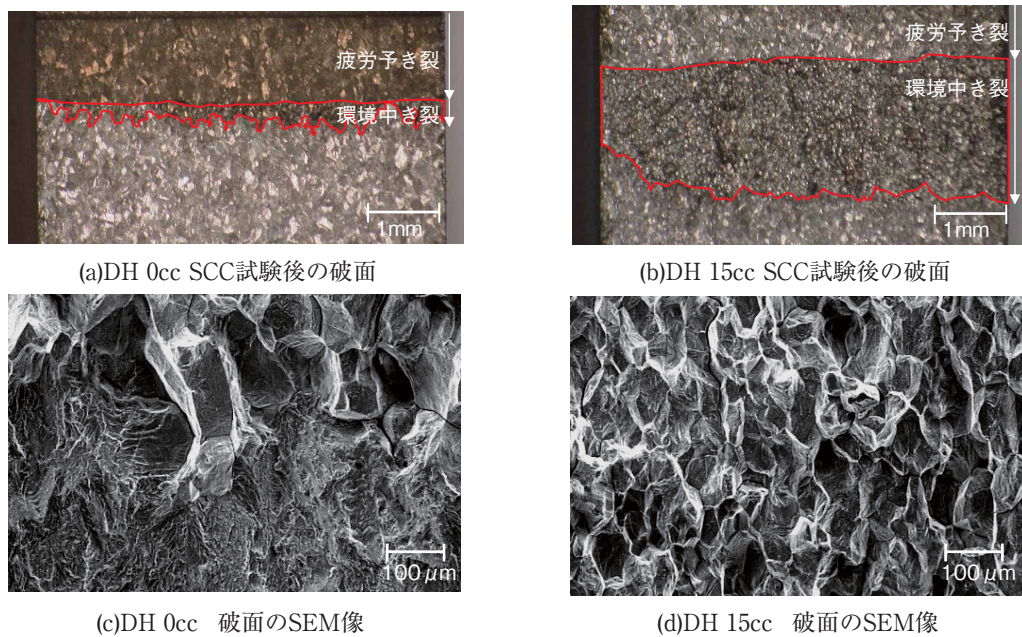


図2 600合金(20% CW)のSCC試験結果(500ppmB + 2ppmLi, 320℃, 1000h)

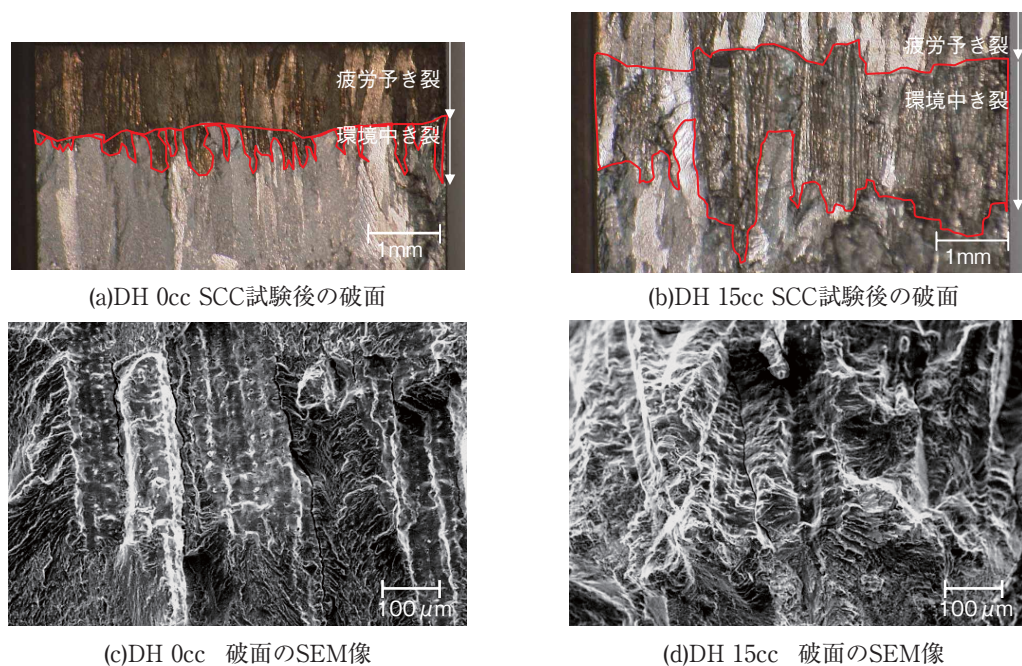


図3 132合金(20% CW)のSCC試験結果(500ppmB + 2ppmLi, 320℃, 1000h)

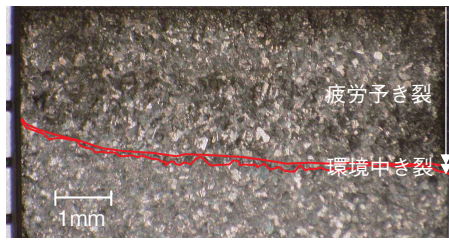
験結果では粒界割れは認められず、き裂進展速度は 1×10^{-9} mm/s 以下と評価された。

3.2 き裂断面のTEMによる詳細観察

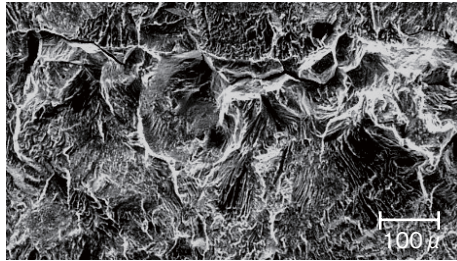
(1) 600合金(20% CW) DH 0cc

図6に600合金(20% CW) DH 0cc 環境下で進展

したき裂先端部のTEM像を示す。き裂は粒界を進展しており、開口部周辺に酸化物が形成されていることが確認された。昨年度取得した同じ材料のDH 30cc 環境下における試験では、き裂開口に先行した粒界での酸化が認められていたが、分析を行った3つのき裂先端部すべてでその兆候は得られなかった⁽²⁴⁾。き裂内には Cr_7C_3 による炭化物が溶出せずに残

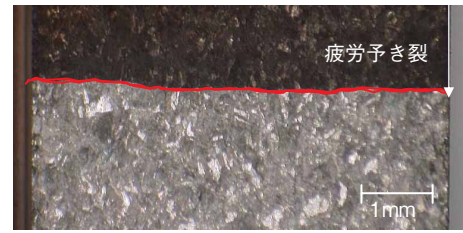


(a)DH 30cc SCC試験後の破面

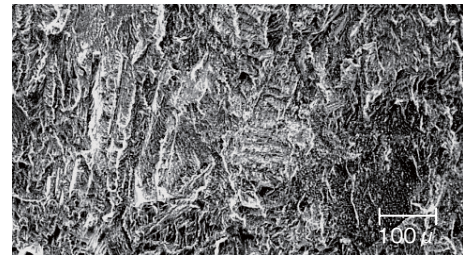


(b)DH 30cc 破面のSEM像

図4 600合金のSCC試験結果
(DH 30cc + 500ppmB + 2ppmLi, 320℃, 1000h)



(a)DH 30cc SCC試験後の破面



(b)DH 30cc 破面のSEM像

図5 690合金(20% CW)のSCC試験結果
(DH 30cc + 500ppmB + 2ppmLi, 320℃, 1000h)

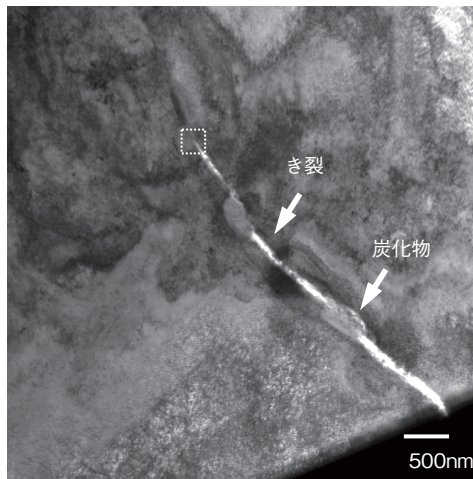
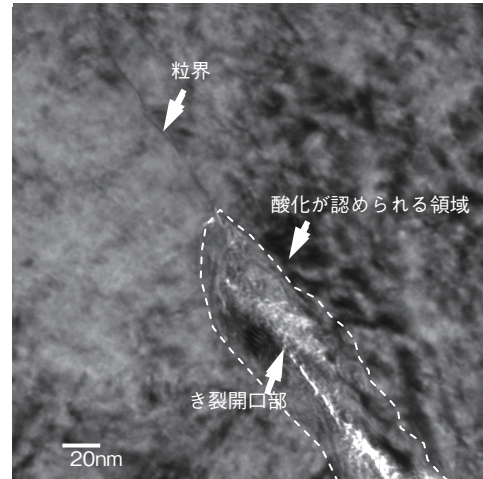


図6 600合金(20% CW)のDH 0cc環境下で生じたき裂先端部のTEM像
(DH 0cc + 500ppmB + 2ppmLi, 320℃, 1000h)



存している状況が観察された。図7に示したEDSによるき裂断面の線分析結果では、化学組成比からNiOと極薄いCrリッチな層により腐食生成物が構成されていることが分かる。

(2) 600合金(20% CW) DH 15cc

DH 15cc環境下でき裂進展試験した600合金(20% CW)のき裂断面観察結果を図8に示す。DH 0ccと同様にき裂は粒界を進展し、炭化物は溶出せずに破面上に残存していることが確認された。TEM

観察からその先端を定義することは困難であったが、明瞭な開口が認められない領域でも酸化物が認められるため、未開口のき裂先端より先の領域で粒界が酸化していると考えられる。

図9に示したき裂断面のEDS線分析結果では、酸化物中でNiが濃化せず、むしろCrが増加している傾向が確認された。そのため酸化物はDH 0ccで認められたNiOではなく、 NiCr_2O_4 などのスピネル構造として生成していると考えられる。

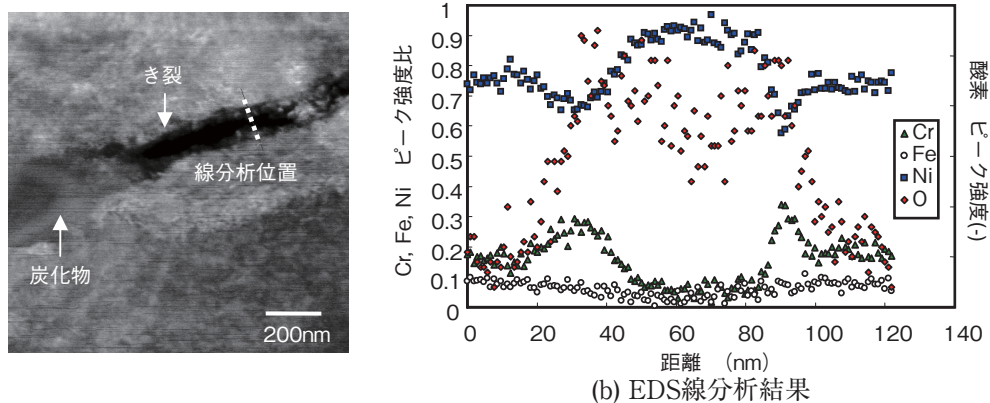


図7 600合金 (20% CW) のDH 0cc環境下で生じたき裂の断面 EDS 分析結果
(DH 0cc + 500ppmB + 2ppmLi, 320°C, 1000h)

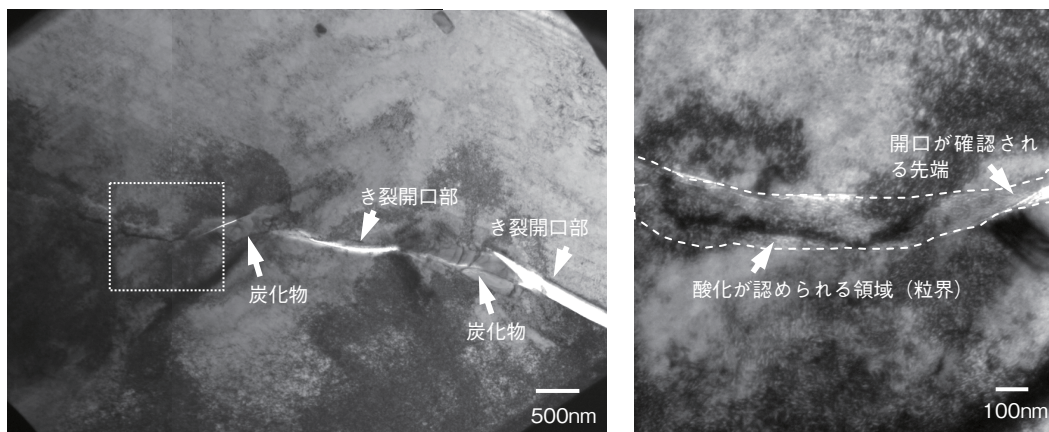


図8 600合金 (20% CW) のDH 15cc環境下で生じたき裂先端部のTEM像
(DH 15cc + 500ppmB + 2ppmLi, 320°C, 1000h)

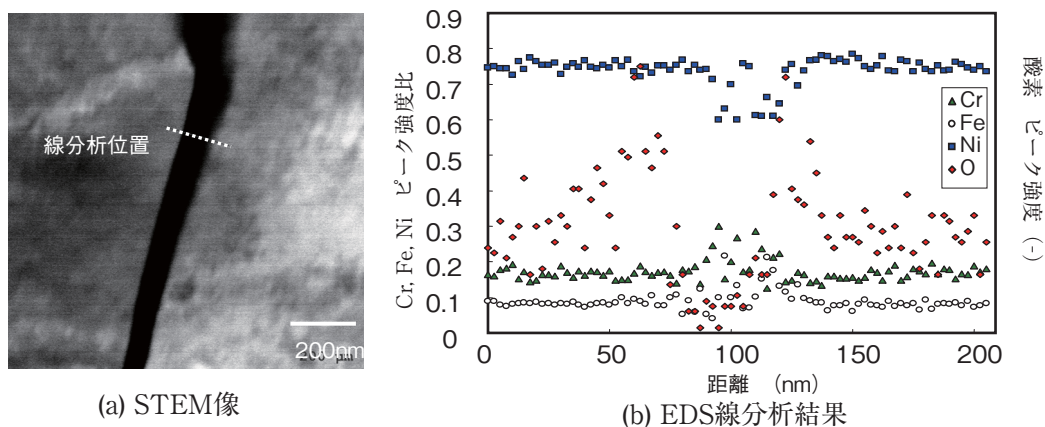


図9 600合金 (20% CW) のDH 15cc環境下で生じたき裂の断面 EDS 分析結果
(DH 15cc + 500ppmB + 2ppmLi, 320°C, 1000h)

(3) 132合金 DH 0cc

132合金のDH 0cc環境下で進展したき裂のTEM像を図10に示す。き裂先端は酸化物に覆われており、開口部から先における粒界の酸化は認められな

かった。この傾向は600合金 (20% CW) DH 0ccのき裂形態と共通している。一方で、図11に示したEDS組成マップ像におけるNbの組成像では、炭化物の溶出について600合金のき裂と異なる特徴が観

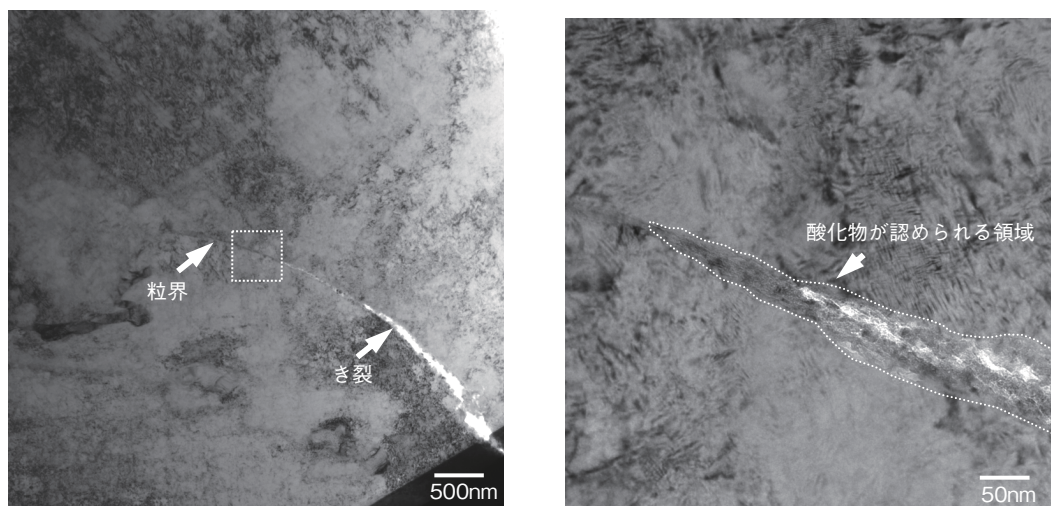


図10 132合金のDH 0cc環境下で生じたき裂先端部のTEM像
(DH 0cc + 500ppmB + 2ppmLi, 320℃, 1000h)

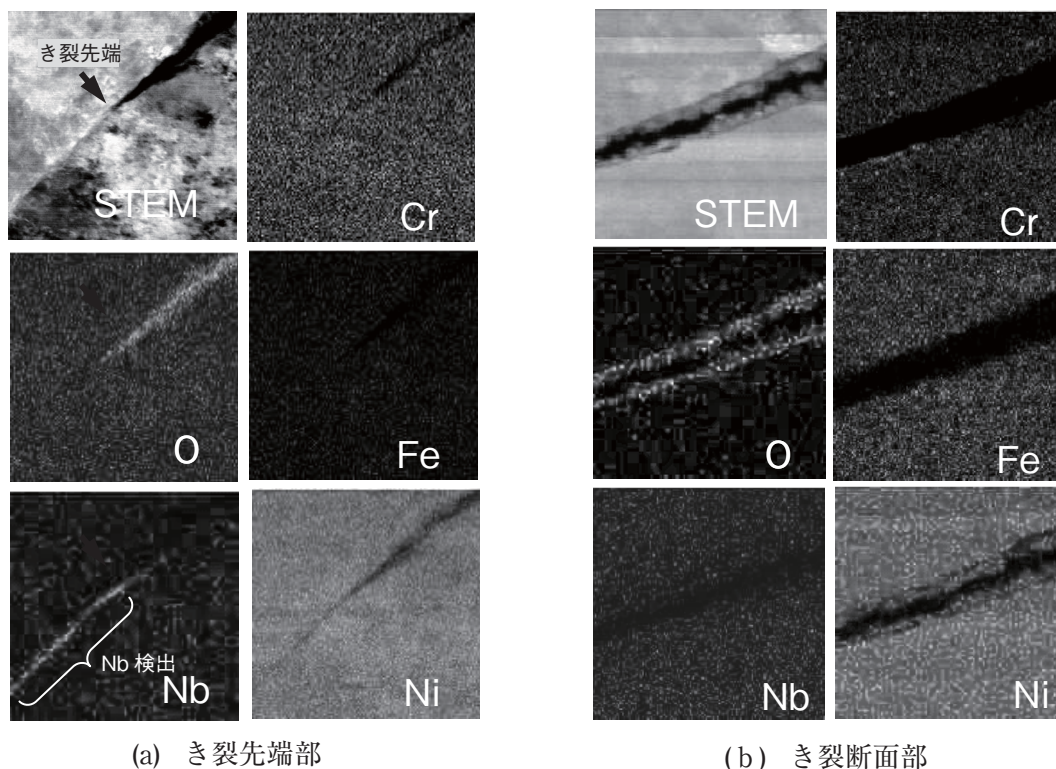


図11 132合金のDH 0cc環境下で生じたき裂のEDS組成マップ像
(DH 0cc + 500ppmB + 2ppmLi, 320℃, 1000h)

察された。以前の研究により132合金の主要な粒界炭化物は Cr_7C_3 ではなく、NbCであることが分かっている⁽²⁷⁾。EDS組成マップ像は開口前の粒界にNbが存在するが、開口し環境水に触れたと思われる領域ではNbが消失している状態を示した。同一粒界上のき裂断面を示した図11(b)からは、既に開口

した領域にNbが存在していないことが確認された。以上の分析結果はこの環境でNbCが溶出することを示唆している。腐食生成物は図12のとおりNiを主体とした酸化物であるため、600合金(20% CW)のDH 0cc環境と同じくき裂内の主要な酸化物はNiOであると考えられる。

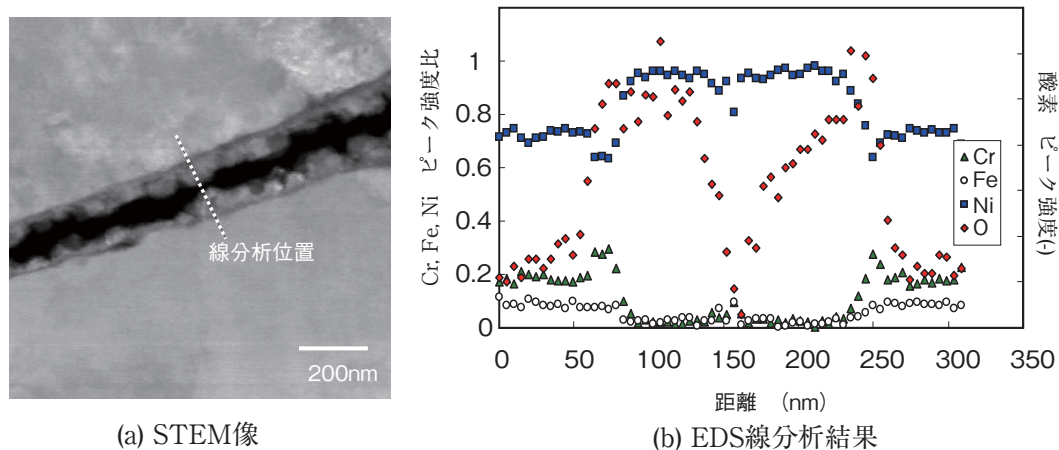


図12 132合金のDH 0cc環境下で生じたき裂の断面EDS分析結果
(DH 0cc + 500ppmB + 2ppmLi, 320℃, 1000h)

(4) 132合金 DH 15cc

132合金DH 15ccのき裂先端TEM像を図13に示す。き裂は粒界を選別的に進展しており、図13(b)のTEM拡大像では明瞭ではないが、図13(c)の二次電子像のコントラストにより開口部より先でも酸化領域が存在することが分かる。この特徴は、昨年報告した132合金DH 30ccにも認められている。粒界に存在すると思われる炭化物はTEM像でも明瞭に確認できない数nm程度と思われ、その溶出有無を明確にすることはできなかった。

図14はき裂断面のEDSによる線分析結果で、き裂内の酸化物が生成する領域ではNi濃度が低下し、代わりにCr濃度が上昇していることが分かる。

(5) 600合金 DH 30cc

冷間加工していない600合金はSCC感受性が低

く、断面サンプルで粒界に進展したき裂を確認することは困難であった。図15にき裂先端部の拡大観察結果を示すが、き裂先端は粒界に位置しておらず粒内を進展しているため、SCC試験前に導入した疲労予き裂の先端と考えられる。

(6) 690合金 (20% CW) DH 30cc

開放破面でき裂進展が認められなかった690合金(20% CW) DH 30cc環境下の試験片は、断面でも粒界き裂の進展は確認されなかった。図16に示したき裂は粒内を進展した疲労予き裂の先端であり、試験前に大気中で導入されたものと考えられる。その疲労予き裂断面についてEDSによる線分析を実施した結果を図17に示す。酸化物中のNi濃度はCrより低く、その酸化物がCrを主体として形成されていることが分かる。観察したき裂は疲労予き裂と考えられるため、他のサンプルに認められた粒界き裂

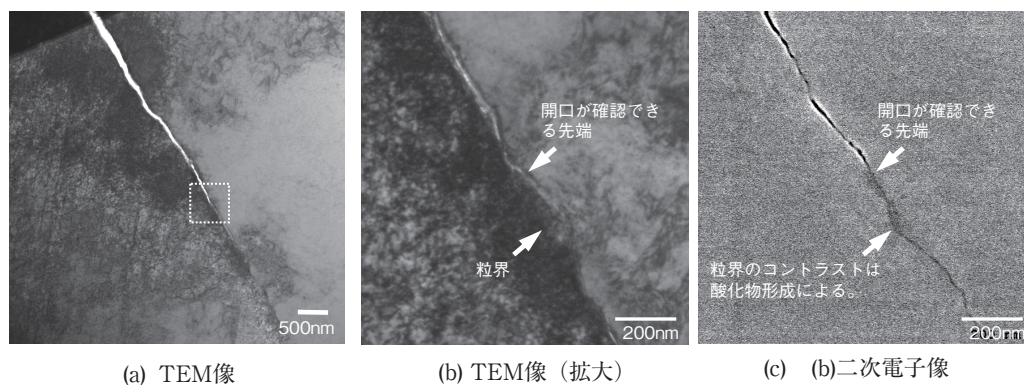


図13 132合金のDH 15cc環境下で生じたき裂先端部のTEM像
(DH 15cc + 500ppmB + 2ppmLi, 320℃, 1000h)

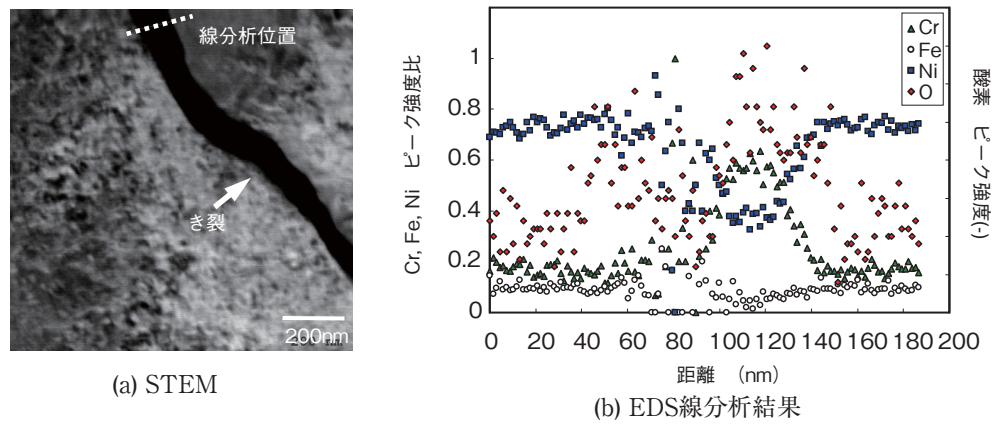


図14 132合金のDH 15cc環境下で生じたき裂の断面EDS分析結果
(DH 15cc + 500ppmB + 2ppmLi, 320°C, 1000h)

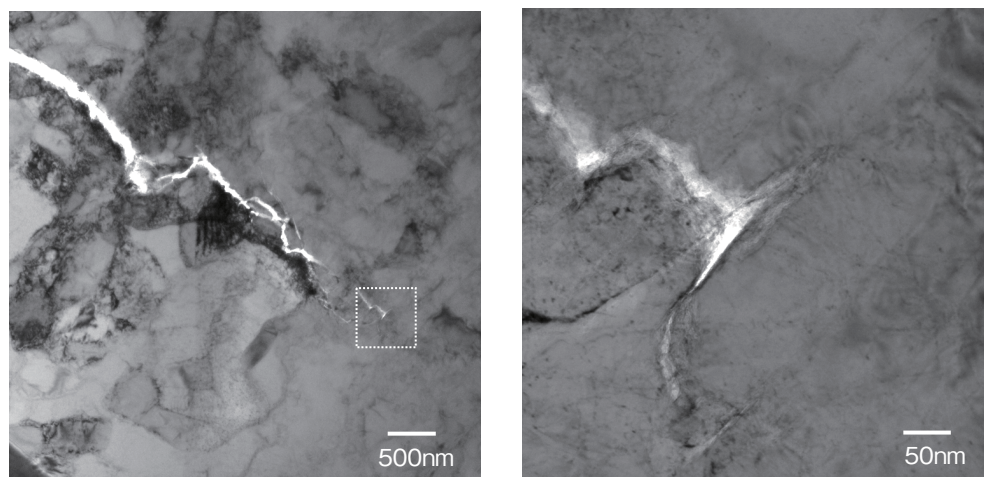


図15 600合金のDH 30cc環境下で生じたき裂先端部のTEM像
(DH 30cc + 500ppmB + 2ppmLi, 320°C, 1000h + DH30cc,)

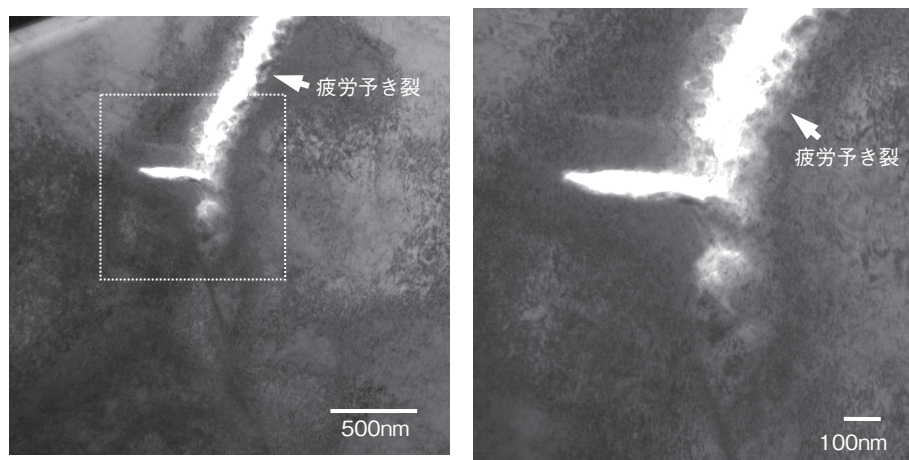


図16 690合金(20% CW)のDH 30cc試験片断面TEM像
(DH 30cc + 500ppmB + 2ppmLi, 320°C, 1000h)

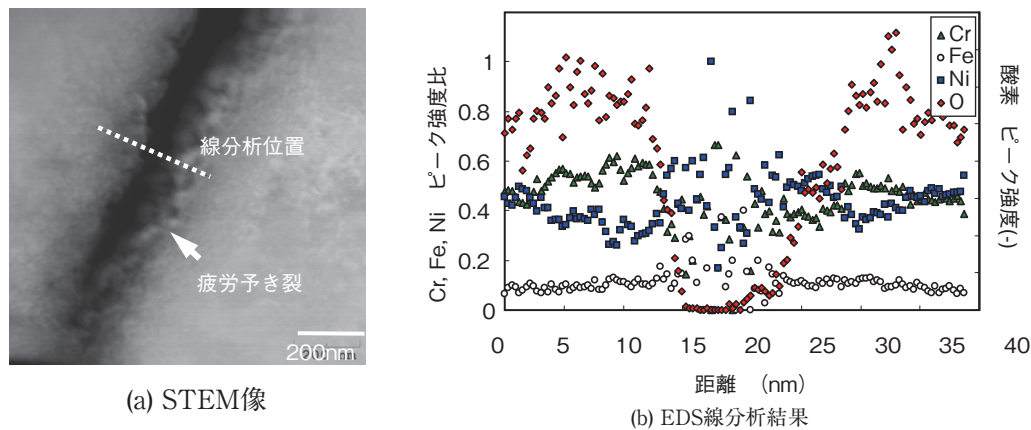


図17 690合金のDH 30cc 予き裂断面 EDS 分析結果
(DH 30cc + 500ppmB + 2ppmLi, 320°C, 1000h)

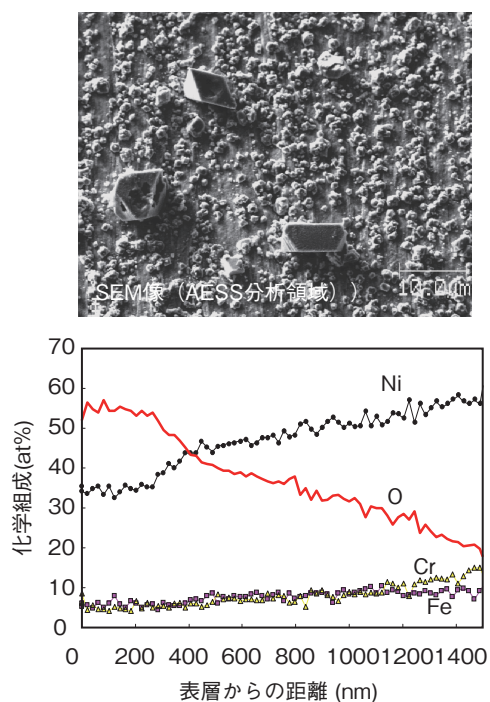


図18 AESによる深さ方向分析例
(600合金 (20% CW), DH 30cc + 500ppmB + 2ppmLi, 320°C, 1000h)

と直接的な比較はできないが、690合金ではCr濃度が高い安定な皮膜がき裂内に形成される可能性が示唆される。

3.3 表面皮膜の分析

600合金 (20% CW) のDH 0cc 環境下でき裂進展試験を実施した試験片表面のSEM像と、AESによる深さ方向の組成分析結果を図18に示す。試験片表

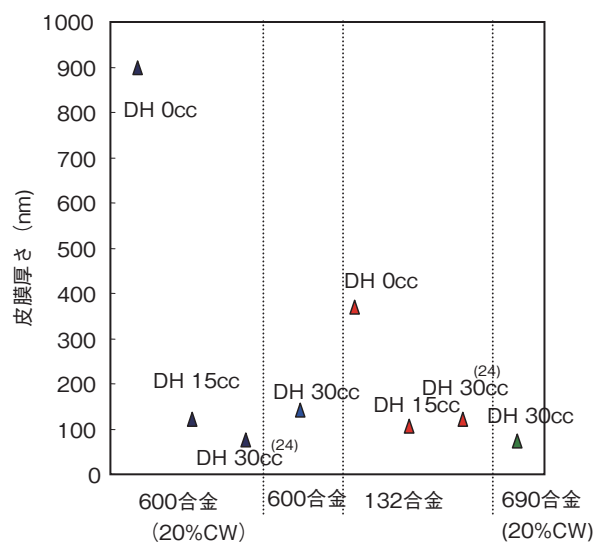


図19 AESによる表面皮膜厚さ評価結果
(500ppmB + 2ppmLi, 320°C, 1000h)

面には粒状の腐食生成物が多数認められる。AESによる深さ方向分析では表層にNiリッチな酸化物が形成していることが分かる。同種分析をき裂進展試験に供したすべての試験片について行い、酸素濃度が表層から半分まで減少した距離を皮膜平均厚さと定義したものを図19に示す。図には昨年報告したDH 30ccのデータも記載した。分析結果は、DH 0cc環境下で600合金 (20% CW)、132合金とも皮膜が厚く成長することを示した。一方で、DH 15cc以上の皮膜はいずれも100nm前後と非常に薄く、顕著な差は認められなかった。690合金の皮膜は72nmとして、他の合金より僅かに薄いと評価された。

表面皮膜の結晶構造を明らかにするために実施した薄膜X線回折法による皮膜分析結果を図20に示

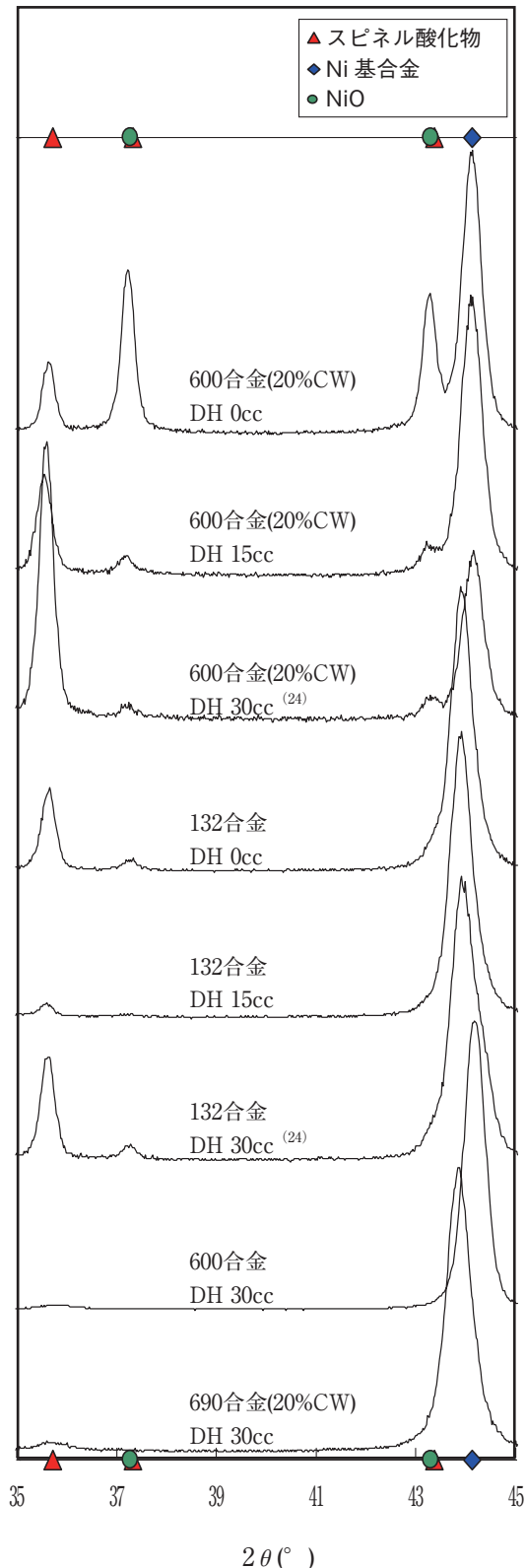


図 20 薄膜 X 線回折法による表面皮膜の構造解析結果
(500ppmB + 2ppmLi, 320℃, 1000h)

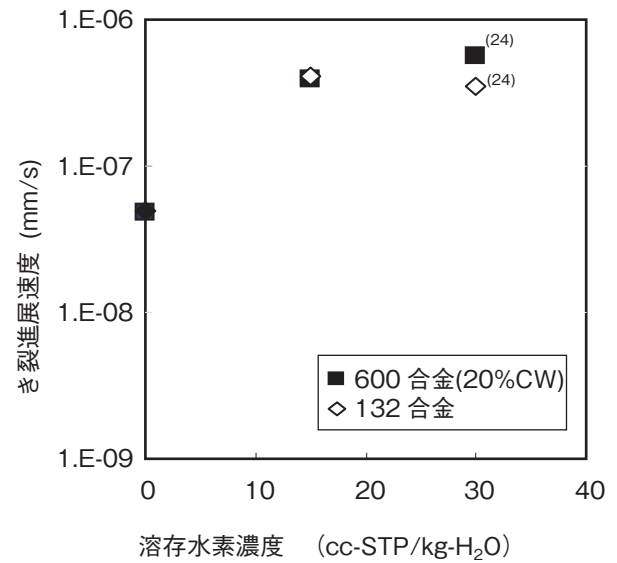


図 21 き裂進展速度におよぼす溶存水素の影響
(500ppmB + 2ppmLi, 320℃, 1000h)

す。600 合金 (20% CW) の DH 0cc 環境下で生成した皮膜からは、スピネル構造の酸化物と NiO および Ni 基合金のピークが検出された。ここで、スピネル構造の酸化物として称しているものは NiFe_2O_4 、 NiCr_2O_4 、 FeCr_2O_4 、 Fe_3O_4 および、それらの構成金属元素が非化学量論的に混在した酸化物である。600 合金 (20% CW) の DH 15cc 環境下で生成した表面皮膜には NiO のピークは認められず、酸化物からの回折線はスピネル構造のみであった。表面皮膜がスピネル構造のみで構成される特徴は昨年取得した DH 30cc のデータと同じ結果であり、DH 15cc と DH 30cc でその皮膜構造が変化していないと考えられる。132 合金の皮膜については、DH 0cc と DH 15cc の結果に大きな差は確認されず、スピネル構造の酸化物を主体に構成していた。ただし、DH 0cc の皮膜では僅かではあるが、600 合金の DH 0cc 環境下と同様に NiO のピークが認められており、環境が腐食生成物の構造に影響していたと考えられる。冷間加工を加えていない 600 合金の分析結果では、スピネル構造の酸化物と母材のピークが検出された。この特徴は冷間加工を加えたものと同様である。690 合金の表面皮膜は薄いために酸化物の回折線強度が低く、僅かに確認されたピークはスピネル構造によるものであった。母材からの回折線も合金種ごとに僅かに回折角がシフトしており、600 合金、132 合金、690 合金でその差が確認された。

4. 考察

4.1 溶存水素濃度と腐食の関係

600 合金 (20% CW) と 132 合金について溶存水素濃度がき裂進展速度に及ぼす影響を検討した結果、DH 0cc の環境でき裂進展が抑制されることが明らかとなった。昨年報告した DH 30cc のデータ⁽²⁴⁾も合わせて溶存水素濃度とき裂進展速度の関係を比較したものを図 21 に示す。き裂進展の抑制効果は 1 桁程度と評価され、この傾向は 600 合金 (20% CW) と 132 合金で同程度であった。一方、DH 15cc と DH 30cc については、溶存水素濃度が半分になっているにもかかわらず、そのき裂進展速度に差は認められなかった。

ニッケル基合金と溶存水素の関係については多くの検討が行われており、Ni/NiO の境界水素濃度付近に PWSCC 感受性のピークを示すことが報告されているが、この Ni/NiO の境界水素濃度についても議論の余地が残されている。Morton らは高温水中における Ni/NiO の平衡電位を実験的に調べ、従来用いられていた熱力学計算による Ni/NiO の境界よりも低溶存水素側に真の境界があることを指摘している⁽²⁸⁾。具体的には、熱力学計算コード (HSC-Chemistry⁽²⁹⁾) により計算した場合、320℃ の温度条件では DH 23cc が Ni/NiO の境界水素濃度と評価されるが、Morton の実験結果では DH 5-10cc となっている。本研究の条件では、DH 0, 15cc が従来からの熱力学計算による NiO 安定域であることに対して、Morton らの実験結果では 15cc は Ni 安定域に入る。本研究で DH 15cc と DH 30cc の間でき裂進展速度および皮膜構造に差が認められなかったことは、両環境が Ni 安定域であることを示唆しており、Morton らが報告した Ni/NiO 平衡電位を支持する結果である。つまり、DH 0cc から 15cc の間に Ni/NiO 平衡電位が存在し、その溶存水素濃度域に PWSCC 感受性ピークがあると推察される。なお、著者の一人は 320℃ で hump-SSRT を行い、PWSCC 感受性のピークは DH 11cc 近傍であることを報告している⁽²³⁾。

ここで、DH 0cc 環境下でき裂進展が抑制された原因について考察する。DH 0cc の分析結果は、き裂の内外に NiO が形成していることと、き裂開口部から先へは粒界酸化が生じていないことを明らかにした。この 2 つの事象は溶存水素を含まない環境下

であることが影響したと考えられる。前述のとおり DH 0cc の環境は、熱力学的に NiO が安定に生成できる環境であり、NiO の生成は電気化学的に矛盾無く説明される。次に、粒界酸化が生じていないことは、NiO の生成により酸素の内方拡散が阻害されたことが原因と考えられる。酸素が金属中に侵入し酸化物を形成する事象は内部酸化と呼ばれており、貴な材料中を酸素原子が内方拡散し、酸素との親和力が大きな材料と酸化物を形成する事象として知られている。DH 0cc の環境では酸素が基材である Ni と結合するため、酸素の内方拡散が困難となり、いわゆる内部酸化が抑制され、粒界酸化が生じなかったと考えられる。つまり、DH 0cc でき裂進展が抑制された原因の 1 つに、粒界酸化挙動が抑制されたことが考えられる。

一方、DH 15cc, 30cc の環境では基材は熱力学的に Ni として安定となるため、基材が酸素を固定する能力は DH 0cc と比べて劣る。また、600 合金には Ni より酸化されやすい Fe と Cr が含まれるため、これらは潜在的に選択酸化を受ける可能性がある。以上の条件が整っていることから、DH 15cc と 30cc 環境下で粒界酸化が生じたことは理論的に矛盾しないといえる。なお、酸化が粒界を選択的に進行したことは、粒界拡散が生じる粒界部が最も拡散パスとして有利であることが影響したと考えられる。き裂内に生成していた酸化物は Cr が濃化していたことから、NiO ではなく NiCr_2O_4 もしくは FeCr_2O_4 であると思われる。この分析結果は、材料表面だけではなくき裂内についても NiO が安定な電位ではなく、Fe, Cr が選択酸化される環境であったことを示している。

腐食量という観点では、DH 0cc の皮膜が最も厚く成長していたが、この環境では前述した理由により SCC が抑制されていたと考えられる。そのため、PWSCC の機構は単に腐食量で整理することは困難で、腐食の質についての議論を行う必要がある。なお、粒界酸化が認められなかった DH 0cc でさえ粒界割れを生じていることから、粒界酸化は強力な影響因子であっても単独で SCC 挙動を説明することは困難である。

4.2 き裂進展速度と材料の関係

PWSCC は冷間加工による硬度または降伏応力の増加と相関があることが報告されている^{(30)~(33)}。図

22 はき裂進展速度とビッカース硬さの関係を示し、600 合金の進展速度が硬さと共に増加していることが分かる。この傾向は、異なる材質、環境の SCC でも報告されているため、冷間加工による影響は環境が異なる場合にも共通した影響因子として働く力学的要因である可能性がある^{(34) (35)}。Andresen や Shoji らは、早くからその力学的な効果について着目し、Gao らによって定式化された歪みとき裂先端の関係式をもとに検討を行い、冷間加工の効果はき裂先端での歪み速度への影響であると考察している^{(36) ~ (38)}。

しかしながら、600 合金 (20% CW) と 132 合金については、き裂進展速度が同程度であるにもかかわらず、その硬さは 132 合金の方が低いことが明らかとなった。また、690 合金 (20% CW) の硬さは 132 合金と 600 合金 (20% CW) の中間に位置するが、SCC 感受性は低いことが確認された。これらは、132 合金が硬さ以外の要因により加速され、690 合金は抑制されていることを示している。材料間の大きな違いとしては、粒界表面の数十パーセントを占める炭化物が異なることが挙げられる。本研究結果では、600 合金の主要な炭化物である Cr_7C_3 が、DH 0, 15, 30cc のいずれの環境下でも溶出していないことが確認された。その一方で、132 合金の DH 0cc 環境下では主要な炭化物である NbC の溶出を示唆するデータが得られた。132 合金の炭化物は粒界毎にサイズが異なり、DH 15, 30cc では炭化物の溶出の有無を評価することが困難であったが、粒界炭化物の溶出挙動が 132 合金の SCC 加速要因の一

つである可能性が示唆される。

690 合金の抑制効果については、炭化物が整合析出することによる粒界結合力の増加と、母材中の Cr 濃度が 600 合金よりも高いことによる耐食性の増加が考えられる。PWR1 次系模擬環境下における 690 合金の耐食性が 600 合金より優れていることは Combrade らも指摘しており⁽³⁹⁾、本研究結果と整合している。ただし、690 合金では PWSCC によるき裂が確認されなかったため、き裂内の腐食状況の差異を検討することはできなかった。

5. まとめ

加圧水型軽水炉の 1 次系模擬環境 (500ppm B, 2ppm Li, 30cc-STP/kg- H_2O DH₂, 320°C) および溶存水素濃度変化条件下 (0cc-STP/kg- H_2O DH₂, 15cc-STP/kg- H_2O DH₂) で 600 合金, 600 合金 (20% CW), 132 合金, 690 合金 (20% CW) のき裂進展試験を行い、腐食の役割を中心に SCC 機構について検討した。

(1) 溶存水素の影響

600 合金 (20% CW) と 132 合金について溶存水素濃度の影響を調べた結果、DH 0cc の環境ではき裂進展が抑制され、DH 15cc と DH 30cc の間では差が認められなかった。DH 15, 30cc でのき裂は開口部から先への粒界酸化が存在し、DH 0cc では認められなかったことから、粒界での腐食挙動の差が感受性に影響を及ぼしたと推察される。

(2) 材料間の差異

PWSCC は硬度と共に進展速度が増加することが報告されているが、132 合金は硬度以外にも加速要因を持ち、690 合金は抑制要因を持つことが確認された。NbC が DH 0cc の環境下で溶出することを示唆するデータが得られたため、132 合金の加速要因の一つは、粒界炭化物の溶出挙動である可能性がある。690 合金については、粒界炭化物の整合析出と高耐食性が抑制要因であると考えられる。

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 19 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

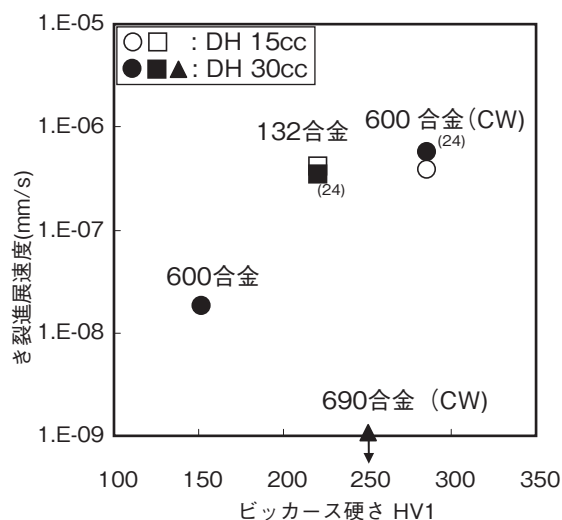


図 22 き裂進展速度と硬さの関係
(500ppmB + 2ppmLi, 320°C, 1000h)

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関電プラント(株)の村上公治し、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) W. Bamford and J. Hall, "A Review of Alloy 600 Cracking in Operating Nuclear Plants Including Alloy 82 and 182 Weld Behavior," *Proc. of ICONE12, 12th Int. Conf. on Nuclear Engineering*, April 25-29, Arlington, Virginia USA, (2004).
- (2) S. Thomas, "PWSCC of Bottom Mounted Instrument Nozzles at South Texas Project," *Proc. of ICONE12, 12th Int. Conf. on Nuclear Engineering*, April 25-29, Arlington, Virginia USA, (2004).
- (3) O. K. Chopra, "Crack Growth Rates of Alloy 600 From the Davis-Besse Reactor CRDM Nozzle #3 in PWR Environment," *Proc. of PVP2005*, July 17-21, Denver, Colorado USA, (2005).
- (4) 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).
- (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, et al., "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*, p.49, (1999).
- (7) G. S. Was, T. M. Angelu 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).
- (8) 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).
- (9) 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 Corrosion Cracking*, New Orleans, (2001).
- (10) 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).
- (11) 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).
- (12) 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).
- (13) 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*, **43** [12], p. 734, (1987).
- (14) N. Totsuka, E. Lunarska, G. Cragnolino and Z. Szklarska-Smialowska, "Effect of Hydrogen on the Intergranular Stress Corrosion Cracking of Alloy 600 in High Temperature Aqueous Environments," *Corrosion*, **43** [8], p. 505, (1987).
- (15) T.M. Angelu, D.J. Paraventi and G.S. Was, "Creep and Intergranular Cracking Behavior of Nickel-Chromium-Iron-Carbon Alloys in 360 C Water," *Corrosion*, **51** [11], p. 837,

- (1995).
- (16) 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*, **31**[8], p.2025, (2000).
 - (17) L.E. Thomas, S. M. Bruemmer, "High-Resolution Characterization of Intergranular Attack and Stress Corrosion Cracking of Alloy 600 in High-Temperature Primary Water," *Corrosion*, **56**[6], p.572, (2000).
 - (18) S. Lozano-Perez and J. M. Titchmarsh, "Observation of the Microstructure of Crack Tips in Inconel 600," *Proc. of Mechanisms of Material Degradation and Non-Destructive Evaluation in Light Water Reactors*, May 27-29, Osaka, Japan, p.149, (2002).
 - (19) 藤井克彦, 中島宣雄, 福谷耕司, 他, "600 合金の応力腐食割れき裂先端部の分析," *INSS JOURNAL*, Vol. **8**, p.143, (2002).
 - (20) T. Terachi, K. Fujii, K. Arioka, "Microstructural Characterization of SCC Crack Tip and Oxide Film for SUS 316 Stainless Steel in Simulated PWR Primary Water at 320°C," *J. Nucl. Sci. Technol.*, **42**[2], p.225, (2005).
 - (21) S.M. Bruemmer, L.E. Thomas, "Mechanistic Insights on IGSCC in LWR Environments from Crack-Tip Characterizations: Comparison of Fe-Base and Ni-Base Alloys," *Proc. of Research for Aging Management of Light Water Reactors and Its Future Trend*, Oct. 22-23, Fukui, Japan, (2007).
 - (22) 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 Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors*, p.307, (1997).
 - (23) 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, NACE, (2002).
 - (24) 寺地巧, 戸塚信夫, 藤井克彦 他, "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-, " *INSS JOURNAL*, Vol. 14, p.239, (2007).
 - (25) K. Tsutsumi, H. Kanasaki, K. Yoshimoto et al., "SCC Growth Rate of Nickel Based Alloy 132 Weld Metal in PWR Primary Water," *Proc. of 11th Int. Symp. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors*, p.1255, (2003).
 - (26) W. J. Mills, "Fracture Surface Morphology of Stress Corrosion Cracks in Nickel-Base Ewlds," *Proc. of 12th Int. Symp. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors*, p.669, (2005).
 - (27) 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).
 - (28) D.S. Morton, S.A. Attanasio and G.A. Young, "Primary Water SCC Understanding and Characterization Through Fundamental Testing in the Vicinity of the Nickel/Nickel Oxide Phase Transition," *Proc. of 10th Int. Symp. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors*, (2001).
 - (29) A. Roine, HSC Chemistry for Windows, v. 4.0, Chemical Reaction and Equilibrium Software (Pori, Finland: Outokompu Research Oy, 1999).
 - (30) 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*, **51**[9], p.689, (1995).
 - (31) W.C. Moshier and C.M. Brown, "Effect of Cold Work and Processing Orientation on Stress Corrosion Cracking Behavior of Alloy 600," *Corrosion*, **56**[3], p.307, (2000).
 - (32) 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," *Corrosion2004*, Paper No. 4678, NACE, (2004).
 - (33) 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*, **62**[1], p.74, (2006).
- (34) T. Shoji, G. Li, J. Kwon, S. Matsushima et al., “Quantification of Yield Strength Effects on IGSCC of Austenitic Stainless Steels in High Temperature Water,” *Proc. 11th Int. Conf. Environmental Degradation of Materials in Nuclear Systems*, Stevenson, Aug. 10-14, p.834, (2003).
- (35) M. L. Castano Marin, M. S. Garcia Redondo, G. D. Velasco et al., “Crack Growth Rate of Hardened Austenitic Stainless Steels in BWR and PWR Environments,” *Proc. 11th Int. Conf. Environmental Degradation of Materials in Nuclear Systems*, Stevenson, Aug. 10-14, p.845, (2003).
- (36) Y.C. Gao, K.C. Hwang, “Elastic-Plastic Fields in Steady Crack Growth in a Strain-Hardening Material,” *Proc. 5th Int. Conf. on Fracture*, Cannes, France, Vol. 2, p.669, (1981).
- (37) L.M. Young, P. L. Andresen, T. M. Angelu, “Crack tip strain rate: Estimates based on continuum theory and experimental measurement,” *Corrosion2001*, Paper No.1131, NACE, (2001).
- (38) T. Shoji, T. Yamamoto, K. Watanabe et al., “3D-FEM Simulation of EAC Crack Growth Based on the Deformation/Oxidation Mechanism,” *Proc. 11th Int. Conf. Environmental Degradation of Materials in Nuclear Systems*, Stevenson, Aug. 10-14, p.855, (2003).
- (39) P. Combrade, P.M. Scott, M. Foucault et al., “Oxidation of Ni Base Alloys in PWR Water: Oxide Layers and Associated Damage to the Base Metal,” *Proc. 12th Int. Conf. Environmental Degradation of Materials in Nuclear Systems*, Stevenson, Aug. 10-14, p.883 (2005).