

## 12. 高温高圧水中で生成した600合金の皮膜と溶存水素濃度の関係

（株）原子力安全システム研究所 寺地 巧

terachi@inss.co.jp

PWR1 次系の主要構造材である600合金はPWSCC（1次冷却材応力腐食割れ）感受性を有することが知られており、そのSCC感受性が溶存水素量の影響を受けることが報告されている。ただし、その機構は十分に解明されておらず、原子力発電所の安全運転に資する課題として、PWSCCメカニズムの解明は急務とされている。本研究では、皮膜構造がSCC感受性に影響を与えるとの考えに基づき、皮膜構造と溶存水素濃度(DH)の関係について調査を実施した。

供試材にはMA処理φ80 30分保持後水冷材を用い、PWR1次系模擬環境中(B:500 ppm, Li:2 ppm, 320 )において皮膜の生成処理を行った。皮膜生成は4条件(DH 0, 1, 2.75, 4 ppm)の溶存水素濃度環境で行い、それぞれの皮膜についてSPring-8による薄膜X線回折、TEM/EDSによる断面観察と組成分析により、皮膜の構造解析を実施した。

DH 2.75ppm で生成した皮膜の分析結果を代表例として図1に示す。これらの分析結果から、以下のことが明らかになった。DH 0 ppmの環境ではNiOを主体とした皮膜を生成する。DH 1 ppmの環境ではNiOではなく針状酸化物を主体とした皮膜を形成する。DH 2.75ppm (図1)と4ppmの環境ではスピネル酸化物による薄い皮膜を形成し、皮膜と母材の間には金属ニッケルが濃化した領域が存在する。

実験結果と熱力学的考察からDH 1ppmの近傍はNiO / スピネル酸化物の境界と考えられ、均一結晶による安定な皮膜を構成しないと推定される。一方、この環境はPWSCC感受性が高い領域と一致するため、皮膜の安定性がSCC感受性に影響を及ぼしていることが示唆される。

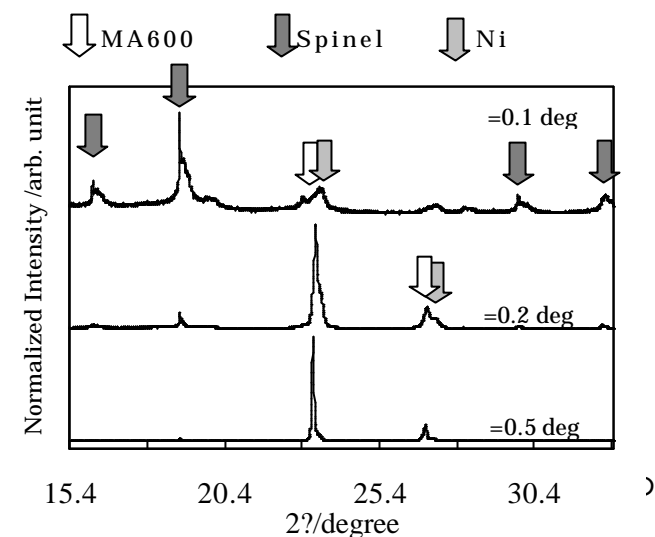


図1 溶存水素濃度 2.75ppm で生成した皮膜の薄膜X線回折プロファイル



# 高温高压水中で生成した600合金の 皮膜と溶存水素濃度の関係



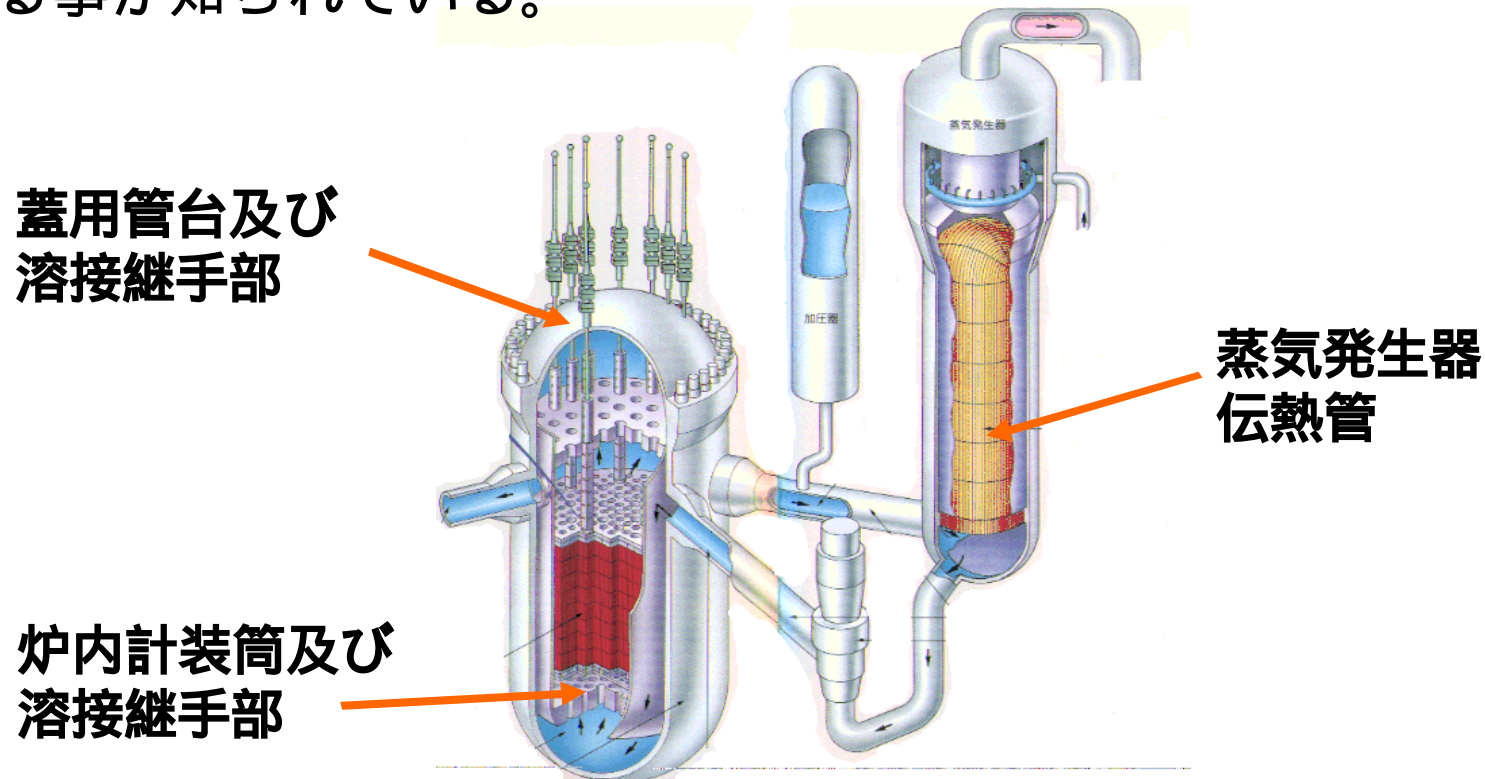
2002年 9月 12日

原子力安全システム研究所 寺地 巧 戸塚 信夫 山田 卓陽  
中川 朋和 (現在 関西電力)

関西電力(株) 出口 博史  
関電化工(株) 堀内 正樹 押谷 正人

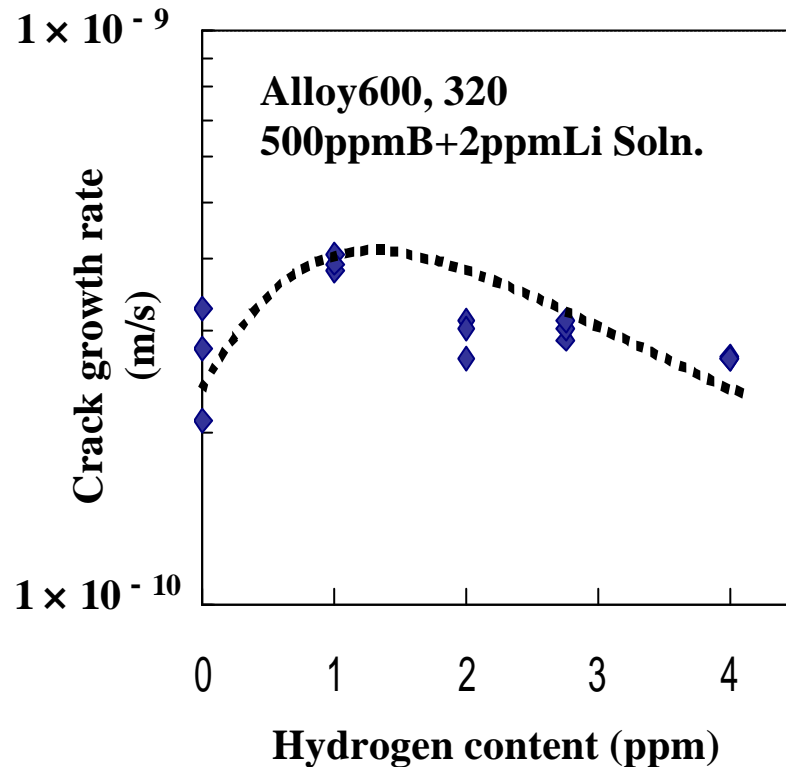
## 背景 (1) 600合金について

MA600は原子力発電所の主要な部位で使用されている。  
ただし、この環境で応力腐食割れ（SCC）感受性を持っている事が知られている。



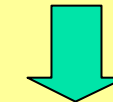
### PWR 1次系におけるMA600の主な使用部位

## 背景 (2) PWSCC感受性と水素濃度の関係



・溶存水素濃度により  
SCC感受性が異なる。

・DH 1 ppmで感受性  
が高い。



・メカニズム説明が求め  
られている。

MA600の割れ進展速度と溶存  
水素量の関係 (Totsuka et'al.)



## 研究目的

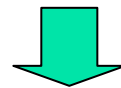
- 600合金のPWSCCメカニズムを考察する為に、酸化皮膜構造と溶存水素濃度の関係を明らかにする。



## 分析手法

- 透過電子顕微鏡 (TEM )による**皮膜断面の観察**
- X線回折による**結晶構造の分析**

非常に薄い酸化皮膜であり高分解能が要求される。



**大型放射光施設 SPring-8の利用**

## 皮膜分析の供試材料

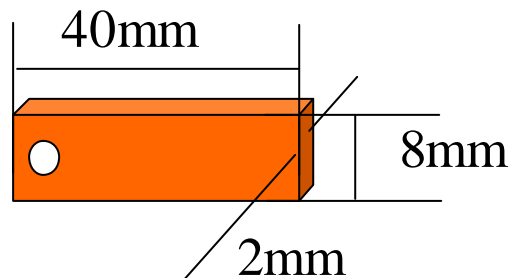
MA600

化学成分値 (wt%)

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Fe	Cu
0.030	0.35	0.36	0.009	0.001	74.85	16.16	8.64	0.01

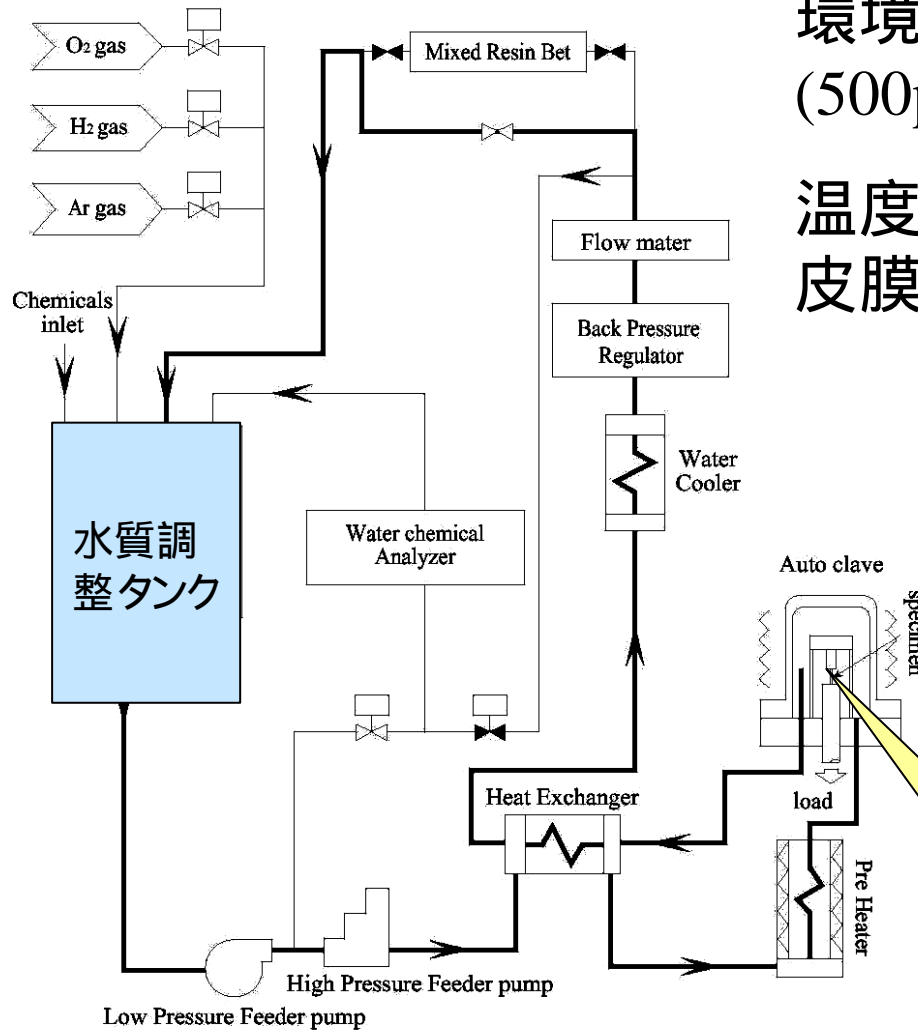
熱処理条件 : 980 × 30min<sup>WQ</sup> (水冷)

## 試料形状



表面処理 鏡面仕上げ

# 皮膜生成処理



環境 : PWR1次系模擬環境  
(500ppmB+2ppmLi soln.)

温度 : 320  
皮膜処理時間 : 約 1000hr.

溶存水素濃度:  
0 ppm  
1 ppm  
2.75 ppm  
4 ppm

試験片  
320

オートクレーブの構成図

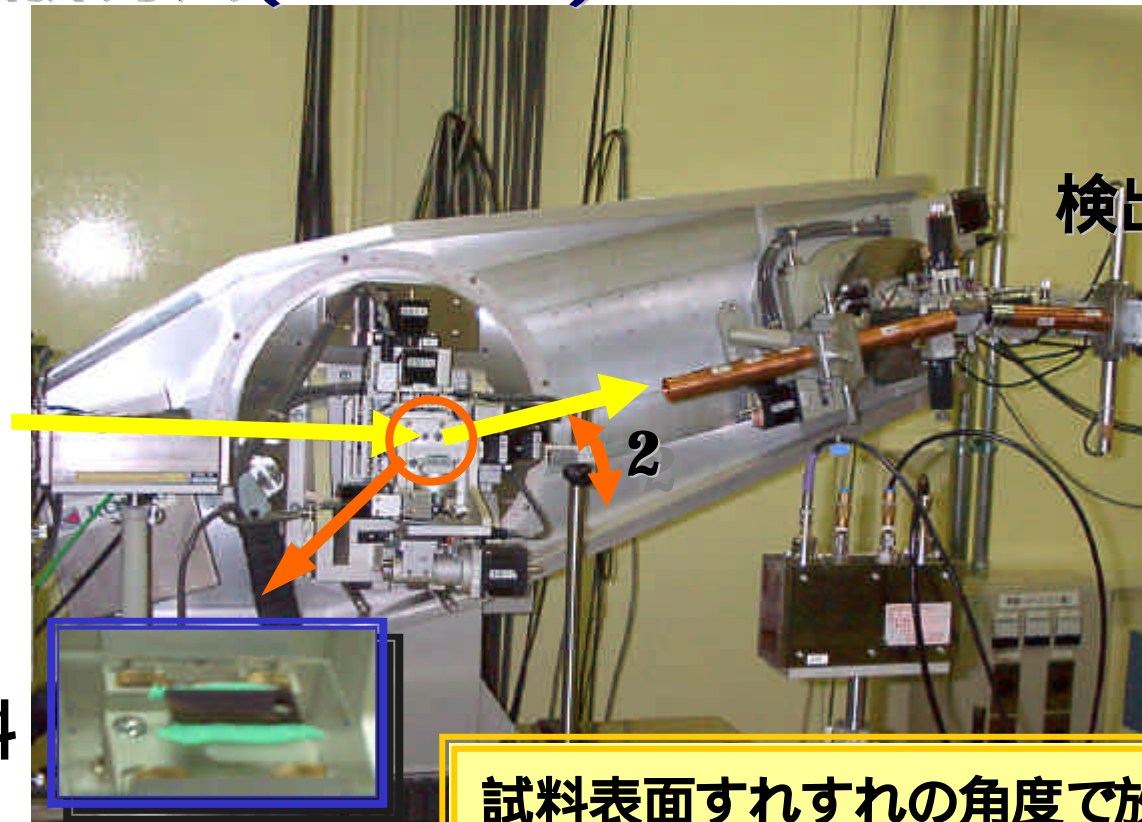


# SPring-8放射光の微小角入射による X線回折方法(BL16XU)

放射光  
15keV:単色光  
0.1 × 0.5mm

入射角  
(1 ~ 0.1°)

試料

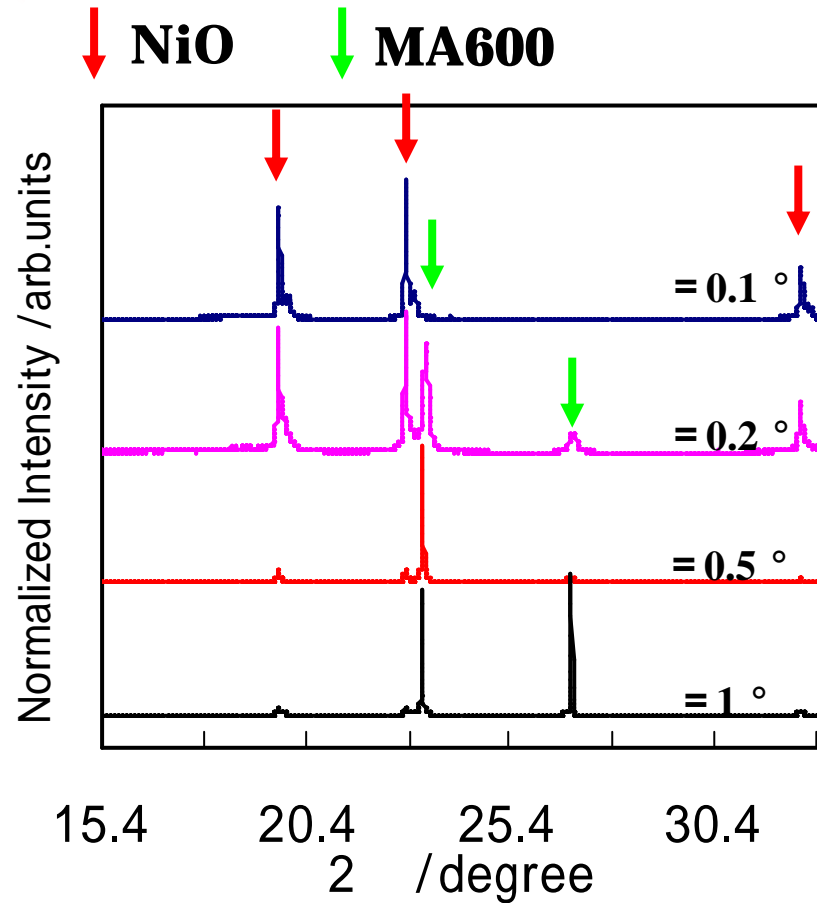


試料表面すれすれの角度で放射光を  
入射し、非常に薄い皮膜の回折線を  
得た。

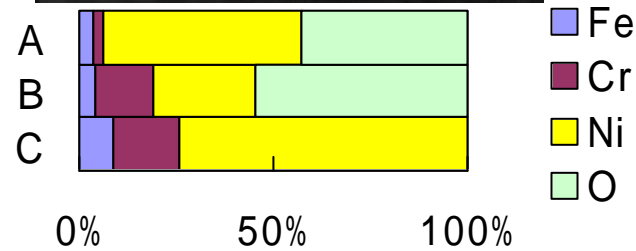
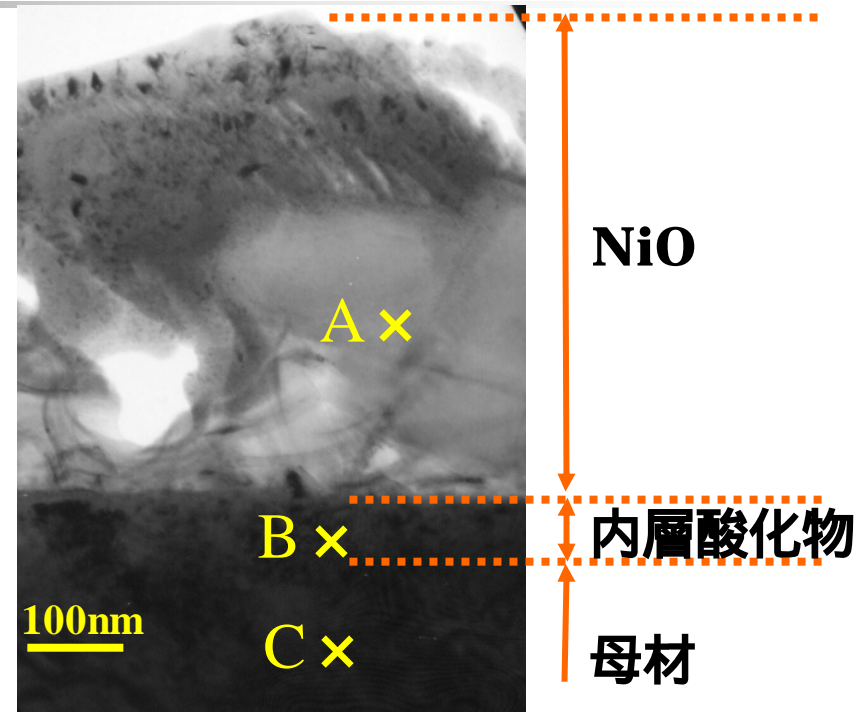


溶存水素濃度 0 ppm

膜厚 約610nm



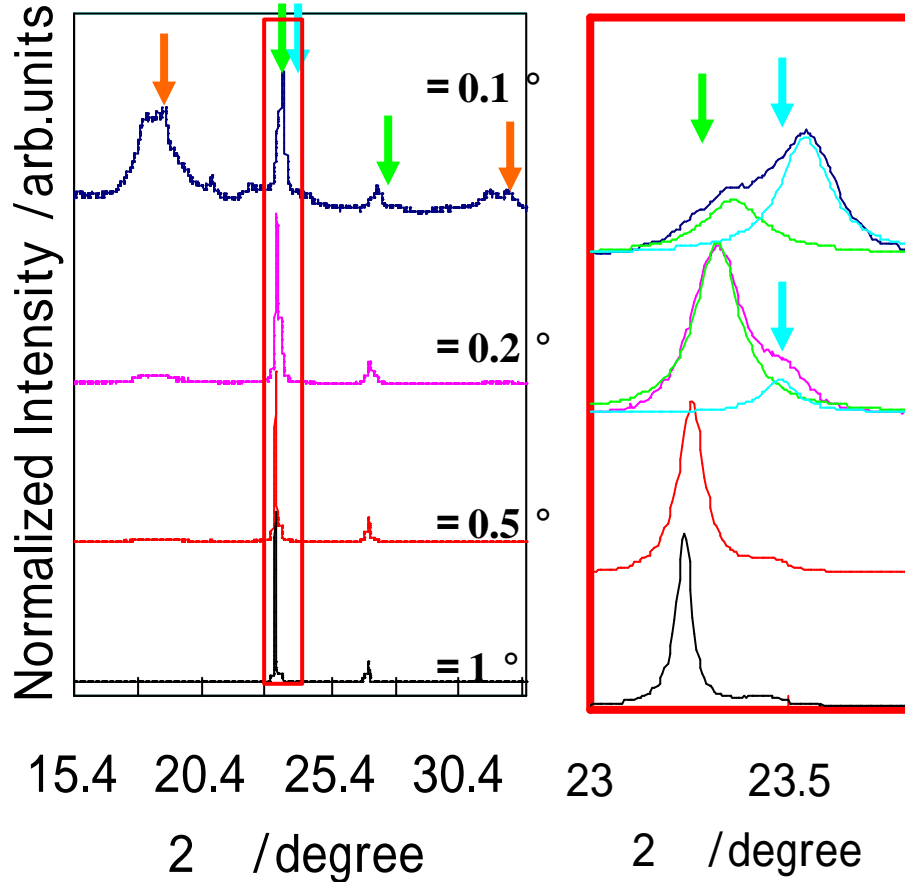
SPring-8によるX線回折



組成比, at%  
皮膜断面のTEM像  
およびEDXによる分析

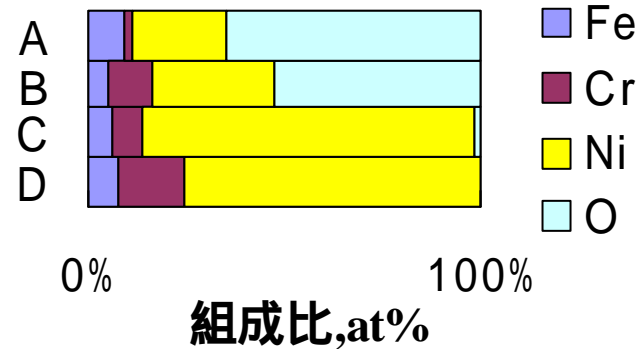
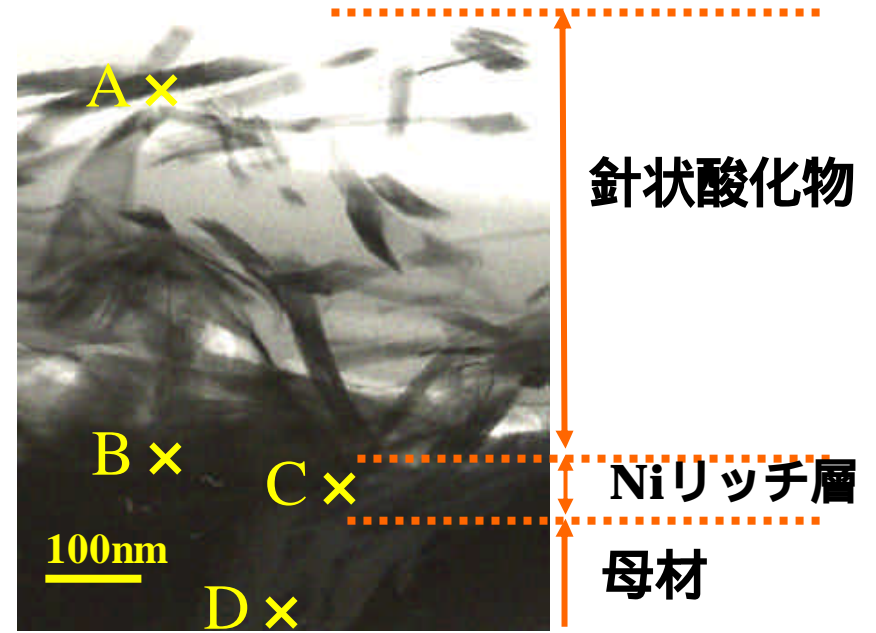
# 溶存水素濃度 1 ppm

↓ MA600    ↓ Ni    ↓ スピネル



SPring-8 によるX線回折

膜厚 約530nm

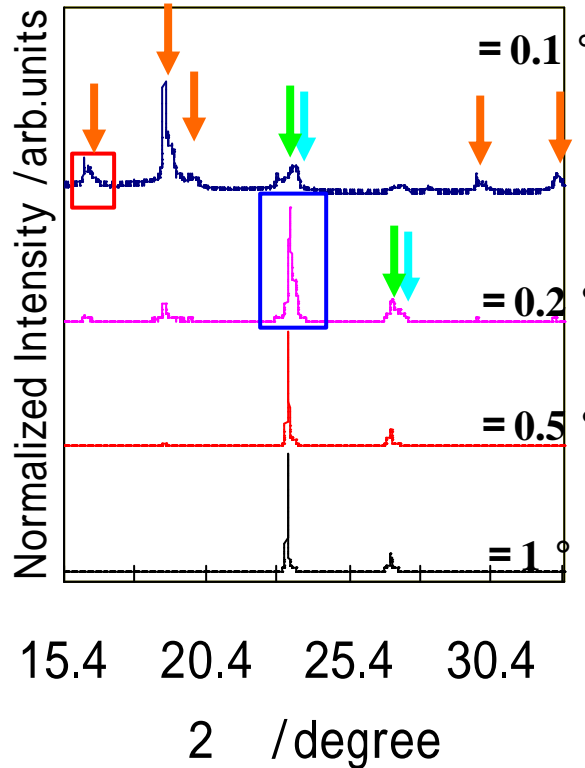


皮膜断面のTEM像  
およびEDXによる分析

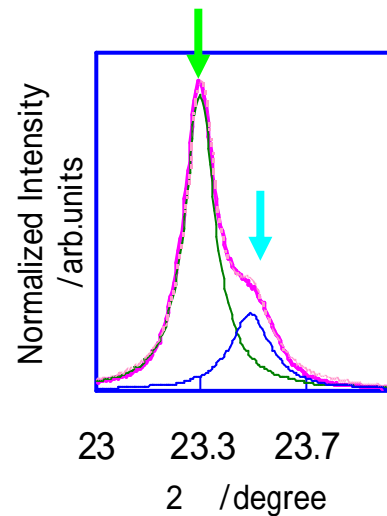
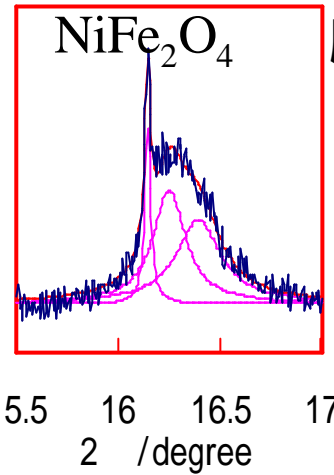


# 溶存水素濃度 2.75 ppm

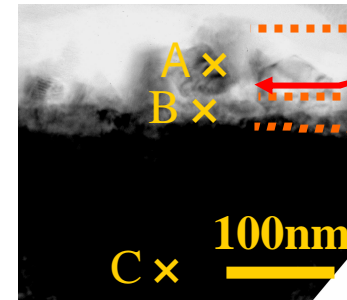
↓ MA600    ↓ Ni    ↓ スピネル



SPring-8によるX線回折



膜厚 約100nm

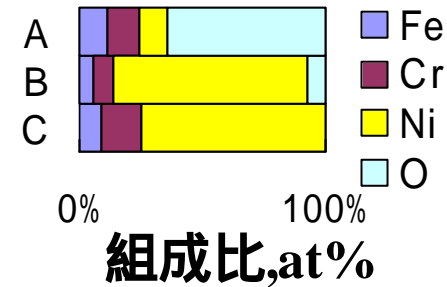


薄いCrリッチ層

スピネル酸化物

Niリッチ層

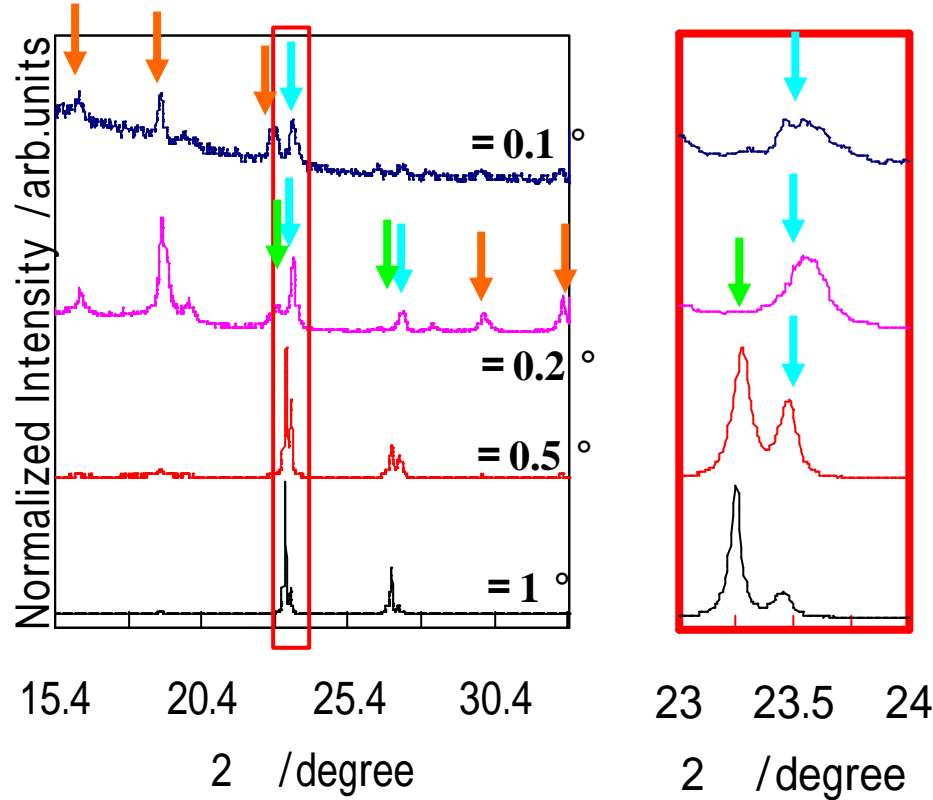
母材



皮膜断面のTEM像およびEDXによる分析

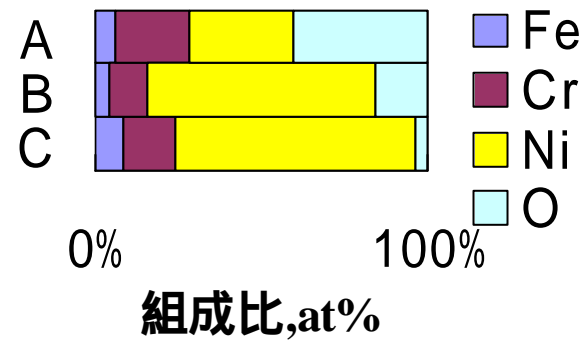
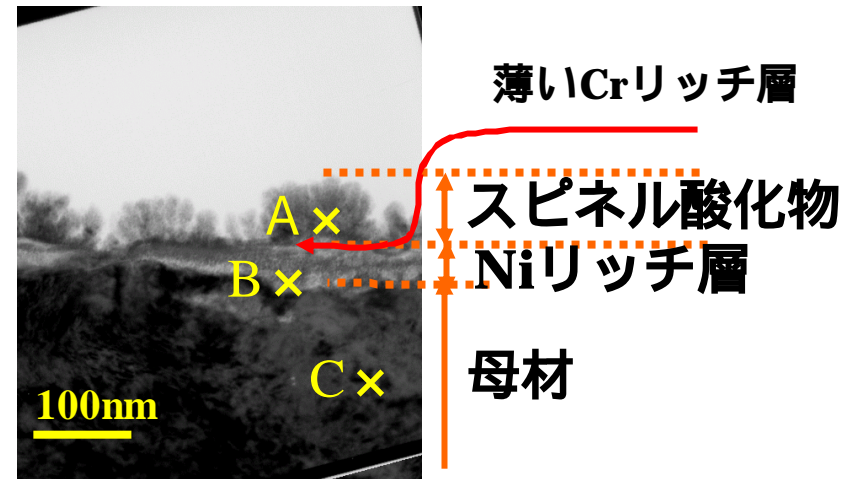
# 溶存水素濃度 4 ppm

↓ MA600    ↓ Ni    ↓ スピネル



SPring-8によるX線回折

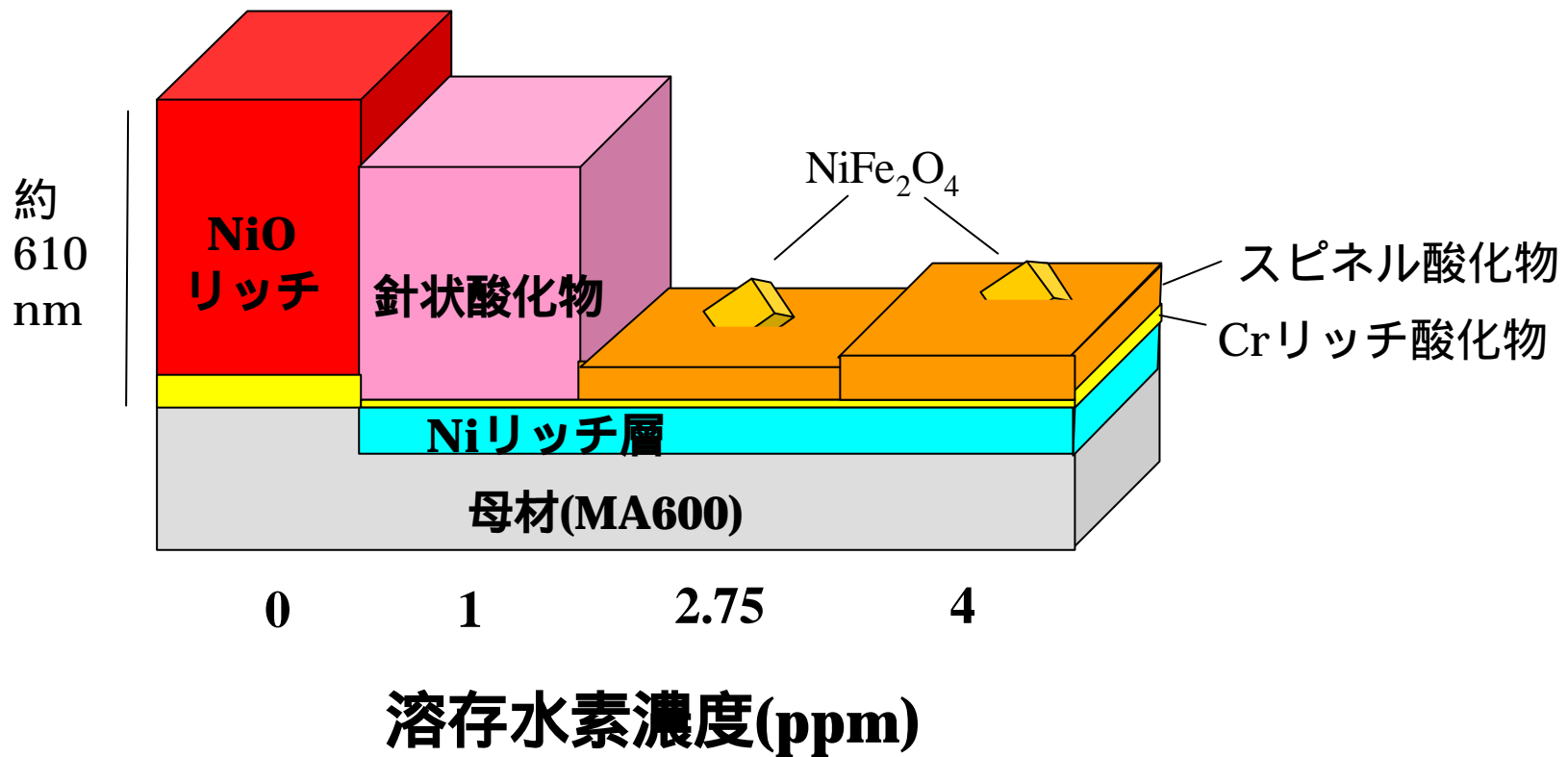
膜厚 約130nm



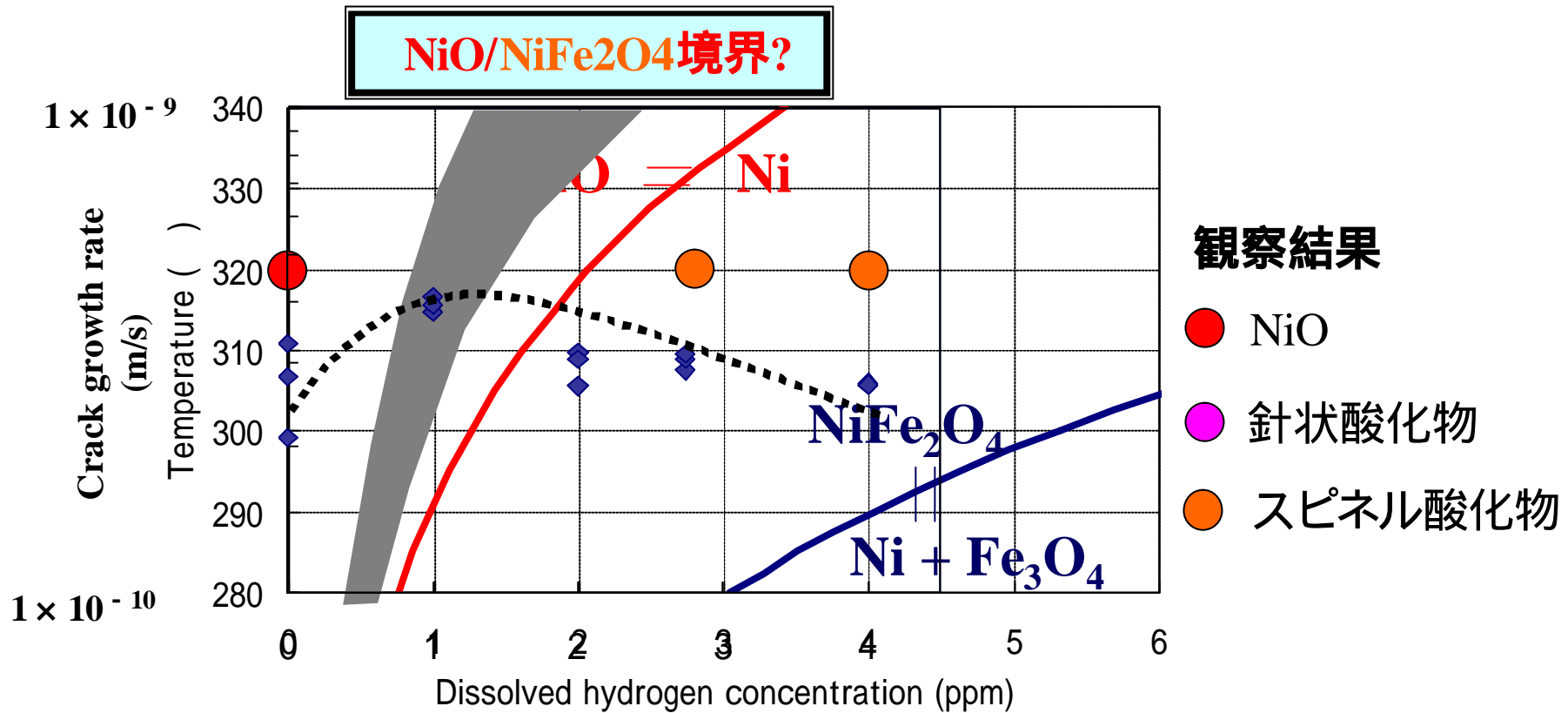
皮膜断面のTEM像およびEDXによる分析



# MA600の酸化皮膜構造と溶存水素濃度についての模式図



# Ni/NiO および Ni/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の境界 電位に相当する平衡溶存水素濃度





## まとめ

- a. 溶存水素を含まない環境ではNiOによる厚い皮膜を生成する。
- b. DH 1 ppmの環境では、スピネル酸化物による針状晶が生成する。
- c. DH 2.75 ppmとDH 4 ppmの環境ではスピネル酸化物による薄い皮膜を形成し、酸化皮膜と母材の間には金属ニッケルが濃化した領域が存在する。
- d. DH 1 ppm の領域はNiO / スピネル酸化物の境界付近と考えられ、酸化皮膜構造とSCC感受性の間に相関を示すデータが得られた。