X 750 合金の高温水中粒界応力腐食割れに及ぼす 水素の影響

米澤利夫*, 山口洋一郎*, 飯島嘉明**

* 三菱重工業株式会社 技術本部 高砂研究所

** 東北大学 大学院工学研究科

The Effect of Hydrogen on Intergranular Stress Corrosion Cracking of Alloy X750 in High Temperature Pure Water

Toshio Yonezawa*, Youichirou Yamaguchi* and Yoshiaki Iijima**

* Takasago R&D Center, Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.

** Tohoku University

In order to clarify the mechanisms of intergranular stress corrosion cracking of Alloy X750 in high temperature water, the authors have studied the relationship between the distribution of hydrogen and the microstructure of grain boundary precipitates by using electron micro autoradiographic technique. Two types of Alloy X750 with different heat treatment history were prepared. The one is sensitive to the stress corrosion cracking in high temperature water, which has incoherent precipitates other than $M_{23}C_6$ discretely exist at the grain boundaries. The other has excellent resistance to the stress corrosion cracking and has coherent $M_{23}C_6$ precipitates which semi-continuously exist at the grain boundaries. Tritium and hydrogen were charged into these specimens at room temperature by cathodic charging method. After the charging, specimens attached by the sensitive film (monolayer of fine silver bromide particles film) were kept in a dark box for about 10 day. The distribution of silver particles on the specimen was observed by electron probe microanalyzer and transmission electron microscope. For the specimens which are sensitive to the stress corrosion cracking resistance, the silver particles existed on the grain boundaries, however, for the specimens which have excellent resistance to the stress corrosion cracking, the silver particles were not found at the grain boundaries. From this evidence, it seems that hydrogen trapping behavior at the grain boundaries affects the stress corrosion cracking resistance.

Key words : Primary Water Stress Corrosion Cracking (PWSCC), alloy X750, Intergranular Stress Corrosion Cracking (IGSCC), electron micro autoradiography, tritium

1. 緒 言

X 750 合金は優れた耐食性、耐リラクセーション性、スプリング特性¹⁾を有した耐熱材料として開発された析出強化型ニッケル合金である。この材料の特性を生かして、原子力プラントではスプリングや支持ピンのような、締結材料として用いられている。しかしながら、熱処理条件が適切でないと X 750 合金は、高温純水中高応力下で粒界応力腐食割れ (IGSCC) を生じることがある。著者らの先行研究の結果^{2)~4)}から、溶存酸素をほとんど含まない高温純水中での X 750 合金の IGSCC は鋭敏化したオーステナイト系ステンレス鋼の IGSCC とは挙動が大きく異なっており、この X750 合金の IGSCC 機構は、粒界クロム欠乏層生成によるものではないと考えられる。すなわち、粒界析出物が母相と非整合析出した X 750 合金は、IGSCC に対して敏感であり、一方、粒界に母相と整合した $M_{23}C_6$ が半連続状に析出した X 750 合金は優れた耐 IGSCC 性を示すことが分かっている。そこで、本研究では、この X750 合金の PWR 1 次系水中での耐 IGSCC 性には水素が大きく寄

与していると考え、IGSCC を生じた近傍での水素濃度分析を行うと共に、電顕オートラジオグラフィ法を用いて、水素のトラップサイトを観察し、X 750 合金の耐 IGSCC 性に及ぼす水素の影響を明らかにすることにした。

2. 試 験 方 法

2.1 供 試 材

本研究では母材と整合した $M_{23}C_6$ が半連続状に析出する条件と、母材と非整合な $M_{23}C_6$ 以外の析出物が不連続に析出する条件の異なる熱処理を施した 2 種類の X 750 合金を用いた。ここでは、前者を整合材、後者を非整合材と称する。これら材料の熱処理条件、化学成分等を Table 1 に、機械的性質を Table 2 に示す。また、透過型電子顕微鏡 (TEM) で粒界析出物を観察した結果を Fig. 1 に示す。

2.2 SSRT 試験

これら 2 種の材料の耐 IGSCC 性に及ぼす高温純水中水素濃度の影響を把握するために、水素添加量を変えた (0, 20, 40 ccH₂/kg STP・H₂O at 360°C) 360°C PWR (Pressurized Water Reactors) 1 次系模擬水質中で SSRT (Slow Strain Rate Tests) 試験を行った。SSRT 試験の引張歪速度は、約 4×10^{-7} /s とした。試験

* 〒 676-8686 高砂市荒井町新浜 2-1-1 (2-1-1, Shinhami, Arai-cho, Takasago, 676-8686 Japan)

** 〒 980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 02 (02, Aoba Aza Aramaki, Aobaku, Sendai, 980-8579 Japan)

Table 1 Test materials.

Material	Heat Treatment	Grain Boundary Precipitates	Chemical Compositions (%)						
			C	Ni	Cr	Fe	Ti	Al	Nb
Coherent X750	1080 °C × 1h WC + 715 °C × 16h AC	Semi-Continuous Coherent $M_{23}C_6$ Carbides with Matrix	0.04	73.20	15.33	6.66	2.59	0.62	1.02
Incoherent X750	982 °C × 1h AC + 719 °C × 16h AC	Discrete Incoherent Chromium Carbides	0.05	72.39	15.31	7.40	2.42	0.71	1.20

Table 2 Mechanical properties of test materials.

Type	0.2%Proof Stress at 360 °C	Ultimate Tensile Strength at 360 °C	Elongation at 360 °C	Hardness HV(10)
Coherent X750	71.3kgf/mm ²	105.0kgf/mm ²	39.0%	329
Incoherent X750	71.1kgf/mm ²	112.4kgf/mm ²	29.3%	335

Fig. 1 Morphology and coherency of grain boundary precipitates in coherent and incoherent Alloy X750.

水質を Table 3 に、試験片形状を Fig. 2 にそれぞれ示す。

2.3 水素分析

供試材の耐 IGSCC 性と水素吸収量との関係を把握するために、各供試材の熱処理のままの試料、30 cm³/kg · STP · H₂O の水素を添加した 360°C PWR 1 次系模擬水に応力無負荷で 500 時間浸漬した板状試料、および同環

境中で上記の SSRT 試験を行った試験片の水素分析を行った。それぞれの試料の大きさは、約 5 × 5 × 1 mm である。

SSRT 試験後の水素分析試験片は、破断部近傍ならびに破断部から離れた領域計 5 か所から採取した。水素分析には LECO 社の水素分析装置を用いた。本装置により試料を約 2,000°C まで加熱し、試料から放出したガス中から水素のみをカラムにより分離して、そのガスの

熱伝導度を測定することで水素濃度を求めた。

2.4 電頭オートラジオグラフィ観察

著者らは最小ビーム径 1 μm の酸素およびセシウムのイオン銃を有する 2 次イオン質量分析装置を用いて、水素濃度分布観察を試みたが、観察分解能が不十分であり満足する成果が得られなかった。そこで、高分解能で水素分布観察が可能と考えられるトリチウム電頭オートラジオグラフィ法^{5),6)}を本研究に適用することにした。この方法は水素の同位体であるトリチウム（最大エネルギー：18 keV、半減期：12.35 年）を陰極電解チャージで試料中に導入し、それが放出する β 線で試料上に密着させた原子核写真乳剤（臭化銀）を反応させる。反応した臭化銀は現像処理することによって銀粒子に変わり、それと金属組織とを対応させて観察することが可能になる。観察装置として、TEM や SEM を用いることができること、金属中での β 線の透過深さは数 μm でありわずかの領域しか反応させないこと、約 0.06 μm の微細な臭化銀粒子が市販されていることが高分解能観察を可能とさせている。本研究では、3 mCi のトリチウムを 0.5 NH_4SO_4 水溶液中に混ぜて、陰極電解チャージにより材料中に吸収させた。チャージは 20 mA/cm^2 の電流密度で、室温で 2 時間行った。SEM 試料についてはチャージ前に研磨と王水によるエッチングを、TEM 試料についてはツイングジェット法による電解研磨をチャージ前に行った。トリチウムチャージ後、室温で 3 日間室温で保持し、拡散性の水素を試料から放出させた。

乳剤を密着させた試験片は、露出のために約 10 日間光が入らない暗箱の中で保持した。

3. 結 果

3.1 SSRT 試験

SSRT 試験後のすべての試験片について、SEM により破面観察を行い、コンピュータによる画像解析で粒界破面率を求めた。この結果、整合材では全く IGSCC は認められなかったが、非整合材では、高温水中への水素の添加量にかかわらず、同程度の IGSCC 破面率が認められた。クラックの成長速度を以下の式で求めると、PWR 一次模擬水中でのクラックの成長速度と高温水中への水素添加量とは関係がないことが分かった。

$$R = T/2 \times D \times 1/t$$

ここで、 R ：クラック成長速度 (mm/s)、 T ：試験片厚さ (mm)、 D ：粒界破面率 (%)、 t ：破損時間 (s)。

SSRT 試験の結果を Fig. 3 に、荷重-時間曲線の一例を Fig. 4 に示す。

Table 3 Water chemistry of slow strain rate tensile test in high temperature water.

PH at 25 °C	6.0~8.0
Conductivity	5~30 $\mu\text{S}/\text{cm}$
H_3BO_3 as B	400~600 ppm
LiOH as Li	0.2~2.2 ppm
Cl^-	<0.05 ppm
F^-	<0.05 ppm
Dissolved Oxygen	<0.005 ppm
Dissolved Hydrogen	0, 20, 40 $\text{cm}^3/\text{kg}^{-1}\text{STP}$
Temperature	360 °C

Fig. 2 Specimens for SSRT.

Fig. 3 Effect of dissolved hydrogen on stress corrosion cracking characteristics by SSRT at 360°C in simulated PWR primary water.

Fig. 4 Examples of load-time curve.

3.2 水素分析

SSRT 試験後の試験片を切断し、水素分析を行った結果を Fig. 5 に示す。この結果、非整合材では IGSCC

破断部近傍の水素濃度がその他の領域の濃度より高いことが分かった。この傾向は整合材よりも非整合材の場合に明確に認められた。

熱処理後の材料とそれを PWR 1 次系模擬水質中に浸漬した材料の水素分析を行った結果を、Fig. 6 に示す。整合析出材と非整合析出材の浸漬前の水素濃度は、それぞれ 1 ppm と 3 ppm であり、浸漬後においても水素濃度はほとんど同じであった。

3.3 電頭オートラジオグラフィ観察

電子線マイクロアナライザー (EPMA) により、電頭オートラジオグラフィ観察を行った結果を Fig. 7 に示す。観察されたほとんどの粒子は、特性 X 線分析の結果からトリチウムのトラップを

Fractured Surface of Incoherent X750

Fractured Surface of Coherent X750

Fig. 5 Hydrogen content and fractography in specimens after SSRT at 360°C in simulated PWR primary water.

Fig. 6 Hydrogen content in the received sample after heat treatment and the sample immersed in the simulated PWR primary water containing 30 cc/kg STP H_2O dissolved hydrogen at 360°C.

示す銀粒子であった。非整合材の場合には、ほとんどの銀粒子は粒界に認められ、整合材の場合には強エッチングにより粒界が分かるようにして観察したが、粒界には銀粒子は認められなかった。整合材と非整合材の粒界析出物は、電子線回折の結果から、 $M_{23}C_6$ 、 M_7C_3 もしくは Cr_3C_2 として同定されているので、銀粒子の下に析出物が存在するかどうかを確認するために、いくつかの銀粒子検出位置でクロムとカーボンの EPMA 分析を行ったが、クロムと銀とが同時に検出できる場所は少なかった。析出物が銀粒子よりも小さく、析出物の存在を明確にさせることができなかったためと考えられる。そ

こで、トリチウムのトラップサイトを明らかにするために、TEM による電顕オートラジオグラフィを実施した。非整合材の TEM マイクロオートラジオグラフィ観察結果を Fig. 8 に示す。非整合材の場合には、大きな銀粒子 (Location ②) がクロムを多く含む析出物 (Location ①) の周りに認められ、粒内に小さな銀粒子が認められた。整合材の場合には、粒内に小さな銀粒子は認められたが、ほとんど粒界には認められなかった。

4. 考 察

高温純水中での 600 合金もしくは X 750 合金の IGSCC に対して溶存水素濃度が影響を及ぼすことが報告されている⁷⁻¹⁰⁾。しかしながら、本研究の結果では、PWR 1 次系模擬水質中の添加水素量を 0~40 cc/kg STP H_2O と変化させても、X 750 合金の耐 IGSCC 性にほとんど影響を及ぼさないことが示された。IGSCC は溶存水素濃度に関係なく、非整合材はいずれの溶存水素濃度下でも生じ、整合材ではいずれの溶存水素濃度下でも生じなかったことから、溶存水素濃度よりも、粒界析出物の整合性の方が耐 IGSCC 性に影響を与えることが分かった。このことから、SSRT 試験片に吸収された水素は高温純水中の溶存水素ではなく、主として試験片のアノード反応に伴って生じるカソード反応により生成した水素が試験材中に取り込まれたものと考えられる。もし溶存水素がニッケル基合金の耐 IGSCC 性に影響するとすれば、Rebak らが報告¹¹⁾しているように、NiO の生成に高温純水中の溶存水素濃度が影響している可能性もあり得るが、今回の試験結果からはその可能性は考えにくい。

戸塚らは 600 合金の SSRT 試験を行い、その後実施した水素分析において IGSCC 破断部近傍でそれ以外の領域よりも高濃度の水素を検出している¹²⁾。本研究の結

a) Coherent X750

b) Incoherent X750

Fig. 7 SEM micro-autoradiography in incoherent and coherent X750

Fig. 8 TEM micro-autoradiograph in incoherent X750.

果も、この報告とほぼ同じ結果となった。このことから、破断部近傍では皮膜の破壊が多く生じ、その結果として多くの水素吸収を生じた可能性が推定される。一方、応力が付与されていない板材の場合には水素量の増加が認められなかったのは、皮膜が安定しておりアノード反応が抑制され、その結果としてカソード反応も抑制されたためと考えられる。

室温における 1 atm の水素分圧では、ニッケル中に固溶する水素濃度は、0.852 ppm である。しかしながら、SSRT 試験片に含まれていた水素濃度は計算される濃度より高い値であった。このことは、粒界、析出物、転位などが水素のトラップサイトになっているため^{13)~16)}と考えられる。例えば、粒界が水素をトラップすることについては、坂本と三浦はニッケル中の水素の拡散係数は、わずかであるが、結晶粒の大きさとともに増大し、逆に溶解量は減少することから、粒界が水素のトラップとして作用していると報告¹⁷⁾している。整合材と非整合材とは溶体化温度が異なるため、整合材の結晶粒度は約 150 μm で、非整合材のそれは約 25 μm と異なっている。この粒径の違いにより非整合材が整合材よりも高い水素濃度を示した可能性が考えられる。しかし、SSRT 試験片の破断部の大きな水素濃度の違いは結晶粒度の違いでは説明できず、転位・粒界析出物が影響したと考えられる。ただし、転位が水素をトラップするエネルギーは、SSRT 試験において、低い歪みレベルで粒界破損した非整合材よりも、高い歪みレベルで延性破壊した整合材の水素濃度が低いことから、粒界析出物ほどには大きくないと考えられる。なお、著者らは X 750 合金の結晶粒度と IGSCC との関係を調査している²⁾が、直接的には相関性のないことを確認している。

斉藤らは、Al-Mg-Si 合金の基質中の圧縮弾性歪みを生じさせる G. P. ゾーンは、水素のトラップサイトとし

てでなく、リペラーとなることを電顕オートラジオグラフィ法で確認¹⁴⁾した。このことは、水素のトラップ力は、微小領域の応力に影響されることを示している。従って、これと同じように粒界上の M_{23}C_6 析出物はその周囲に圧縮歪みを形成させている可能性が考えられる。ただし、オーステナイト系ステンレス鋼の場合には、粒界上の M_{23}C_6 は水素のトラップサイトになることが報告¹⁶⁾されており今回の結果とは一致していない。X 750 合金は SUS 316 のようなオーステナイト系ステンレス鋼と異なり、粒内に微細な γ' が多数析出しているので、粒界近傍の微小領域の応力分布が異なることが影響しているかもしれない。

考察の要約として、高温純水中での X 750 合金の IGSCC のモデルを模式的に Fig. 9 に示した。母材と整合析出した半連続状の M_{23}C_6 炭化物は水素をトラップする強いエネルギーを有していない。このことは、Fig.

Fig. 9 Model of IGSCC of Alloy X750 in high temperature water.

5とFig.7(a)の結果で示される。一方、母材に非整合な不連続状の析出物は、水素をトラップする強いエネルギーを有している。析出物と母材の界面は、他のサイトよりもより強く水素をトラップする。このことは、Fig.7(b)とFig.8の結果に示される。粒界析出物を除くと、母材中の転位もトラップサイトになるが、粒界析出物に比較するとそのエネルギーよりは小さい。これらの結果から、整合材は良い耐IGSCC性を有し、非整合材は示さないと考えられる。

最後に、この研究では水素のトレーサーとして、トリチウムを用いた。その拡散速度は水素のそのの $1/\sqrt{3}$ 倍である。しかし、チャージ後水素を排出させるために、室温で3日間試料を保持したことから拡散速度の違いは水素のトラップサイトの評価には影響しないと考えられる。

5. 結 論

本研究では、X 750 合金の高温純水中の耐IGSCC性に及ぼす水素の影響を調査した。

- (1) PWR 1次系模擬水質中の添加水素量を0~40 cc/kg STP H_2O と変化させても、X 750 合金の耐IGSCC性にほとんど影響を及ぼさない。
- (2) PWR 1次系模擬水質中で試験を行ったSSRT試験片の破断部近傍はそれ以外と比較して水素濃度が高い結果が得られたが、それは主として水質中に添加した水素ではなく、アノード反応に伴って試験材中に吸収された水素と考えられる。
- (3) PWR 1次系模擬水質中に添加した溶存水素濃度に関係なく、X 750 合金中の粒界に $M_{23}C_6$ 以外が析出した材料（非整合材）はいずれの溶存水素濃度下でもIGSCCを生じ、粒界に $M_{23}C_6$ が半連続状に析出した材料（整合材）は、IGSCCを生じなかったことから、粒界析出物の整合性が耐IGSCC性に大きく影響を与える。
- (4) 電顕オートラジオグラフィ試験の結果から、粒界に半連続状に母材と整合析出する $M_{23}C_6$ は水素をトラップする大きなエネルギーを有していないが、母材と非整合の $M_{23}C_6$ 以外の析出物は、水素をトラップするエネルギーを有している。

これらから、PWR 1次系模擬水質中におけるX 750合金の耐IGSCC性には、アノード反応に伴って材料中に吸収された水素が関与しており、それが粒界析出物にトラップされるかどうか耐IGSCC性を大きく支配していると考えられる。

参 考 文 献

- 1) J. F. Baker : *Metal Progress*, **105**, 72 (1962).
- 2) 米澤利夫, 鬼村吉郎, 坂本成夫, 笹栗信也, 中田英則, 薄田 寛 : 日本金属学会誌, **48**, 238-247 (1984).
- 3) T. Yonezawa, K. Onimura, N. Sakamoto, N. Sasaguri, H. Nakata and H. Susukida : "Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power System-Water Reactors", p.345-367, Publ. by NACE (1983).
- 4) 米澤利夫, 伊東 眸, 志水悦郎 : 日本金属学会報, **23**, 329 (1984).
- 5) C. B. Gilpin, D. H. Paul, S. K. Asunmaa and N. A. Tiner : *Advances in Electron Metallography*, **6**, ASTM STP 396, 7-20 (1966).
- 6) J. P. Laurent and G. Lapasset : *International Journal of Applied Radiation and Isotopes*, **24**, 213-230 (1973).
- 7) N. Totsuka, E. Lunarska, G. Cragolino and Z. Smialowska : *Corrosion*, **43** [8] 505-514 (1987).
- 8) R. S. Pathania and A. R. McIlree : "Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors", p.551-554 (1988).
- 9) R. J. Jacko : EPRI Workshop on "Mechanisms of Primary Water IGSCC" (1987).
- 10) P. Skeldon, P. M. Scott and P. Hurst : *Corrosion*, **48** [7] 553-569 (1992).
- 11) R. B. Rebak and Z. Szklarska-Smialowska : *Corrosion*, **47** [10] 754-757 (1991).
- 12) N. Totsuka, E. Lunarska, G. Cragolino and Z. Szklarska-Smialowska : *Corrosion*, **43** [8] 505-514 (1987).
- 13) T. Asaoka, G. Lapasset, M. Aucocturier and P. Lacombe : *Corrosion*, **34** [2] 39-47 (1978).
- 14) H. Saitoh, Y. Iijima and K. Hirano : The 4th International Conference on Hydrogen and Materials (1988).
- 15) J. P. Laurent : Proc. Int. Conf. on Effect of Hydrogen on Materials Properties and Selection and Structural Design (1974).
- 16) 齊藤秀雄, 宮沢薫一, 石田洋一 : 日本金属学会誌, **55**, 366-375 (1991).
- 17) 坂本芳一, 三浦 晃 : 日本金属学会誌, **42**, 331-337 (1978).

(Manuscript received July 30, 1999;
in final form December 6, 1999)