

実機模擬690合金のPWSCCき裂進展速度

PWSCC crack growth rate of alloy 690 to simulate actual plant material

福村 卓也 (Takuya Fukumura) *¹ 戸塚 信夫 (Nobuo Totsuka) *¹

要約 国産690合金き裂進展速度を把握するために、実機プラントで使用実績のある2社の690合金を入手し、冷間加工を加えたTT690合金のPWR一次系模擬環境中でPWSCCき裂進展速度を評価した。20%冷間加工材のき裂進展速度は2社とも 5×10^{-11} m/s以下であり、Bettisから報告されたような速いき裂進展速度ではなかった。また2社のTT690合金のき裂進展速度には最大で2.5倍程度の差がみられた。

キーワード ニッケル基合金, TT690, 冷間加工, 発生域き裂進展速度, PWR

Abstract In order to understand the PWSCC crack growth rate of domestically produced alloy 690, alloy 690 materials were obtained from two companies which supply materials that are used in actual plants. PWSCC crack growth rates of cold worked alloy TT690 were measured under simulated PWR primary water conditions. The crack growth rates of 20% cold-worked alloy TT690 from both companies were less than 5×10^{-11} m/s, and the crack growth rates were not as fast as reported from Bettis. Also it was observed that there was up to about 2.5 times difference in the crack growth rates of TT690 of the two companies.

Keywords nickel based alloy, TT690, cold work, 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) の圧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。ミルアニール (MA, mill annealed) 600合金は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^{(1)・(2)}。そのため、従来のMA600合金からより耐SCC性が高いとされる特殊熱処理 (TT, thermal treatment) 690合金に材料変更が行われた。

TT690合金は600合金よりCr含有量が高く、さらにTT処理という最終熱処理を加えることにより、粒界に炭化物を十分に析出させた材料である。冷間加工を加えていないTT690合金はMA600合金に比べて優れた耐SCC性を示すが、冷間加工を加えたTT690合金では冷間加工を加えていないMA600合金より高いき裂進展速度を示すことが

Bettisにより報告⁽³⁾された。他の研究機関からも冷間加工を加えたTT690合金のき裂進展速度について報告^{(4)・(5)}がなされたが、 $10^{-13} \sim 10^{-9}$ m/sの広い範囲に分布している。き裂進展速度にバラツキが大きい原因として材料や試験条件の違いが考えられるが系統的には評価されていない。そのため国内で使用されているTT690のPWSCCき裂進展挙動を把握するため、2種類の実機模擬690合金材 (実機材の690合金塊 (ビレット) を入手し、最終熱処理と冷間加工を実施) を0.5インチのコンパクトテンション (CT, compact tension) 試験片に加工し、PWR一次系模擬環境下、定荷重試験でき裂進展速度を調べ、材料の粒界炭化物占有率等の材料因子との関係を調べた。

2. 試験方法

2-1. 供試材

供試材は日本のプラントで使用実績のあるメーカ

*1 (株)原子力安全システム研究所 技術システム研究所

2社(A社およびB社)の690合金ビレットを入手し、実機相当の特殊熱処理(TT処理)を実施し、その後圧延により20%の冷間加工を加えた。それぞれ

の材料のTT処理条件、材料組成および機械的性質を表1に示す。

表1 TT690合金のTT処理条件(上), 材料組成(中)および機械的性質(下)

メーカー	TT処理条件
A	1075℃ 2h-水冷+700℃ 15h-空冷
B	1040℃ 1.5h-水冷+720℃ 10h-空冷

単位:重量%

メーカー	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Fe	Cu
A	0.021	0.15	0.30	0.010	0.001	60.57	29.5	9.15	0.03
B	0.015	0.17	0.05	<0.005	<0.001	60.7	29.3	9.09	<0.01

メーカー	冷間加工度 (%)	耐力 (MPa)	引張強さ (MPa)	伸び (%)	硬さ (Hv)	温度 (℃)
A	20	701	770	17.5	254	室温
		612	644	13.0	-	320
		608	645	13.2	-	360
B	20	641	762	32.1	262	室温
		578	640	25.0	-	360

2-2. PWSCC き裂進展試験方法

PWSCC き裂進展速度の測定にあたり、供試材を図1に示す0.5TCT試験片に加工した。予き裂は大気中で疲労により導入し、その長さは約2mmである。試験片はエタノールとアセトンの混合液で脱脂洗浄し、酸化ジルコニウムの絶縁材で試験片を絶縁して図2に示す液循環式腐食試験装置に取り付けた。

水質に関しては、ほう酸をほう素換算で500ppm、水酸化リチウムをリチウム換算で2ppm、溶存水素濃度を2.7ppmとした。水質調整はイオン交換水にほう酸と水酸化リチウムを添加して所定の濃度とし、水質調整タンクにおいて高純度アルゴンガスで脱気し、水素ガスを添加して所定の溶存水素濃度に調整した。

試験温度に関しては、同じニッケル基合金である600合金の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⁽¹⁾、温度加速のため、試験温度を360℃とした。所定の試験温度に昇温後、荷重を負荷した。負荷応力は応力拡大係数(K値)の初期値が約30MPa・m^{0.5}となるように設定し、定荷重試験を実施した。

き裂進展量の評価に関しては、約3000から7700時間の試験後、試験片を液循環式腐食試験装置から

取り出し、大気中で破面を開放し、き裂進展量を測定した。き裂進展は破面をデジタルマイクロスコップと走査型電子顕微鏡(SEM)で観察し、き裂進展量を等間隔に10点測定し、その最大値と平均値を求めた。なお、PWSCCが局所的に進展しているものについては、その最大値のみを評価した。

き裂進展速度 CGR の評価に関しては、式(1)で示すように最大PWSCC き裂進展量 α_{MAX} を試験時間 t (荷重を負荷した時間)で割ることにより最大き裂進展速度 CGR_{MAX} を、式(2)で示すように平均PWSCC き裂進展量 α_{AVE} を試験時間 t で割ることにより平均き裂進展速度 CGR_{AVE} を求めた。なお、一部サブクラック(他のき裂から枝分かれしたき裂が開放破面上において開口き裂として観察されたもの)のみが観察された破面に関しては、サブクラックが観察された深さを α_{MAX} とみなして、 CGR_{MAX} を評価した。また、試験片の方位に関しては図3に示す全6方位について CGR を求めた。

$$CGR_{MAX} = \frac{\alpha_{MAX}}{t} \quad \text{式(1)}$$

$$CGR_{AVE} = \frac{\alpha_{AVE}}{t} \quad \text{式(2)}$$

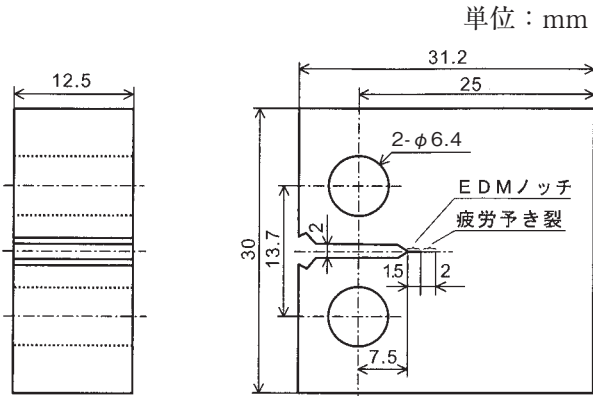


図1 0.5TCT試験片形状および寸法

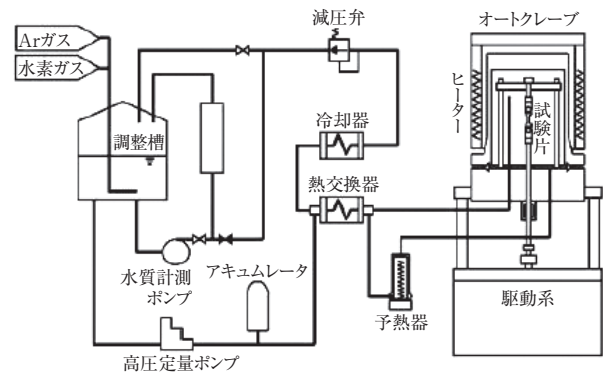


図2 液循環式腐食試験装置系統

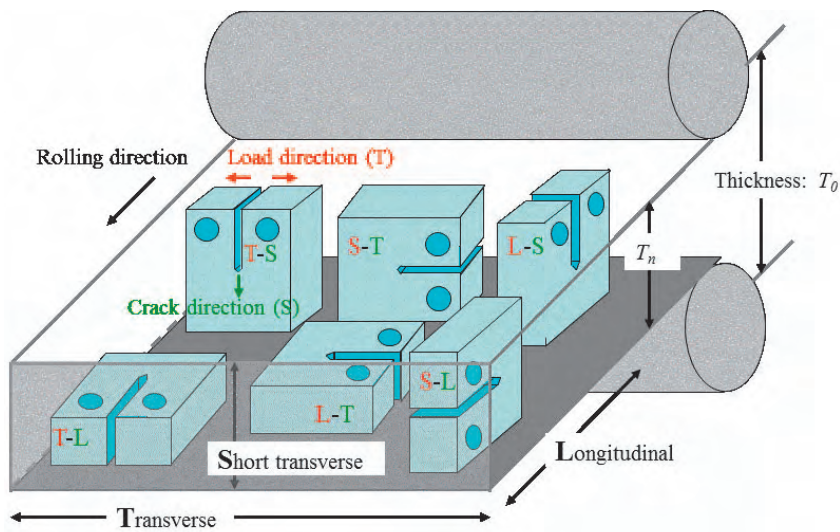


図3 冷間加工材の方位

2-3. 粒界炭化物占有率測定方法

粒界炭化物占有率の測定に関しては、図4に示すように0.5TCT試験片を厚さ3mmで切断し、内側断面をコロイダルシリカでの鏡面仕上げまで研磨し、観察面とした。一つのサンプルにつき予き裂先端近傍の粒界三重点を含む10視野をSEMで拡大観察し、粒界と粒界炭化物の長さを計測した。粒界炭化物占有率 C_C は式(3)に示すように粒界炭化物の長さ L_C の総和を粒界長さ L_{GB} の総和で割ることにより求めた。

$$C_C = \frac{\sum L_C}{\sum L_{GB}} \quad \text{式(3)}$$

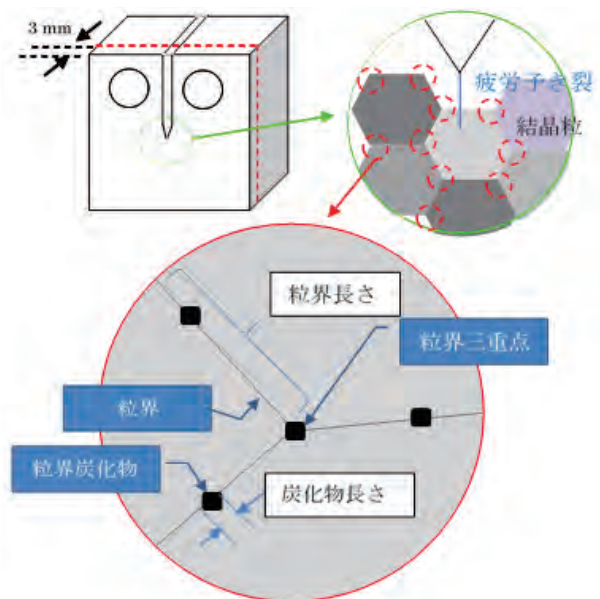


図4 粒界炭化物占有率測定イメージ

3. 試験結果

3-1. き裂進展速度の測定結果

き裂進展試験後の破面の観察例（A社方位S-L）を図5に示す。A社の方位S-L（試験時間5252h）では予き裂先端から連続した予き裂とは異なる破面が観察され、当該部のSEMによる拡大観察から粒界型応力腐食割れ（IGSCC）破面であることが確認された。

A, B両社の全6方位の破面の比較を図6に示し、き裂進展速度を評価した結果を表2に示す。図6中IGSCC箇所を白の矢印で示した。破面形態に関しては、A社のTT690合金では、方位S-Lで連続したIGSCC、方位T-Sでほぼ連続したIGSCC、方位T-Lで複数個所に局所的なIGSCC、方位S-TおよびL-Tで1～2箇所の極めて局所的なIGSCC、方位L-Sではサブクラックのみが観察された。B社のTT690

合金では、方位S-Lで複数個所に局所的なIGSCC、方位L-SおよびS-Tで1～2箇所の極めて局所的なIGSCC、方位T-L、T-SおよびL-Tではサブクラックのみが観察された。

CGR_{MAX} に関しては、6方位での測定結果として、A社のTT690合金では、き裂進展試験時間4989～7687時間で $4.29 \times 10^{-12} \sim 4.42 \times 10^{-11} \text{m/s}$ 、B社のTT690合金では、き裂進展試験時間3000～6477時間で、 $2.96 \times 10^{-12} \sim 1.75 \times 10^{-11} \text{m/s}$ を得た。また CGR_{AVE} に関しては、A社の方位S-LおよびT-Sでそれぞれ、 3.23×10^{-11} と $1.13 \times 10^{-11} \text{m/s}$ を得たが、A社のそれ以外方位およびB社の全ての方位では局所的なIGSCCあるいはサブクラックしか観察されなかったため、 CGR_{AVE} は評価対象外とした。

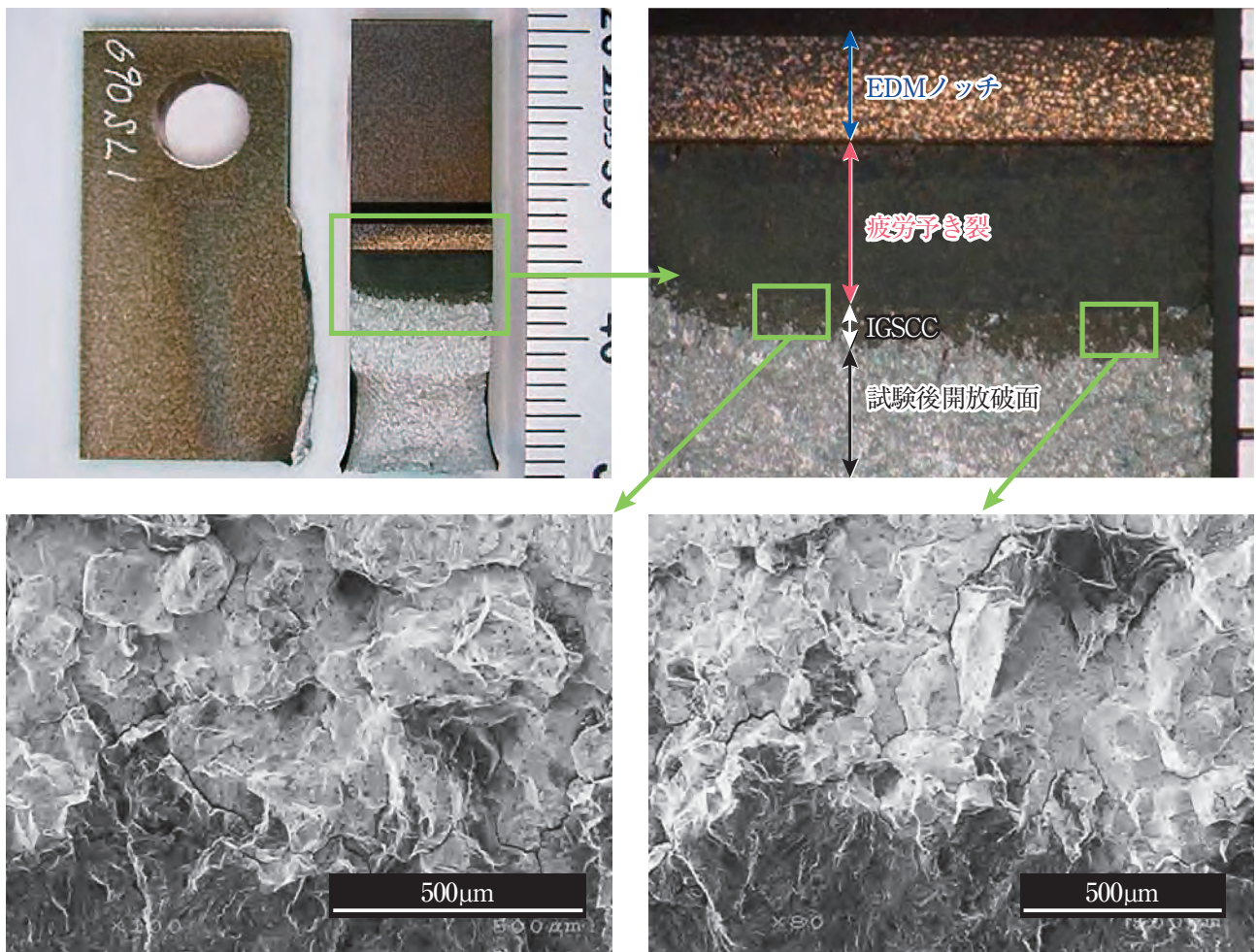


図5 破面観察例（左上：開放後の0.5TCT試験片，右上：破面部拡大，左下および右下：IGSCC部拡大）

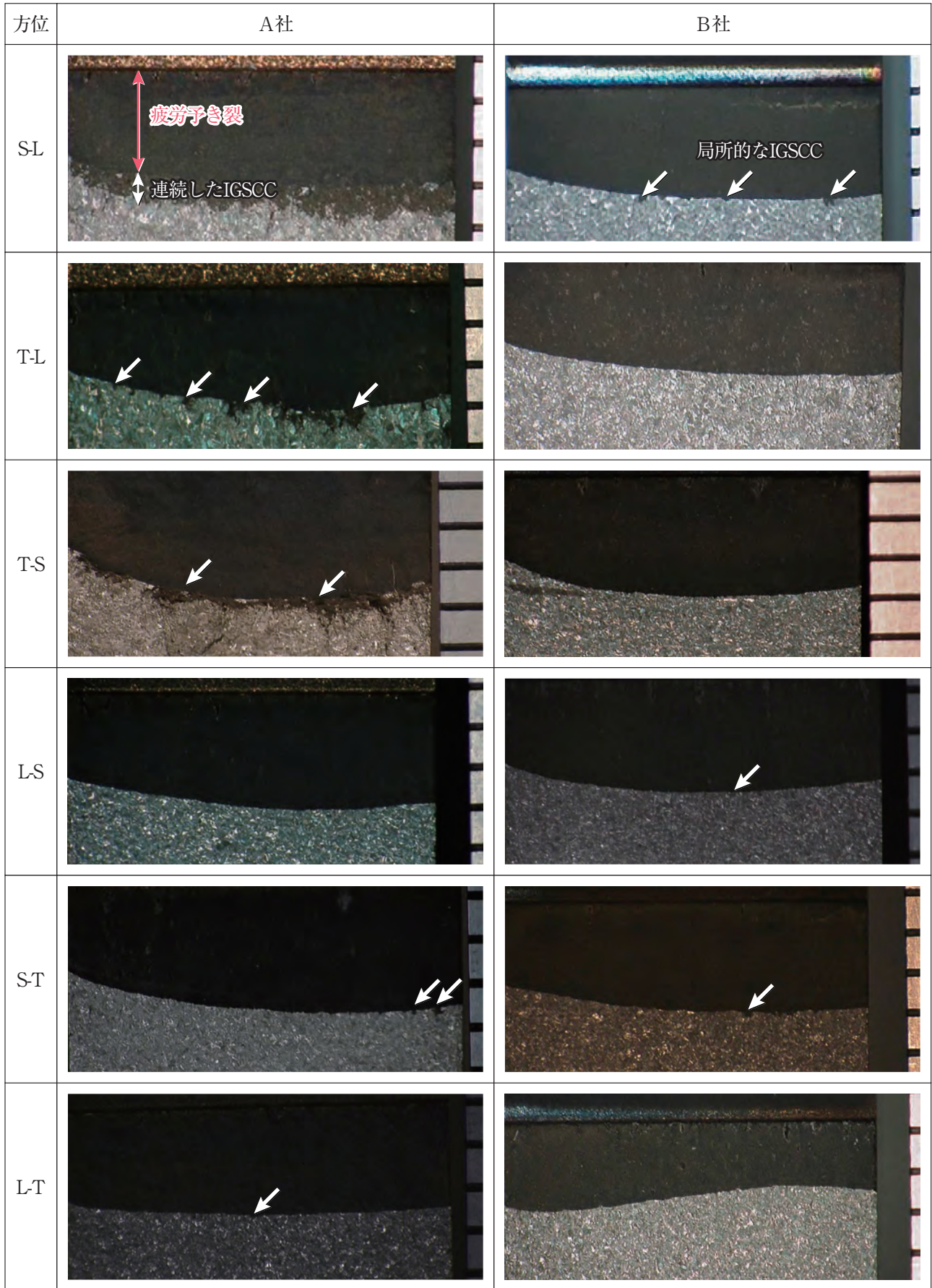


図6 CW20%TT690合金のPWSCC破面のA,B社間および方位間の比較

表2 CW20%TT690合金のき裂進展速度測定結果 (温度360℃, CW20%, 応力拡大係数初期値約30MPa・m^{0.5})

メーカー	方位	CGR_{MAX} (m・s ⁻¹)	CGR_{AVE} (m・s ⁻¹)	試験時間 (h)	破面形態
A	S-L	4.42×10^{-11}	3.23×10^{-11}	5252	連続したIGSCC
	T-L	2.99×10^{-11}	-	5252	局所的なIGSCC
	T-S	2.30×10^{-11}	1.13×10^{-11}	7687	ほぼ連続したIGSCC
	L-S	4.29×10^{-12}	-	4989	サブクラック
	S-T	1.20×10^{-11}	-	4989	極めて局所的なIGSCC
	L-T	6.35×10^{-12}	-	4989	極めて局所的なIGSCC
B	S-L	1.75×10^{-11}	-	3000	局所的なIGSCC
	T-L	1.51×10^{-11}	-	4296	サブクラック
	T-S	1.22×10^{-11}	-	4296	サブクラック
	L-S	2.96×10^{-12}	-	6477	極めて局所的なIGSCC
	S-T	1.22×10^{-11}	-	3000	極めて局所的なIGSCC
	L-T	6.39×10^{-12}	-	3000	サブクラック

3-2. 粒界炭化物占有率測定結果

粒界炭化物占有率の測定例を図7示す。1μm以下の大きさの炭化物が多数析出しており、そのほとんどが粒界上に析出している。AおよびB社の粒界炭化物占有率等を10視野について整理したものを図8に示す。粒界炭化物占有率C_cはA社では0.33

～0.80の範囲に分布し、その平均は0.50であった。B社では0.30～0.61の範囲に分布し、その平均は0.47であった。

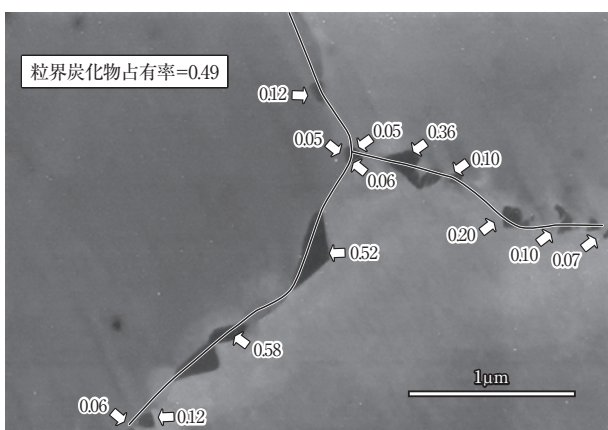
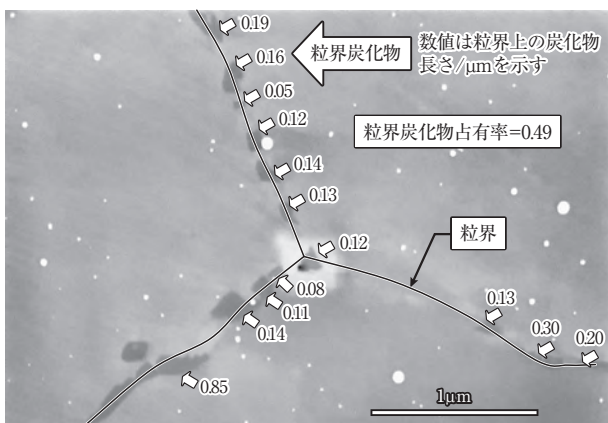


図7 粒界炭化物占有率測定例 (上: A社, 下: B社)

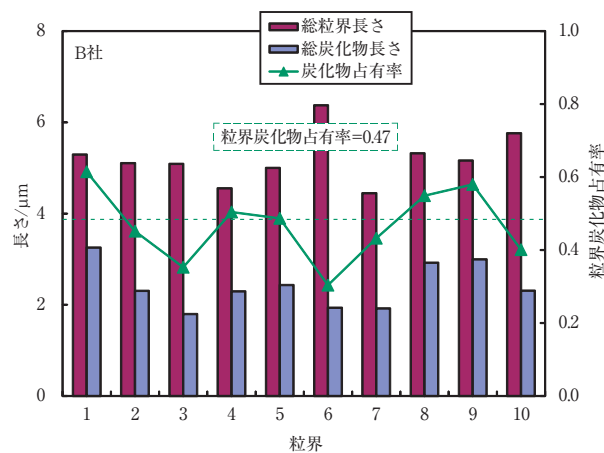
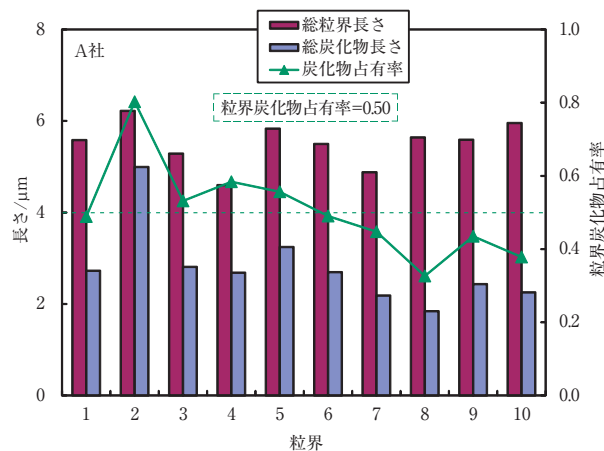


図8 粒界炭化物占有率測定結果 (上: A社, 下: B社)

4. 考察

4-1. 実機模擬TT690合金のPWSCCき裂進展速度

温度360℃，PWR一次系模擬水中，冷間加工度20%，応力拡大係数約30MPa・m^{0.5}の条件で0.5TCT定荷重によりPWSCCき裂進展試験を実施した結果，試験時間3000～7687時間で12個中2個の試験片に連続したIGSCC破面が見られ，他の6個の試験片に局所的なIGSCC破面が見られ，残りの試験片にもIGSCCに起因すると考えられるサブクラックが観察された。これより国産のTT690合金でも冷間加工が加わるとPWSCCによるき裂進展は起こりうることが確認された。

き裂進展速度に関してはA社のCGR_{MAX}は4.29 × 10⁻¹²～4.42 × 10⁻¹¹m/s，B社のCGR_{MAX}は2.96 ×

10⁻¹²～1.75 × 10⁻¹¹m/sである。このき裂進展速度CGR_{MAX}の範囲を報告⁽⁴⁾されている690合金のき裂進展データと比較したものを図9に示す。図9のき裂進展速度には冷間加工度，温度等異なる条件のデータも含まれているので大きくばらついている。比較的条件の近いき裂進展速度の測定として，冷間加工度20%，応力拡大係数約32MPa・m^{0.5}，方位S-Lの条件で海外ATI社製TT690のき裂進展速度4.5 × 10⁻¹¹m/sが報告⁽⁹⁾されており，A社方位S-LのCGR_{MAX}の4.29 × 10⁻¹¹m/s とほぼ同程度となっている。

本研究で測定されたき裂進展速度は文献データの範囲内であり，Bettisから報告されたほぼ同じ応力拡大係数のき裂進展速度に比べて一桁以上小さいことが確認された。なお，図9中の灰色の曲線は冷間加工を加えていない600合金のき裂進展速度線（出典：MRP-55⁽¹²⁾）を比較として示されたものである。

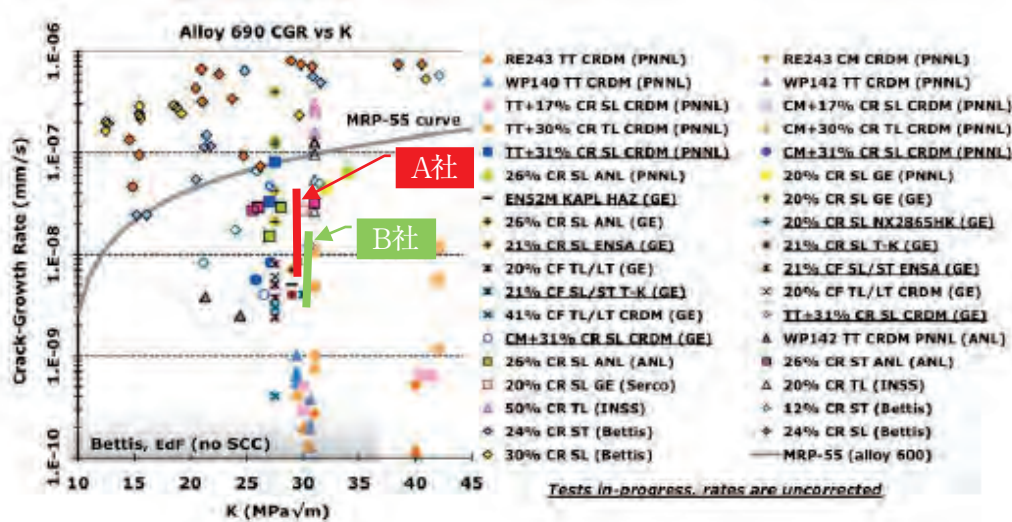


図9 TT690のき裂進展速度と文献データ⁽⁴⁾との比較

4-2. PWSCCき裂進展速度の方位依存性

CGR_{MAX}を方位で整理したものを図10に示す。A社，B社ともに方位依存性が見られ，A社の方位依存性はS-L>T-L>T-S>S-T>L-T>L-Sであり，B社の方位依存性はS-L>T-L>T-S≈S-T>L-T>L-Sであり，A社とB社でほぼ同様の方位依存性が見られた。これより6方位のうちS-Lのき裂進展速度が最大であることが確認された。TT690合金の方位依存性について系統的に調べられた例はないが，S-L>T-SというEPRIの報告⁽⁶⁾やS-L>T-LというBrummerらの報告⁽⁴⁾と整合している。

S-L方位のき裂進展速度が大きくなる理由については，寺地らは20%冷間加工を加えたステンレス鋼のき裂進展速度におよぼす方位依存性の中で，幾何学的に結晶粒がL方位に扁平な変形することが寄与し，き裂の進展方向がL方位の場合，S方位より直線的にき裂が進展し易いため，き裂進展速度が大きくなると考察⁽⁷⁾しており，TT690合金に関しても同様の機構が働くことが推察される。

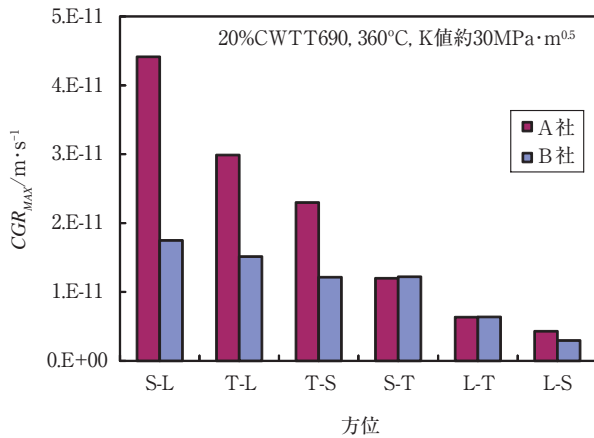


図10 PWSCCき裂進展速度の方位依存性

4-3. PWSCCき裂進展速度の材料依存性

図10に示すようにA社とB社のTT690合金の CGR_{MAX} を比較すると、方位S-L,T-L,T-S,L-SではA社の方がB社より大きく、方位S-T,L-Tではほぼ同等であった。また表2に示すようにA社のTT690合金では5252時間で方位S-Lに連続的なIGSCC破面が観察されたのに対し、B社では3000~6477時間でいずれの試験片も局所的なIGSCC破面しか観察されなかった。これらより国産のTT690合金のPWSCCき裂進展速度はメーカーによる違いが見られ、A社の材料の方がB社より速いことが確認された。ただしその違いは CGR_{MAX} でみてS-L方位で最大2.5倍程度である。

A社とB社のTT690合金では表1に示すように化学組成のPおよびMnや機械的特性の伸びに違いが見られる。PについてはA社、B社でそれぞれ0.010と<0.005wt%でA社の方が大きく、MnについてはA社、B社でそれぞれ0.30と0.05wt%でA社の方が大きく、360℃の伸びについてはA社、B社でそれぞれ13.2と25.0%でA社の方が小さい。

一般的にPは不純物として粒界偏析し、偏析した不純物により粒界が脆化する機構が知られている⁽¹⁰⁾。A社のP濃度が高いことは、A社の粒界がより脆化し、PWSCCき裂進展速度を増加させた可能性が考えられる。また、鉄鋼材料の焼き戻し脆化ではMnは粒界偏析を促進することが知られている⁽¹¹⁾。ニッケル基合金のPWSCCき裂進展速度におよぼすMnの影響は把握されていないが、鉄鋼材料と同様の機構が働くとすれば、A社のMn濃度が高いことにより粒界偏析が促進された可能性がある。また、高強度材のSCC(遅れ破壊)では伸び性を向上さ

せることにより耐SCC性が向上することが報告⁽⁸⁾されている。A社の伸びが小さいことは、PWSCCき裂進展速度が大きいことと整合する。ただし、ニッケル基合金でのPやMn含有率の違いと粒界不純物偏析、粒界脆化、伸びやPWSCCき裂進展速度の関係は定量化されておらず、本研究で確認された材料の違いでPWSCCき裂進展速度の差を説明できるかは今後の課題である。

PWRで用いられている690合金はSCC抑制のため粒界に炭化物を析出させるTT処理が行われている。そのため、粒界炭化物の析出状況の違いが材料間のき裂進展速度の違いに影響しているか検討した。粒界炭化物占有率は図8に示すように平均するとA社とB社でそれぞれ0.50と0.47で僅かにA社の方が大きかった。しかしながら、その分布はA社では0.33~0.80の範囲に分布し、B社では0.30~0.61の範囲に分布し、両社の材料とも視野毎のバラツキが大きかった。このため粒界炭化物占有率の差でき裂進展速度の違いを説明することは難しい。

次に粒界炭化物のサイズの違いについて検討した。A社とB社のTT690合金の粒界炭化物析出状況各10視野で観察された粒界炭化物の長さの分布を比較したものを図11に示す。両社とも0.2 μ m以下の小さな粒界炭化物の割合が多く、1 μ mに近いものも僅かに観察される。粒界炭化物の長さの分布も顕著な違いは見られず、粒界炭化物の析出状況からき裂進展速度の違いを説明するのは難しい。なお、600合金のPWSCCに関しては粒界炭化物占有率を高めると耐SCC性が向上することが知られているが⁽¹⁾、690合金に関しては逆に粒界炭化物析出を抑制した材料でき裂進展速度が抑制される傾向も

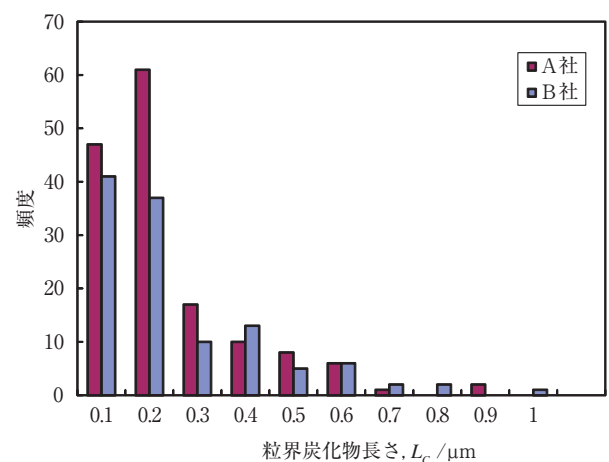


図11 粒界炭化物長さの頻度分布

報告⁽⁵⁾ されている。

いかなる材料間差異がどういう機構でき裂進展速度に影響を及ぼしているか知るためには、さらにミクロな観察や電気化学的な手法などを組み合わせて検討する必要があると考えられる。

5. まとめ

国産メーカー2社の690合金にTT処理と20%冷間加工を加えた実機模擬TT690合金を用い、360℃のPWR一次系模擬環境中で0.5TCT試験片定荷重試験でPWSCCき裂進展速度を測定し、以下の知見を得た。

1. 20%冷間加工を加えた国産TT690合金のき裂進展速度は最大でも 4.42×10^{-11} m/sでBettisから報告されている値より一桁以上小さい。
2. き裂進展速度には方位依存性が見られ、方位S-Lが最も速い。
3. メーカーによりき裂進展速度に最大2.5倍程度の差が見られたが、粒界炭化物占有率等からはその差を説明することは難しく、よりミクロな観察等さらなる検討が必要である。

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) I D.J. Paraventi and W.C. Moshier, "Alloy 690 SCC Growth Rate Testing," Proc. Workshop on Cold Work in Iron- and Nickel-Base Alloys, Toronto, Canada, EPRI, June 2007.
- (4) S. M. Bruemmer, M. B. Toloczko and M. J. Olszta, Pacific Northwest National Laboratory Investigation of Stress Corrosion Cracking in Nickel-Base Alloys, NUREG/CR-7103, Vol. 2, Nuclear Regulatory Research, Feb. 2012.
- (5) K. Arioka, T. Yamada, T. Miyamoto, and T. Terachi, "Dependence of Stress Corrosion Cracking of Alloy 690 on Temperature, Cold Work, and Carbide Precipitation – Role of Diffusion of Vacancies at Crack Tips," Corrosion 67 (3), March 2011.
- (6) Resistance of Alloys 690, 152, and 52 to Primary Water Stress Corrosion Cracking, EPRI, April 2013.
- (7) 寺地巧, 山田卓陽, 千葉吾郎, 有岡孝司, 「脱気高温水中におけるステンレス鋼の応力腐食割れ – 冷間加工度および加工方位の影響 –」, INSS JOURNAL Vol.3, 原子力安全システム研究所, pp179-193 (2006).
- (8) 例えば 並林, 藤田, 茨木, 隠岐, 神戸製鉄技報, Vol.54, No.3, p16.
- (9) M. B. Toloczko, M. J. Olszta, and S. M. Bruemmer, "One Dimensional Cold Rolling Effects on Stress Corrosion Crack Growth in Alloy 690 Tubing and Plate Materials" Proc. 15th Int. Conf. Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors, (2012).
- (10) 例えば 金属便覧改訂6版, 日本金属学会編, p330.
- (11) 例えば 渡辺十郎, 進藤弓弦, 村上賀国, 日本製鋼所技報, Vol.38, p69, (1978).
- (12) Crack Growth Rates for Evaluating Primary Water Stress Corrosion Cracking (PWSCC) of Thick-Wall Alloy 600 Material (MRP-55), EPRI, July 18, 2002.