

# ニッケル基合金の発生域き裂進展速度に及ぼす冷間加工の影響

Effect of cold work on initiation stage crack growth rate of nickel based alloys

福村 卓也 (Takuya Fukumura)\*<sup>1</sup> 戸塚 信夫 (Nobuo Totsuka)\*<sup>1</sup>

**要約** ニッケル基合金の発生域き裂進展速度への冷間加工の影響を見るために、20%および40%冷間加工を加えた3種類の600合金を平板試験片に加工し、PWR一次冷却材環境中で発生域き裂進展速度を測定した。一部データのバラツキが大きく傾向が異なるものもあるが、ほぼすべての材料で応力の増加とともに発生域き裂進展速度が増加する応力依存性が見られた。冷間加工により耐力等が増加することにより、同じ応力で比較すれば、冷間加工は発生域き裂進展速度を抑制されるか、ほぼ同程度である。

**キーワード** ニッケル基合金, 600合金, 冷間加工, 発生域き裂進展速度, PWR

**Abstract** To investigate the effect of cold work on initiation stage crack growth rates of nickel based alloy, initiation stage crack growth rates were measured for simulated PWR primary water conditions using flat type specimens which were prepared from three different heats of alloy 600 and then 20 and 40% cold worked. Almost all data showed the stress had an increasing linear dependency on crack growth rate; however there was some scattering of data and some materials showed a different tendency. Since yield strength was increased by cold work, for the same stress, the initiation stage crack growth rates were restrained or were not changed significantly by cold work.

**Keywords** Nickel based alloy, alloy 600, cold work, initiation stage crack growth rate, PWR

## 1. はじめに

ニッケル基合金は耐食性に優れ、加圧水型原子炉(PWR, pressurized water reactor)の压力容器管台や管台溶接部等PWR一次系の圧力バウンダリを構成する主要な部位に広く使われているが、PWR一次冷却材環境下では一次冷却材応力腐食割れ(PWSCC, primary water stress corrosion cracking)を起こすことが知られている<sup>(1),(2)</sup>。

ニッケル基合金のPWSCCでは微小き裂の発生後、き裂進展速度が小さい段階を経て、急激に加速することが知られており<sup>(1),(3),(4)</sup>、PWSCCのき裂進展速度は進展速度が小さい発生域とき裂進展速度が大きい進展域に分けて考える必要がある。進展域のPWSCCき裂進展速度に関しては、CT試験片による定荷重試験により、材料、温度、応力、冷間加工度への依存性があることが報告されている<sup>(4),(5)</sup>。一方で発生域の

PWSCCき裂進展速度に関しては、平板定荷重試験により、材料依存性や応力依存性が報告<sup>(1),(3)</sup>されている。

ニッケル基合金のPWSCCでは、冷間加工により進展域のき裂進展が促進され、冷間加工度20%では、き裂進展速度が約10倍になるデータも報告<sup>(5)</sup>されているが、発生域のき裂進展速度に及ぼす冷間加工の影響は把握されていない。

そのため、本研究では、異なる成分で溶製した(以下異なるヒートという)3種類のミルアニール(MA, Mill annealed)600合金について、20および40%冷間加工を加えた供試材を用い、発生域のPWSCCき裂進展速度をPWR一次冷却材模擬環境中で測定した。

\*1 (株)原子力安全システム研究所 技術システム研究所

## 2. 試験方法

### 2.1. 試験材料

試験材料は異なるヒートの3種類のMA600合金を圧延により20%および40%の冷間加工(CW, cold worked)を加えたものである。それぞれの材料の組成と機械的性質を表1に示す。材料の最終熱処理は950℃で1時間熱処理後、水冷とした。なお、ヒートA, B, Cは一部のプラントで使用されている材料の成分を模擬したものである。

### 2.2. 試験方法

発生域き裂進展速度の測定にあたり、供試材を図1に示す平板定荷重試験片に加工した。試験片を図2に示す液循環式腐食試験装置に取り付け、PWR一次系模擬水質(500ppmB(ほう酸)+2ppmLi(水酸化リチウム)+溶存水素2.7ppm)で定荷重試験を行った。なお、PWSCCき裂進展速度はアレニウス型の温度依存性を示すことが知られており、温度加速のため、試験温度を360℃とした。負荷応力はパラメータとして耐力と引張強さの間で変化させたが、冷間加工材では耐力と引張強さの差が小さく、ほぼ耐力近傍の負荷応力を設定した。一定時間経過後、試験片を取り出し、その平行部約20mmを切り取って、深さ方向にき裂長さを計測できるように図3に示すように樹脂に埋

め、約0.5mm深さ方向に研磨し、断面に観察された発生域き裂深さを計測し、式(1)で示す発生域き裂進展速度(発生域CGR)を求めた。

$$\text{発生域CGR} = \frac{a}{t} \tag{1}$$

ここで $a$ は観察断面における最大き裂深さ、 $t$ は試験時間である。

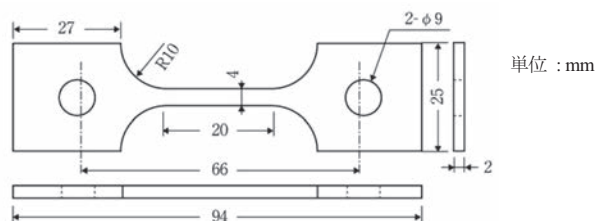


図1 平板試験片形状および寸法

表1 発生域き裂進展速度測定ニッケル基合金の材料組成(上)および機械的性質(下)

単位: 重量%

ヒート	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Fe	Ti	Cu
A	0.03	0.27	0.39	0.004	0.001	73.52	16.06	8.91	0.41	0.02
B	0.04	0.20	0.17	0.005	0.001	74.75	15.80	8.42	0.40	0.02
C	0.06	0.24	0.23	0.006	0.006	74.25	16.07	8.75	0.15	0.02

ヒート	加工度 (%)	温度 (°C)	耐力 (MPa)	引張強さ (MPa)	伸び (%)	絞り (%)	硬さ (Hv)
A	0	360	220	645	46.8	70.0	153
	20	360	747	793	15.2	66.9	265
	40	360	865	904	10.8	61.0	295
B	0	360	218	629	42.8	67.5	154
	20	360	724	769	12.8	63.3	273
	40	360	895	933	9.2	54.9	300
C	0	360	219	608	36.8	63.4	152
	20	360	701	765	16.0	54.3	259
	40	360	894	927	10.0	42.1	298

硬さは室温、荷重0.3kgで測定。

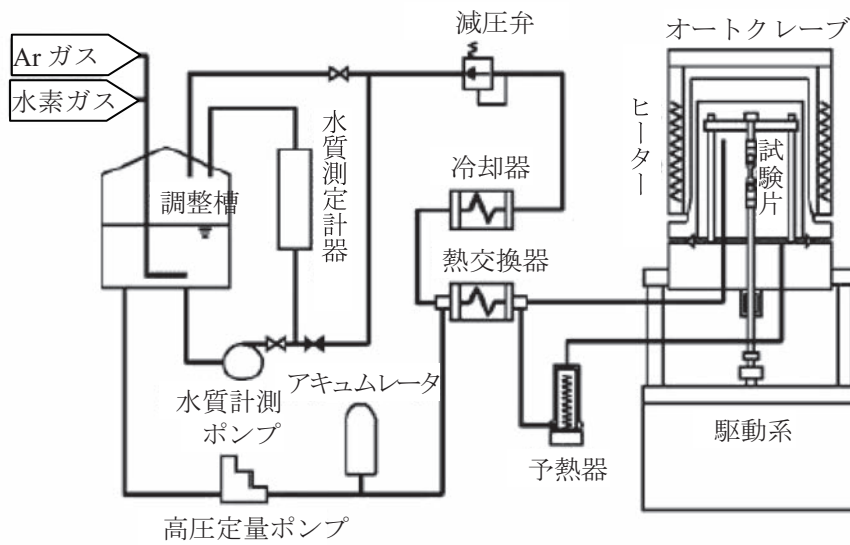


図2 引張機構付循環式腐食試験装置系統概要

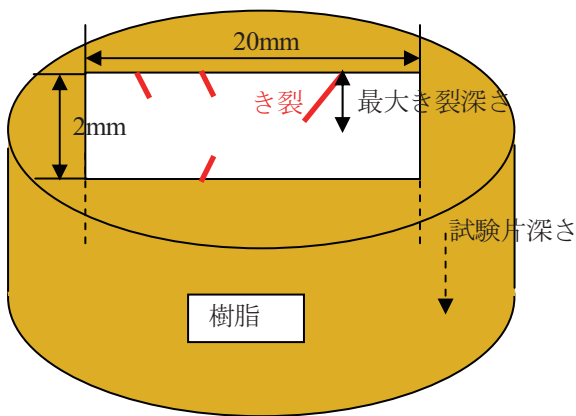


図3 最大き裂深さ測定のための樹脂埋めイメージ

### 3. 試験結果

#### 3.1. 発生域 CGR への冷間加工の影響

発生域 CGR と応力の絶対値の関係をヒート A, B, C 材について評価した結果をそれぞれ図 4~図 6 に示す。図中の実線, 点線および 1 点鎖線はそれぞれ 0%, 20% および 40% CW 材の発生域 CGR の最小二乗近似を示す。図中の赤の矢印は同じ応力では 20%CW 材の発生域 CGR が 0%CW 材に比べて低下していることを, 青の矢印は同じ応力では 40%CW 材の発生域 CGR が 20%CW 材に比べて低下していることを示したものである。

ヒート A 材 0%CW では応力約 400~550 MPa の範

囲で応力の増加とともに発生域 CGR が増加し, 20%CW では応力約 550~760 MPa の範囲で応力の増加とともに発生域 CGR が増加する傾向が見られるが, 40%CW では応力約 600~800 MPa の範囲で発生域 CGR の顕著な変化は見られなかった。応力と発生域 CGR の傾きは 0%, 20%CW 材で顕著な差は見られず, 40%CW 材では明確な応力依存性が見られなかった。なお, 冷間加工度により負荷応力の範囲が変化しているのは, 強度や耐力が異なるためである。そのため異なる冷間加工度の材料を同じ応力で試験したデータは少ないが, 応力約 550 MPa で冷間加工度 0% と 20% の発生域 CGR を比較すると, 冷間加工度 20% の発生域 CGR は冷間加工度 0% に比べて約 1 桁小さくなっている。

ヒート B 材 0%CW では応力約 420~590 MPa の範囲で, 20%CW では応力約 560~750 MPa の範囲で, 40%CW では応力約 600~900 MPa の範囲で応力の増加とともに発生域 CGR が増加する傾向が見られた。応力と発生域 CGR の傾きは 0%, 20%CW 材で顕著な差は見られず, 40% CW 材では若干低下した。同じ応力で比較すると応力約 500~590 MPa の範囲で 20%CW 材は 0%CW 材の発生域 CGR と顕著な差は見られなかった。一方, 応力約 600~750 MPa の範囲で 40%CW 材は 20%CW 材と比べて発生域 CGR は若干小さい傾向が見られた。

ヒート C 材 0%CW では応力約 500~630 MPa の範囲で, 20%CW では応力約 560~740 MPa の範囲で, 40%CW では応力約 650~810MPa の範囲で応力の増

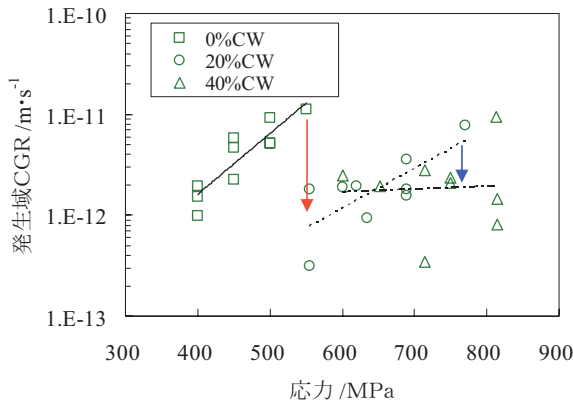


図4 発生域 CGR と応力の関係 (ヒート A 材)

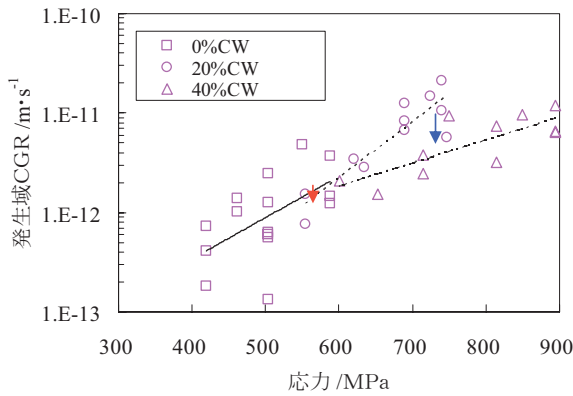


図5 発生域 CGR と応力の関係 (ヒート B 材)

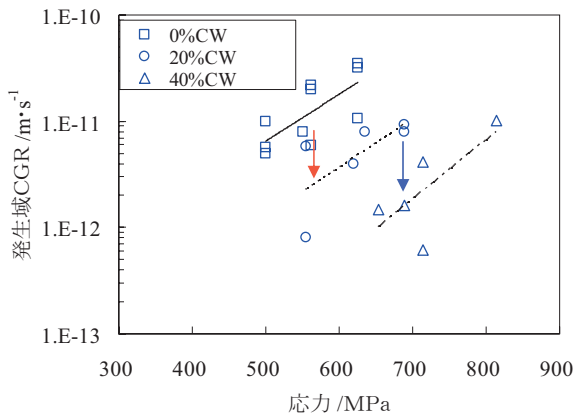


図6 発生域 CGR と応力の関係 (ヒート C 材)

加とともに発生域 CGR が増加する傾向が見られた。応力と発生域 CGR の傾きは 0%, 20%, 40%CW 材で顕著な差は見られなかった。同じ応力で比較すると応力約 560~630 MPa の範囲で 20%CW 材は 0%CW 材の発生域 CGR と比較して数分の一と小さい傾向が見られた。また、応力約 650~740 MPa の範囲で

40%CW 材は 20%CW 材の発生域 CGR と比較して数分の一と小さい傾向が見られた。

### 3.2. 微小き裂の成長

耐力比 1 近傍の応力負荷条件下でヒート B 材を用い、試験時間とき裂発生数、最大き裂深さ、発生域 CGR の関係を整理した結果を図 7~図 9 に示す。

図 7 に示すように試験時間 100 時間ではいずれの冷間加工度でもき裂は確認されなかった。なお、光学顕微鏡での検出限界は数  $\mu\text{m}$  程度である。冷間加工度 20% では試験時間 2134 時間の範囲で、冷間加工度 40% では試験時間 1000 時間の範囲で試験時間の増加とともにき裂数が増加する傾向が見られた。一方、冷間加工を加えていない材料は耐力比 1 近傍の応力負荷条件下では試験時間 1000 時間でき裂の発生は見られ

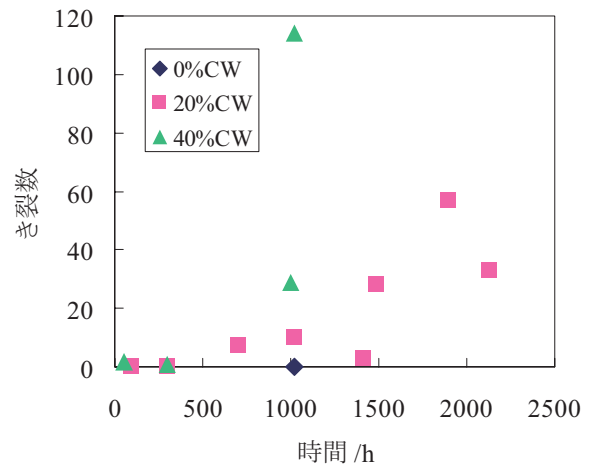


図7 き裂数と試験時間との関係

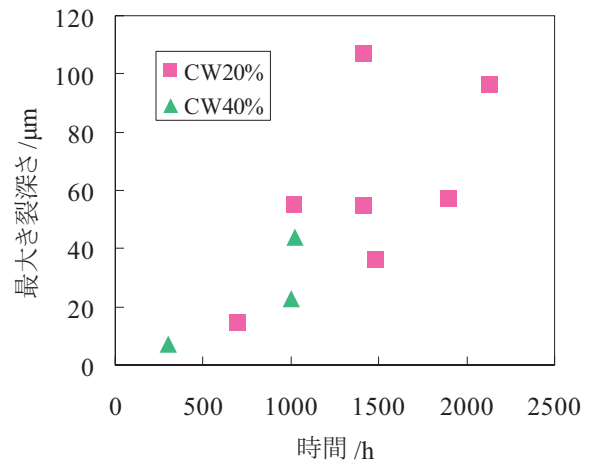


図8 最大き裂深さと試験時間との関係



なかった。なお、40%CW 材のき裂数が試験時間 1000 時間では 29 個であるのに対し、試験時間 1021 時間で 114 個と大きく増加した理由は不明である。

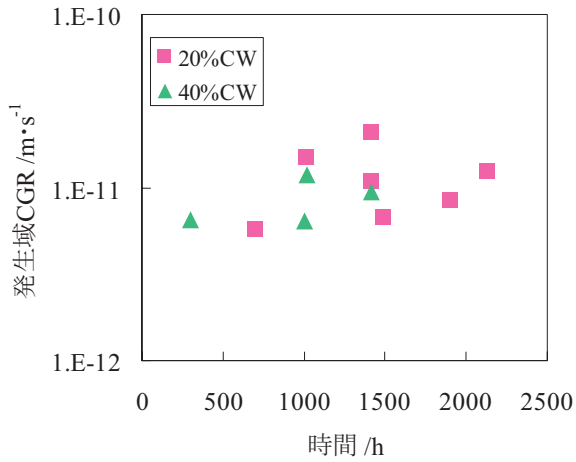


図9 発生域 CGR と試験時間との関係

図8に示すように最大き裂深さに関しては、冷間加工度 20%では試験時間 2134 時間の範囲で、冷間加工度 40%では試験時間 1000 時間の範囲で試験時間の増加とともに最大き裂深さが増加する傾向が見られた。

図9に示すように耐力比 1 近傍の応力負荷条件下での発生域 CGR は、20%CW 材では試験時間 2134 時間の範囲で約  $5.7 \times 10^{-12}$  m/s ~ 約  $2.1 \times 10^{-11}$  m/s, 40%CW 材では試験時間 1416 時間の範囲で約  $6.4 \times 10^{-12}$  m/s ~  $1.2 \times 10^{-11}$  m/s であり、冷間加工度や時間によって発生域 CGR の顕著な変化はなく、およそ  $1 \times 10^{-11}$  m/s であった。

### 3.3. 皮膜およびき裂のミクロ観察

腐食の状況を見るために、平板定荷重試験片表面皮膜の時間変化を SEM により観察した結果を図10に示す。100, 300 および 1021 時間は 40%CW ヒート B

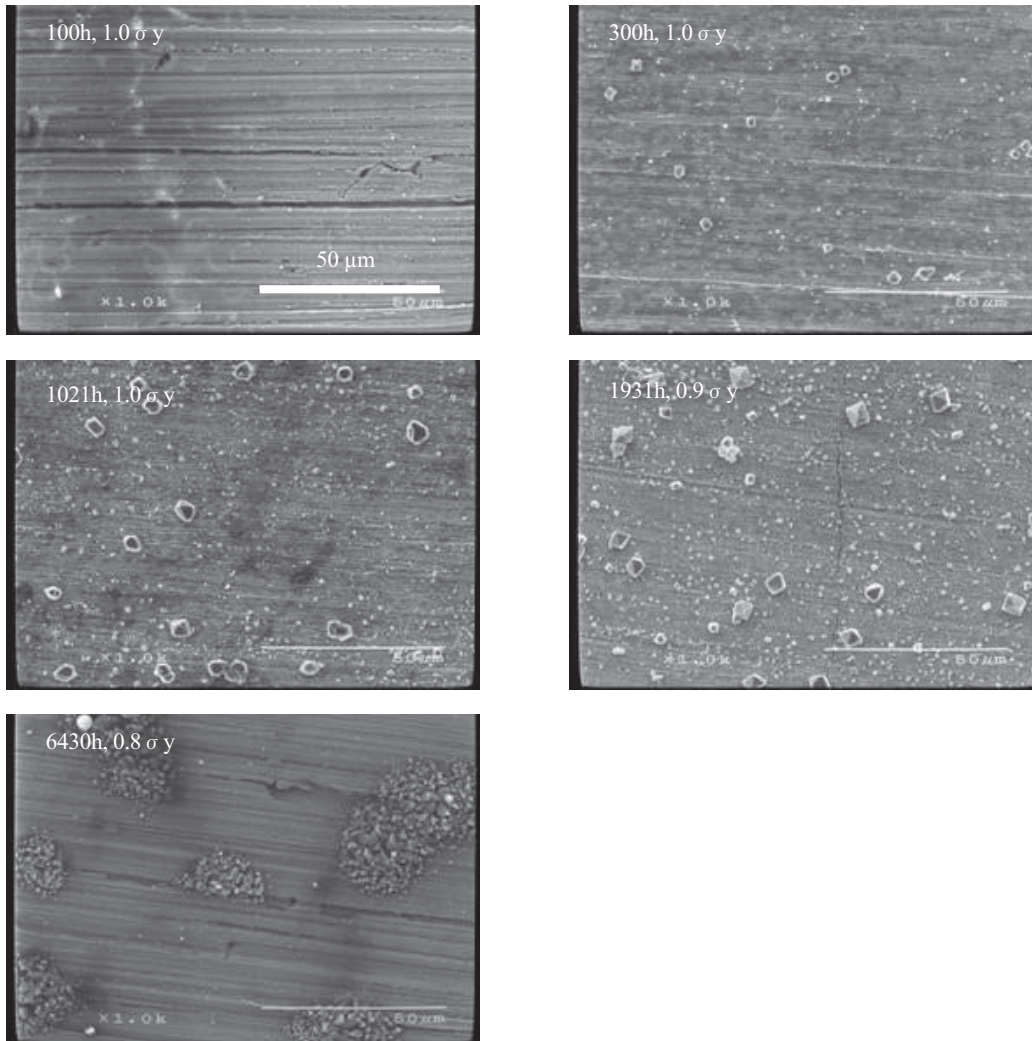


図10 平板定荷重試験片表面皮膜の時間変化 (40%CW ヒート B 材, 温度 360℃)

材で耐力相当の荷重をかけたものであるが、1931 時間と 6430 時間は荷重をそれぞれ耐力の 0.9 倍および 0.8 倍としたものである。100 時間では表面の加工痕は鮮明であり、粒子状の付着物も少ないが、300 時間以上では表面の加工痕が鮮明ではなくなり、粒子状の付着物の量や最大粒子径が増加しているように見える。6430 時間以上では粒子状の付着物がクラスター状に集合したものが一面に観察された。

表面き裂の観察例を図 11 に示す。試験片は 40% CW ヒート B 材で耐力相当の荷重を負荷し、1000 時間経過したものである。荷重方向とは垂直方向に長さ  $50\mu\text{m}$  以上のき裂が観察された。

40% CW ヒート B 材の平板定荷重試験片の微小き裂の断面の SEM による観察結果を図 12 に示す。試験後の試験片の平行部約 20mm を観察した範囲では、き裂の発生間隔に規則性は見られず、き裂間の距離が

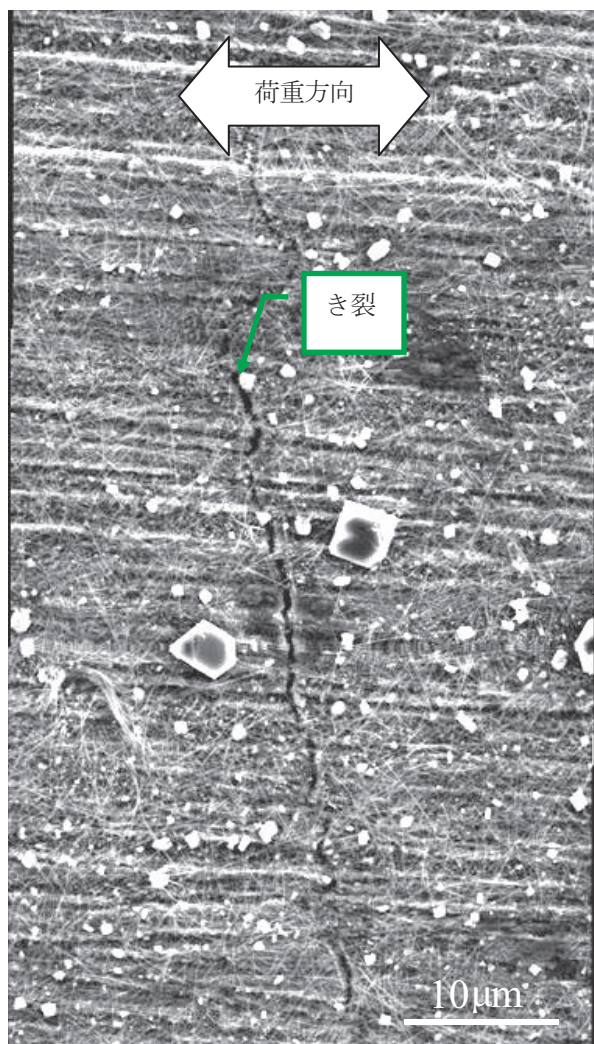


図 11 平板試験片表面き裂観察例  
(1000 時間, 40%CW ヒート B 材,  $1.0 \sigma_y$ ,  $360^\circ\text{C}$ )

長いものと短いものが混在している。図 12 の上の図はき裂の間隔が狭い例であり、き裂の間隔が  $10\mu\text{m}$  程度となっている。下の図はき裂の起点の情報を得るために、深さ  $10\mu\text{m}$  以下の微小なき裂の表面近傍を観察したものである。試験片の表層には加工によると見られる微細な粒子状構造が見られ、粒子状構造の界面と結びついたき裂も観察された。

40% CW ヒート B 材の平板定荷重試験片の微小断面き裂を EBSD で観察した結果を図 13 に示す。ほぼ表層部直下から粒界に沿ってき裂が進展していることが分かる。

## 4. 考察

### 4.1. 発生域 CGR に及ぼす冷間加工の影響

発生域 CGR を応力で整理すると、ほぼすべての材料で応力の増加とともに発生域 CGR も増加する傾向が見られ、またその傾きも顕著な差がなく、冷間加工を加えた材料でも冷間加工を加えていない材料と同様に、応力の増加とともに発生域 CGR が増加する応力依存性があり、その傾向の材料による影響は顕著ではないと考えられる。なお、40%CW ヒート A 材については、データのバラツキが比較的大きく、傾向が見えにくくなっている。40%CW ヒート A 材の材料特性は他のヒートと顕著な違いはないので、データのバラツキが大きい理由は不明である。

図 4 から図 6 の矢印に示すように、同じ応力で比較すると、ほぼすべての材料で冷間加工を加えることにより、発生域 CGR は低下しており、同一応力下では冷間加工が発生域 CGR を抑制する傾向が見られ、その傾向の材料による影響は顕著ではないと考えられる。進展域では、同一応力下では冷間加工が進展域 CGR を増加させることは対照的に冷間加工は発生域 CGR を抑制する。

その理由としては、表 1 に示すように冷間加工により耐力が上昇しているためと考えられる。一般的に応力が耐力を超えると SCC の感受性が増加するといわれており<sup>(6)</sup>、冷間加工による耐力の上昇が発生域 CGR を抑制したと考えられる。また、冷間加工が進展域 CGR を増加させる要因として、冷間加工により材料中に導入された空孔が応力勾配により、き裂先端近傍に集積し、粒界結合力を低下させる機構も考えられており<sup>(7)</sup>、平滑表面では応力勾配がなく、き裂の発生にはこの様な機構が働きにくいと考えられる。



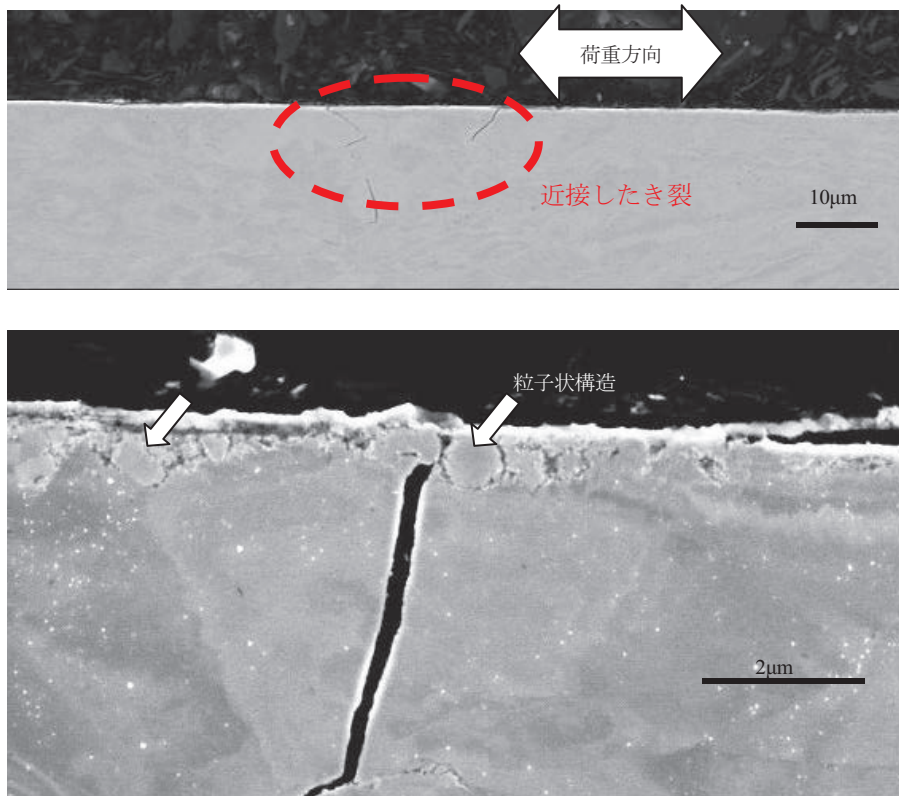


図 12 平板定荷重試験片き裂断面観察例  
(1021 時間, 40%CW ヒート B 材,  $1.0 \sigma_y$ ,  $360^\circ\text{C}$ )

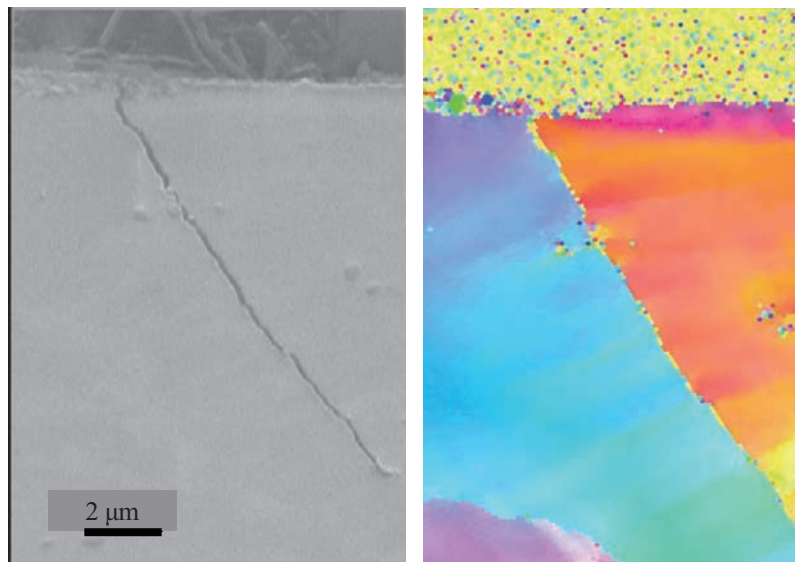


図 13 平板定荷重試験片き裂の EBSD 観察例  
(1021 時間, 40%CW ヒート B 材,  $1.0 \sigma_y$ ,  $360^\circ\text{C}$ )

冷間加工材では、応力の増加とともに発生域 CGR が増加する応力依存性、冷間加工を加えていない材料に比べて同じ応力では発生域 CGR が抑制される傾向が異なるヒート材でもほぼ同様に見られ、本研究の範囲内で冷間加工材の発生域 CGR に及ぼすこれらの影

響は異なる材料でも同様に働くと考えられる。

#### 4.2. 微小き裂の発生・成長挙動

耐力比 1 近傍の負荷応力の条件下で、発生に及ぼす

試験時間の影響について見ると、き裂の深さについては図8に示すように、試験時間の増加とともに最大き裂深さも深くなる傾向が見られた。CW40%とCW20%材で最大き裂深さの時間変化に顕著な差は見られない。き裂数については図7に示すように、冷間加工を加えていない材料では1000時間でき裂の発生は見られないが、20%および40% CW材では試験時間の増加とともにき裂数も多くなる傾向が見られ、本研究の範囲で冷間加工材のき裂はその深さ、数の両方が時間とともに増加している。耐力比1近傍の応力負荷条件下での発生域 CGR については、図9に示すようにおよそ  $1 \times 10^{-11} \text{m/s}$  であり、試験範囲内で顕著な変化はないと考えられる。

本研究では深さ等異なる条件のき裂から発生域 CGR を求めており、試験条件の妥当性確認のため、得られた CGR が発生域のものであり、進展域に移行していないかを検討する。き裂の進展域では複数き裂の合体成長過程によりき裂の進展速度が急激に増加するといわれている<sup>(3)</sup>。複数き裂が合体するにはき裂の間隔が短い必要がある。比較的き裂の発生数の多いサンプルでは観察領域 40mm に 114 個のき裂が観察され、平均き裂間隔は  $351 \mu\text{m}$  とかなり大きいものとなる。き裂の発生間隔に規則性は見られず、き裂間の距離が長いものと短いものが混在している。図12の上の図に示すようにき裂の間隔が短いものでは  $10 \mu\text{m}$  程度となっているが、き裂が合体したことを示すものは断面からは観察されなかった。同じサンプルの表面では図11に示すように  $50 \mu\text{m}$  を超えるき裂が観察されたが、ほぼ直線的な形状であり、単一き裂が成長したように見える。冷間加工を加えていないニッケル基合金で平板定荷重を用いたき裂深さと試験時間の関係は図14に示すように、き裂深さ  $100 \mu\text{m}$  ではき裂進展速度が小さく、 $200 \mu\text{m}$  を超えたき裂深さではき裂進展速度が増加していることが報告<sup>(3)</sup>されている。本研究で測定された最大き裂深さは  $100 \mu\text{m}$  程度であり、き裂深さとしては図14のき裂進展速度の小さい領域である。また、本研究で測定された最大の発生域 CGR は  $2.1 \times 10^{-11} \text{m/s}$  であり、図14の発生域 CGR  $1.9 \times 10^{-11} \text{m/s}$  とほぼ同等となっている。本研究の範囲内では複数き裂が合体した兆候が見られないこと、平均的なき裂間隔が大きいこと、試験時間に対してき裂深さや発生域 CGR の増加が急激ではないこと、き裂深さが報告されているき裂進展速度が変化する深さより小さいことから、き裂としては発生域であると考えられる。

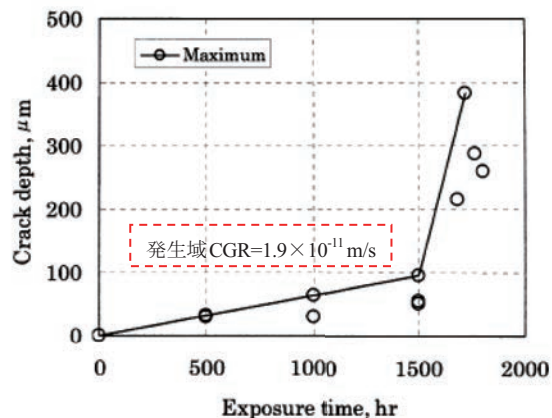


図14 ニッケル基合金のき裂進展の時間変化<sup>(3)</sup>  
(材料: MA600, 応力: 529 MPa, 温度: 360°C,  
試験水: 500 ppmB(ほう酸)+2 ppmLi(水酸化リチウム)  
+ 溶存水素 4 ppm)

#### 4.3. 微小き裂の起点

き裂の起点の情報を得るため、深さ数  $\mu\text{m}$  程度の極初期のき裂の断面を観察した結果では、図12の下の図に示すように、試験片の表層には加工によってできたと思われる微細な粒子状の構造が見られ、この粒状構造の界面と結びついているように見えるき裂が観察された。このことは材料表面の粒子状構造の界面が選択的に腐食され、粒子状構造物直下の粒界と結びつき、き裂の起点となることを示唆すると考えられる。また、微小なき裂を含む結晶の方位差を断面のEBSDにより調べた結果、図13に示すように、極表面からき裂は粒界に沿っており、き裂は初期の段階から粒界割れであると考えられるが、き裂の起点に関しては更に詳細な分析が必要である。

#### 5. まとめ

20%および40%冷間加工を加えた3種類の600合金を平板試験片に加工し、発生域 CGR を測定した結果、以下の知見が得られた。

- (1) 負荷応力の増加と共に発生域 CGR が増加する応力依存性は冷間加工を加えても変わらない。
- (2) 同じ負荷応力で比較すれば、発生域 CGR は冷間加工により抑制されるか、ほぼ同程度である。



## 文献

- (1) 戸塚信夫, 釜谷昌幸, 藤井克彦, 寺地巧, 「PWR 一次系環境下における 600 合金の応力腐食割れの発生と予測」, INSS MONOGRAPHS No.3, 原子力安全システム研究所, (2008).
- (2) 戸塚信夫, 酒井俊治, 中島宣夫, 光田弘道, 「MA600 合金の PWSCC 挙動に及ぼす溶存水素の影響」, INSS JOURNAL Vol.6, 原子力安全システム研究所, pp121-127(1999).
- (3) M. Kamaya, N. Totsuka, "Influence of interaction between multiple cracks on stress corrosion crack propagation", Corrosion Science, 44, p2333 (2002).
- (4) 酒井俊治, 戸塚信夫, 釜谷昌幸, 中島宣夫, 「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」, INSS JOURNAL Vol. 7, 原子力安全システム研究所, pp129-136(2000).
- (5) 「平成 17 年度 Ni 基合金応力腐食割れ進展評価技術実証に関する事業報告書」, 独立行政法人原子力安全基盤機構, (2007).
- (6) Z. Szklarska-Smialowska, "Factors Influencing IGSCC of Alloy 600 in Primary and Secondary Waters of PWR Steam Generators", Proceedings of Fourth International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors, TMS, August 6-10, 1989, in Jekyll Island, Georgia, 6-1 (1989).
- (7) K. Arioka, T. Yamada, T. Miyamoto, T. Terachi, "Formation of Cavities Prior to Crack Initiation and Growth on Cold-Worked Carbon Steel in High-Temperature Water", Corrosion Science, 66(1), (2010).