

氏 名	と 塚 のぶ 夫
授 与 学 位	博 士 (工 学)
学 位 授 与 年 月 日	平 成 10 年 10 月 14 日
学 位 授 与 の 根 拠 法 規	学 位 規 則 第 4 条 第 2 項
最 終 学 歴	昭 和 52 年 3 月 東北大学大学院工学研究科金属材料工学専攻前期課程修了
学 位 論 文 題 目	加 圧 水 型 原 子 炉 一 次 冷 却 水 中 で の ニ ッ ケ ル 基 合 金 の 応 力 腐 食 割 れ に 関 す る 研 究
論 文 審 査 委 員	主 査 東 北 大 学 教 授 橋 本 功 二 東 北 大 学 教 授 杉 本 克 久 東 北 大 学 教 授 庄 子 哲 雄

論 文 内 容 要 旨

第 1 章 緒 論

軽水炉発電においては、水と原子炉を構成する金属材料の反応による種々の腐食損傷事例が、信頼性、経済性に大きな影響を与えるものであることが広く確認されている。

また既存の原子力発電所の高経年化に伴い、最も懸念される問題も腐食問題、とりわけ、応力腐食割れであろうと言われている。

本研究は、以上の様な背景から、加圧水型原子炉で発生する未解明の腐食損傷事例のうち、原子炉 1 次冷却水中で発生するニッケル基合金の応力腐食割れの基本メカニズムの解明を目的としたものである。

本応力腐食割れは、1970年代中頃から、蒸気発生器の伝熱管で発見され問題となっていたが、実験室的再現が難しく、350℃以上の高温でかつ数千時間以上の長時間の試験時間を必要としていたため、電気化学的測定が困難で基本メカニズムの解明が遅れていた。

本研究では、試験片の形状、歪速度、予備冷間加工の有無等の条件を変化させた低歪速度引張り試験 (SSRT) を行い、従来法の1/2以下の時間で応力腐食割れを再現出来る新しい試験法を開発し、本試験法を用いて定電位下でSSRT試験を行った。

また定歪応力腐食割れ試験、試験液中での分極曲線および交流インピーダンスの測定も行い、応力腐食割れに及ぼす材料因子、環境因子、応力因子の検討を行い、本応力腐食割れ機構の解明を目指した。

第 2 章 実験方法

応力腐食割れ試験方法、分極曲線および交流インピーダンスの測定方法について述べた。第 3 章以降が本研究成果である。

第3章 インコネル600合金の高温高圧水中での応力腐食割れ挙動

組成および熱処理の異なる2種類のインコネル600合金製未使用伝熱管を用いて、加圧水型原子炉1次冷却水を模擬した高温高圧水中での応力腐食割れ挙動、電気化学的挙動および高温高圧純水中での応力腐食割れ挙動を検討した結果以下のことが明らかになった。

- (1)SSRT試験において通常の引張り試験片では粒界応力腐食割れ (IGSCC) を発生することが困難であったが、平行部に予めプレス加工を加える方法では著しくIGSCCを促進させることができる。
- (2)上記促進SSRT法でも定歪試験 (リバースUベント試験) でも、ミルアニール材と低温長時間処理材では、ミルアニール材の方がIGSCC感受性が大きく、実際の一次冷却水中で経験するIGSCCと同じ傾向を示した。
- (3)本IGSCCは、SSRT試験でも定歪試験においても、予備冷間加工と多軸応力状態の共存する条件下において著しく促進され、環境中の水素濃度が高いほど割れ易くなることがわかった。
- (4)定電位SSRT試験の結果から、本IGSCCは $-835\text{mV}_{\text{SHE}}$ より卑な電位域で発生すること、およびIGSCCを発生する領域では材料の最大吸収水素量が30ppmを越えることがわかった。
- (5)SSRT試験後の破面には、水素脆化型のSCC破面に特徴的に見られる、ディンプルと擬劈開状粒内割れと粒界割れから成る混合破面が観察され、また割れの断面には、やはり水素脆化型のSCCに見られる、主き裂から離れた位置に多数の孤立した小さな割れが観察された。
- (6)分極曲線測定結果から、環境中の水素はアノード反応を活性化させること、およびインピーダンス測定結果から、溶存水素量の多い環境中では皮膜抵抗の小さな表面皮膜が形成されることがわかった。

第4章 インコネル600合金の高温高圧水中での応力腐食割れに及ぼす材料因子、環境因子、応力因子の検討

第3章で得られたインコネル600合金のIGSCC挙動に基づき、本IGSCCに及ぼす材料因子、環境因子、応力因子の影響について検討した結果以下の結論が得られた。

- (1)結晶粒が小さく、微細な炭化物が比較的均一に析出している材料の方が結晶粒が大きく、粒界に大きな炭化物が連続的に析出している材料よりIGSCC感受性が大きい。
これは、微細な炭化物および結晶粒を有する材料の方が水素のトラップサイトが多くなり、材料の水素吸収量が增大するためと考えられる。
- (2)多軸応力状態と冷間加工の共存によってIGSCC感受性は著しく増大する。これは、加工によって導入される転位が水素のトラップサイトとなって水素吸収量を増大させること、および多軸応力状態下に、水素が集積し易くなるためと考えられる。
- (3)IGSCCの潜伏期間および伝播速度は、材料因子、環境因子のいずれにも影響され、割れ感受性の高い材料は潜伏期間が短く、かつ伝播速度が速く、水素分圧の高い割れ感受性を増大させる環境でも潜伏期間が短く、伝播速度が速くなることが明らかになった。
- (4)IGSCC感受性は、材料中への吸収水素量が增大するほど大きくなり、割れ発生に必要な限界水素量が存在すると考えられる。
- (5)IGSCC感受性の大きい材料は、小さい材料と比較して、同じ環境でも水素を吸収し易いと考えられること、および環境中の水素は、アノード反応を活性化させることによってカソード反応量を増大させて、水素吸収量を大きくし、IGSCC感受性を増大させると考えられる。
- (6)本IGSCCは、自然電位近傍からカソード側に分極するほど割れ感受性は増大し、1000mVカソード側に分極しても同一の割れ形態であることおよび破面形態の特徴から、カソード領域で発生する水素脆化型の割れであると考えられる。

第5章 PWR 1次冷却水系におけるニッケル基合金の応力腐食割れ機構

本研究においては、前章までの結果から、1次冷却水中でのインコネル600合金のIGSCCが水素脆化型のSCCであると考えられることを明らかにした。本章では本研究で提示したこのSCC機構と、本研究以前に提案されているSCC機構に関する説、および本研究以降提案された説との関係を検討した。

まず本研究以前に提案されている説としては、粒界へのクロム炭化物の析出によって形成される粒界のクロム欠乏層が優先溶解する、あるいは粒界へP、S等の不純物が偏析することによって粒界部分の耐食性が低下し優先溶解するとした、いわゆる活性径路溶解（APC）によりSCCが起るとする説が提案された。

しかしながらこれらAPC機構説では、クロム欠乏層が発達する鋭敏化処理材や、粒界偏析が助長される低温長時間処理材の方が、ミルアニール材よりもかえってSCC感受性が低下することを説明するのが困難であった。これに対して本水素脆化説では、上記の熱処理によるSCC感受性の低下を、炭化物の成長による炭化物とマトリックス界面積の低下が水素トラップサイトの減少をもたらし、これによって材料の水素吸収量が低下してSCC感受性の低下を引起すと説明できることを示した。

また本研究以降提案された、メタン生成説およびクリープ説では、水素によるSCC感受性の増加は認められており、水素によってなぜSCC感受性が増加するのかを説明する考え方を示したものとも考えられ、本研究で提案した水素脆化説と本質的に矛盾しない。これに対して本研究以降明らかにされた、環境中の水素分圧が一定値を越えて更に上昇するとかえってSCC感受性が低下し、SCC感受性が水素分圧に対して極大値を持ち、このピークの水素分圧が、 $\text{Ni} + 1/2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{NiO}$ の平衡水素分圧付近である現象を説明する説として、この領域で酸化ニッケルの皮膜が最も不安定になるためフィルムラプチャー／すべりステップ溶解型の機構でIGSCCが起るとしたフィルムラプチャー説が提案された。

しかしながらこの説では、本研究および本研究以降行われた、定電位SCC試験において、いずれもIGSCCがカソード側で促進され、アノード側で抑制されることで一致しているが、この点を説明できない欠点がある。

また水素分圧の効果については、NiあるいはNiOの安定性によって腐食挙動が変化するとすれば、それに伴ってカソード反応量も変化しているため、カソード反応すなわち水素発生反応も水素分圧に対して極大値を持つことになり、水素脆化説によっても水素分圧によるSCC感受性の変化を説明できるため、このフィルムラプチャー説では水素脆化説を否定することはできない。

なお本研究以降行われた定電位SSRT結果も含めて考えると、PWR 1次冷却水中でのニッケル基合金は、腐食電位を含む腐食電位近傍からカソード側で発生する水素脆化型の割れと、腐食電位より400mV以上アノード側で発生するAPC型の2種類のSCCがあると考えられること、および1次冷却水中で問題となるSCCは主として水素脆化型のものであり、APC型のは100ppb以上の溶存酸素を含む環境中で発生するものと考えられることを述べた。

第6章 総 括

PWR 1次冷却水中でのインコネル600合金のIGSCCの研究を行い、平行部に予めプレス加工を加えて予備冷間加工と多軸応力状態を共存させる様にした試験片を用いることによって従来の半分以下の試験時間でIGSCCを再現できるSSRT試験法を開発した。

本試験法を用いた定電位SSRT試験とリバースUベント試験の結果、1次冷却水中で発生するインコネル600合金のIGSCCは、カソード側で促進され、アノード側で抑制されること、材料の吸収水素量とSCC感受性の間に相関が見られることおよび破面に水素脆性破面に特徴的に見られる混合破面が観察されること等から、水素脆化型のSCCと考えられることを示した。

また環境中の水素量は50cc (STP/kg H₂O) 程度までは増加するほどIGSCC感受性が増大することを明らかにした。

以上の本研究の成果によって、今後の研究を進めるに当たって、より効率的な促進試験法を提供できたこと、および水素脆化という従来とは異なった新しい視点を与えたことにより、今後の耐SCC材料開発あるいはIGSCC抑制のためのPWRの操業改善に少なからず貢献することが出来たと考える。

審査結果の要旨

本研究は、加圧水型原子炉のニッケル基合金製蒸気発生器に一次冷却水側から発生する粒界応力腐食割れ対策のため、割れ機構を調べ、この割れが水素脆化に基づくものであることを明らかにしたたものであって、全編6章よりなる。

第1章は緒論であり、本研究の背景となる加圧水型原子炉における損傷例をまとめ損傷の約半数が蒸気発生器に生じており、加速試験法がなく、機構の解明が遅れていたことを述べている。

第2章は、実験方法であって、加速試験法を模索した各種試験法について述べている。

第3章では、割れ挙動の検討を行い、予備冷間加工と多軸応力が共存する条件での低ひずみ速度引っ張り試験が粒界応力腐食割れを再現する加速試験法として有効であること、水素が発生する低い電位で割れが生じること、破面近傍で吸収水素濃度が高いこと、割れの先端よりさらに先に孤立した割れが見られることなど、この割れが水素脆化に基づくものであることを明らかにしている。

第4章では、割れに及ぼす材料因子、環境因子、応力因子を検討し、粒界に大きな炭化物が析出した状態より、微細な炭化物が均一に析出して水素の吸収量が増大しやすいほど割れ感受性が高いこと、冷間加工によって導入される転位が水素のトラップサイトとなり、多軸応力状態で水素が集積しやすくなること、カソード分極して生じる割れが同じ形態であることなど、カソード反応によって発生する水素による水素脆化であることを実証している。

第5章では、加圧水型原子炉の一次冷却水系におけるニッケル基合金の応力腐食割れについて、提案されている種々の機構を論じ、水素脆化に基づく割れであるとするのが最も事実と一致していることを明らかにしている。

第6章では、本研究で得られた成果を総括し、加圧水型原子炉の安全操作のための指針を与えている。

以上要するに、本論文は、加圧水型原子炉の損傷の主要部分を占める一次冷却水系におけるニッケル基合金の応力腐食割れの原因を究明し対策を明らかにしたものであって、材料物性学の発展に寄与するところ少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。