

# PWR1次系模擬水中における TT690合金冷間加工材のSCC発生評価

SCC initiation in cold worked Alloy TT690 under simulated PWR primary water

寺地 巧 (Takumi Terachi) \*1      山田 卓陽 (Takuyo Yamada) \*1  
岡本 マキエ (Makie Okamoto) \*1      有岡 孝司 (Koji Arioka) \*1

**要約** PWR1次系模擬環境下及びその加速条件でTT690合金のSCC発生試験を試みた。20%CW材をブラントノッチCT試験片として加工し、亀裂が生じた場合のK値を $30\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ となるよう応力を付与して試験を実施した結果、40,635時間を経過した時点で、粒界と考えられる領域に長さ $20\mu\text{m}$ のSCCの核形成が観察された。更に4,882時間試験を継続したところ29nmの開口が生じ、SCC発生の前駆挙動が進行していることが明らかとなった。また、材料の塑性歪みを許容した $K=80\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ までの極端な高応力条件下では、8,369時間試験後の観察でSCCの核形成が認められ、高応力条件でSCCの核が生じ易いことが確認された。更に予め粒界にキャビティを生成させた試験片を用い、PWR1次系模擬環境下でSCC発生試験を実施した結果、2,269時間で開口亀裂が観察され、SCC発生にキャビティ生成が重要な役割を有することが分かった。何れの結果もSCC発生の前駆段階を確認したものだが、 $360^\circ\text{C}$ の加速条件でTT690合金(20%CW)を長時間高応力にさらした場合に、定荷重条件下でもSCCが生じる可能性があることが確認された。

**キーワード** TT690合金, 冷間加工, SCC発生, ブラントノッチCT試験, キャビティ生成, 高応力条件

**Abstract** SCC initiation tests under simulated and accelerated PWR primary water conditions were carried out using cold worked Alloy 690TT specimens. The  $20\mu\text{m}$  maximum length of SCC nucleation was confirmed on the blunt notch CT(compact tension)specimen with 20% cold work after a long-term exposure of approximately 40,635h. Although the crack did not show any obvious propagation, after 4,882h the 29nm crack mouth opening indicated continuing SCC initiation. Additionally, extremely high stress of  $80\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$  with slight deformation in specimens, caused similar SCC nucleation for the relatively short duration of 8,369h which indicated the extreme high stress condition induced the cracking. SCC initiation tests were also carried out using the specimens with prior cavity formation treatment in high temperature gas. Formation of SCC nucleation after a relatively few hours of 2,269h confirmed the importance of cavities for crack initiation. Since none of the specimens showed obvious crack propagation, the results ascertained the excellence resistance of Alloy 690TT toward SCC initiation. However, results of the constant load test under the  $360^\circ\text{C}$  temperature condition implied even Alloy 690TT have a potential for cracking in certain conditions.

**Keywords** Keywords: Alloy 690TT, cold work, SCC initiation, blunt notch CT test, cavity formation, high stress conditions

## 1. 緒言

加圧水型軽水炉 (pressurized water reactor, PWR) の1次系環境は高温高压水条件下にさらされるため、耐食性に優れるニッケル基合金が多く用いられている。ニッケル基合金は1次系圧力

バウンダリー接液面積の6~7割程度を占め、材料として当初は600合金が採用されてきた。しかし、1970年代に蒸気発生器 (steam generator, SG) 細管における応力腐食割れ (stress corrosion cracking, SCC) が多数報告されたことを受け、対策材としてTT690合金が開発された。TT690合金

\*1 (株)原子力安全システム研究所 技術システム研究所

はクロム濃度を高めることで耐SCC性を改善した材料であり、1989年よりSG細管への導入が進められている。現在まで実機プラントにおけるSCC発生は報告されておらず、その使用実績はTT690合金が耐SCC性に優れる材料であることを明確に示している。

一方、実験室条件においては、冷間加工を加えた場合にSCC進展の感受性を示すことが確認されている<sup>(1)~(9)</sup>。SCC進展に対しては、冷間加工や温度、応力が影響因子として寄与することが報告されており、傾向として600合金と類似のパラメータ依存性を持つことが分かっている。これらの知見は仮に実機でSCCが発生した場合、亀裂が伝播することを示唆している。そのため、SCCが顕在化する可能性を見極めるには、発生機構およびSCC発生に必要な条件について、その詳細を明らかにすることが重要と考えられる。

SCC発生機構に対しては、Ariokaら<sup>(10)</sup>がCANDU炉（重水減速重水冷却圧力管型炉）における炭素鋼のSCCおよびクリープ亀裂の発生を契機にキャビティ生成型の劣化機構解明について検討し、TT690合金に対しても粒界でのキャビティ生成が重要な役割を示すことを指摘している<sup>(11),(12)</sup>。この機構は粒界に集積した空孔がキャビティを生じさせることで粒界結合力を低下させるとした仮説である<sup>(13)~(16)</sup>。既にAriokaら<sup>(10)</sup>は410℃以上の高温大気中でTT690合金（20%CW材）が定荷重条件下で割れを生じさせ、その粒界にキャビティが生じることを明らかにしている。また、360℃のPWR1次系模擬環境下においても、0.1mmの予亀裂を導入したCT（compact tension）試験片で、2万時間以上の試験を実施した時に粒界にキャビティが生じることを確認している。

TT690合金のSCC発生に対する知見としては、強い冷間加工を加えた材料に変動応力を付与した時にSCCが生じることや、360℃1万時間程度の定荷重試験により微細なSCCの核が生じることが報告され始めており、加速条件においてはSCC発生の懸念が指摘されている<sup>(17)~(22)</sup>。他方、Maeguchiら<sup>(23)</sup>による冷間加工されていないTT690合金の焼鈍材

についての定荷重引張試験での検討では、11万時間経過時点でもSCCによる破断が生じていないことが報告され、TT690合金の優れた耐SCC性も確認されている。

TT690合金のSCC発生に関しては限られた知見しか存在せず、長時間供用後にSCCが発生する可能性を明確に否定する根拠は見当たらない。そのため、INSSにおいてもプラントノッチCT試験片を用いたSCC発生試験を長期に亘り取組み、SCC発生条件についての知見拡充を進めてきた。SCC発生試験としては、360℃の温度条件以外に加速を伴わない長期試験の他、材料の塑性歪みを許容する高応力を付与した試験を実施した。また、SCC発生の前駆段階の加速を目的として、PWR環境中での発生試験に先立ち450℃の高温大気中で応力を付与し（以降、キャビティ生成処理という）、粒界にキャビティを生じさせた試験片でのSCC発生試験も行った。本報ではこれらの知見を元に、長期間供用後にTT690合金がSCCを生じさせる可能性について論じる。

## 2. 実験方法

### 2.1 供試材および試験片

供試材にはTT690合金10%~30%CW（T-L）材を用いた。試験片の化学組成および加工材の機械特性を表1、表2にそれぞれ示す。Lot Aは比較の実機に近い材料として入手した素材であり、Lot Bは研究のために入手した材料である。いずれも溶体化処理の後、700℃で15時間の特殊熱処理（TT処理）を施した。試験片形状は図1に示すとおり、一般的にSCC進展試験に用いられる0.5TCT試験片と同じサイズである。しかし、予亀裂を導入せずノッチ先端部をR=0.5mmの形状とし、ノッチ底部に応力勾配を持つSCC発生試験片とした。本報では、この試験片をプラントノッチCT試験片と呼ぶ。前述した冷間加工材から、プラントノッチCT試験片をT-L方向で採取した。ノッチ底部はDP（ダイヤモンドペースト）1 $\mu$ m仕上げとし、表面加工層の影響

表1 供試材の化学組成

| 種類          | C     | Si   | Mn   | P     | S      | Cu   | Ni    | Cr    | Fe   |
|-------------|-------|------|------|-------|--------|------|-------|-------|------|
| Lot A (GKT) | 0.019 | 0.30 | 0.32 | 0.009 | 0.0006 | 0.04 | 59.25 | 30.18 | 9.42 |
| Lot B (GT)  | 0.022 | 0.32 | 0.31 | 0.01  | 0.0016 | 0.06 | 61.05 | 28.86 | 8.86 |



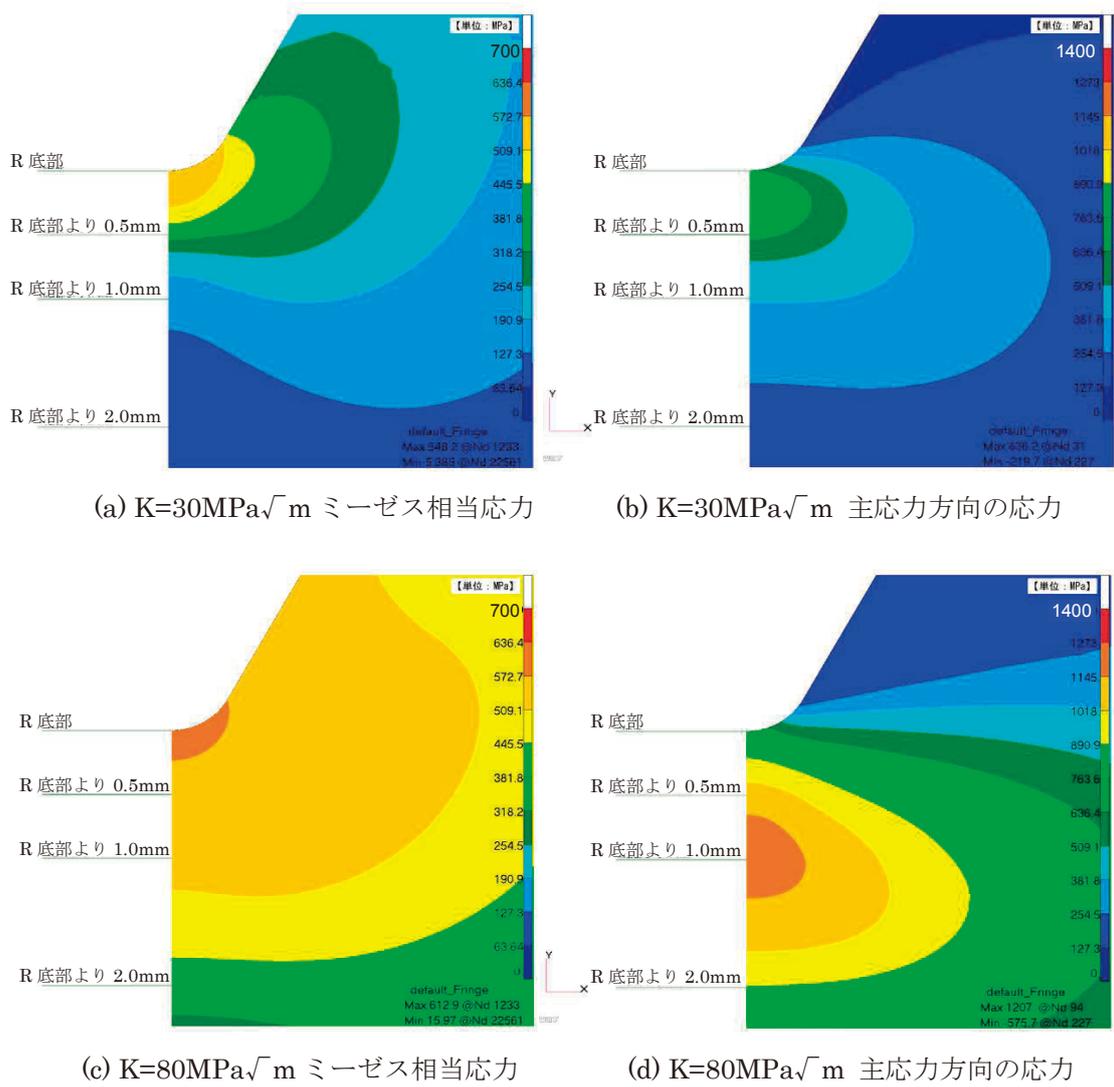
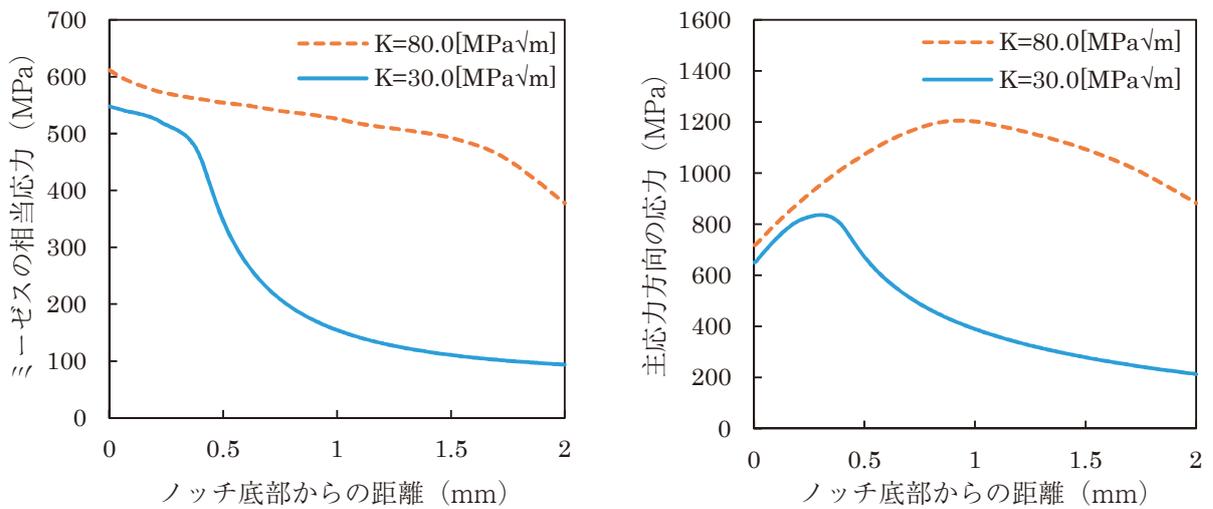


図2 応力コンター図 (TT690合金 (20%CW) 360°C条件)



(a) ミーゼス相当応力

(b) 主応力方向の応力

図3 TT690合金 (20%CW), 360°C条件における応力計算結果

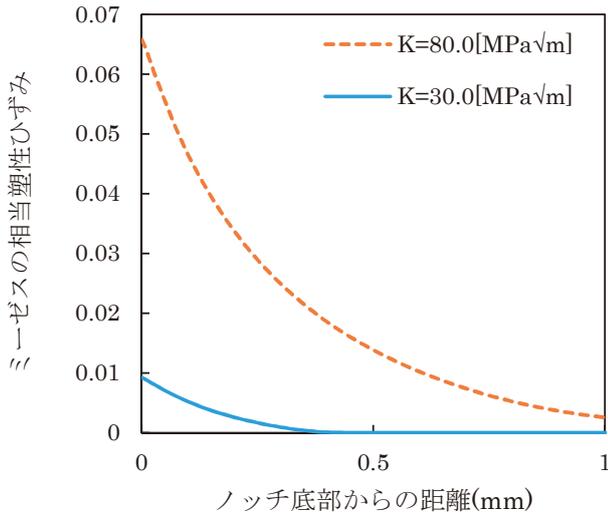


図4 TT690合金 (20%CW), 360℃条件におけるミューゼス相当塑性ひずみ

### 2.3 長時間SCC発生試験

試験水は標準的なPWR1次系模擬水とし、溶存水素を添加したほう酸、水酸化リチウム水 (500ppm B + 2ppm Li + 30cc-STP/kg · H<sub>2</sub>O) を用いた。試験温度は加速条件となる360℃、340℃と原子炉圧力容器の出口相当の320℃を選定し、液循環型の腐食試験装置により試験中の水質条件が一定となるよう管理した。標準的な試験はK値30MPa√m相当となる条件の荷重を付与し、試験中に変動荷重を付与しない定荷重試験とした。ただし、設備点検の必要性から長時間試験については約5,000時間毎に応力を下げて試験を中断し、亀裂の状態を観察した後試験を再開した。

試験条件の一覧を表3に示す。最も長期間実施した試験片は320℃の50%CW材 (GT69C50L) であり、既に50,988時間に到達している。また、高温側となる360℃では20%CW材 (GT69C20-8) が45,517時間経過している。

また、標準的な応力条件では非常に長時間の試験が必要となるため、一般的なSCC進展試験では許容されない小規模降伏条件、平面ひずみ条件を大きく逸脱する過大な荷重条件下でも試験を実施した。当該試験片については、冷間加工度20、30%の材料に対し亀裂を想定した場合の目標K値を約70MPa√m相当と約80MPa√m相当の2種類とした。試験後は走査電子顕微鏡 (scanning electron microscope, SEM) により、プラントノッチ底部のSCC発生状況を観察した。観察は主に200倍以上の倍率を用い、微小なSCC発生の有無について評価した。

### 2.4 キャビティ生成型加速試験

450℃の高温大気中で粒界にキャビティを生成させるキャビティ生成処理については、K=40MPa√m相当の応力条件を用いた。キャビティ生成処理後のノッチ底のSEMによる観察状況を図5に示す。220時間のキャビティ生成処理を施した試験片ではノッチ底部において亀裂発生は認められず、575時間ではごく一部に小さな粒界の開口が生じた状態となり、1200時間では明瞭な粒界亀裂が観察された。

キャビティ生成処理後に板厚の3mm部位を切断し断面を観察した結果を図6に示す。220時間の試

表3 TT690合金の長期SCC試験の一覧

| 試験片ID               | 溶製種別        | 冷間加工度 (%) | 温度 (℃) | 目標K値 (MPa√m) | 試験荷重 (kN) | 試験片板厚 (mm) | 試験時間 (h) |      |
|---------------------|-------------|-----------|--------|--------------|-----------|------------|----------|------|
| GT69C20-8           | Lot B (GT)  | 20        | 360    | 30           | 5.0       | 9.1        | 45,517   |      |
| GT69C20-6表面 (Crメッキ) |             |           | 320    |              |           |            | 49,614   |      |
| GT69C50L            |             | 320       | 50,988 |              |           |            |          |      |
| H2015GKT69C30BN01TL | Lot A (GKT) | 30        | 340    |              | 6.9       | 12.5       | 14,408   |      |
| H2015GKT69C30BN02TL |             |           | 340    |              |           |            | 13,428   |      |
| H2015GKT69C10BN03TL |             | 10        | 360    |              |           |            | 9.2      | 12.5 |
| H2015GKT69C30BN03TL |             | 30        |        | 13,832       |           |            |          |      |
| HGKT69C30-52        |             | 20        | 360    | 40           | 8.6       | 5.69       | 6,524    |      |
| HGKT69C20-52-1      |             |           |        | 80           |           |            | 8,369    |      |
| HGKT69C20-52-2      |             |           |        | 73           |           |            | 8,369    |      |
| HGKT69C30-53-1      |             | 30        | 360    | 80           | 8.4       | 5.69       | 5,276    |      |
| HGKT69C30-53-2      | 70          |           |        | 5,276        |           |            |          |      |

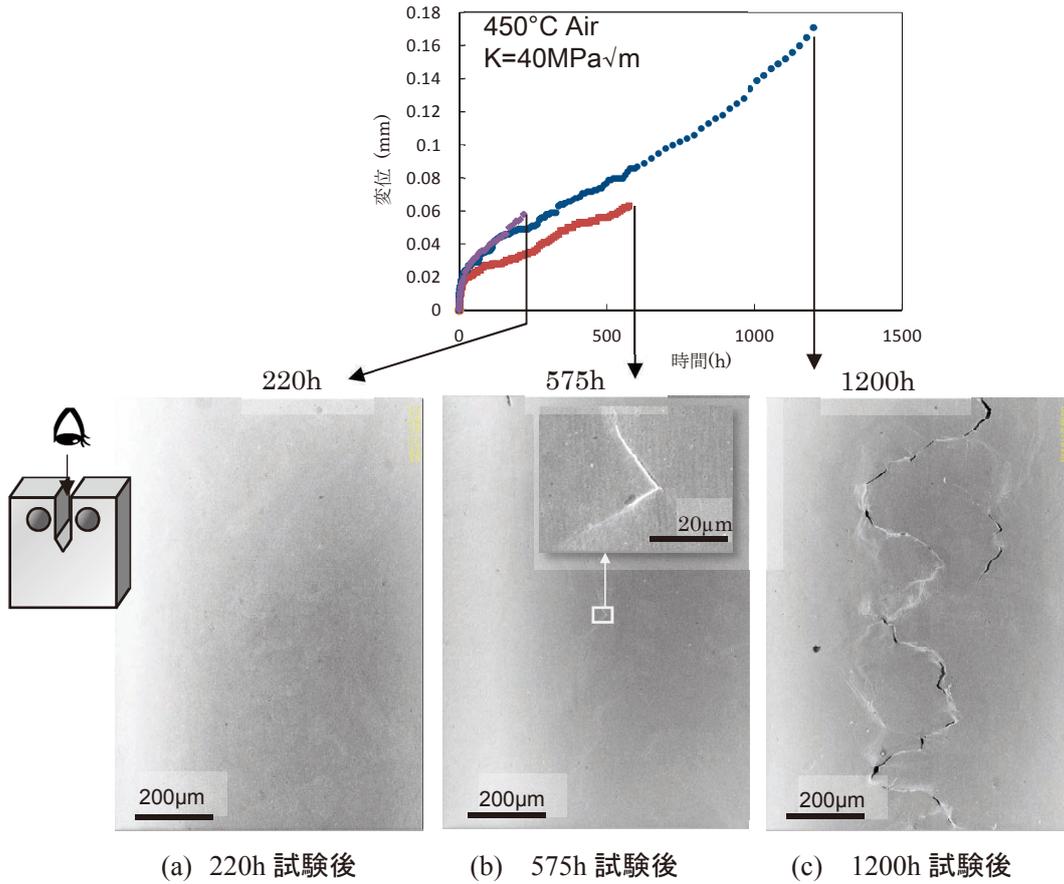


図5 キャビティ生成試験片ノッチ底部のSEM像 (450°C 大気中, 20% CW 材,  $K=40\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ 相当)

試験片では断面に亀裂は認められなかったが、一部の粒界には $0.15\mu\text{m}$ 程度の微小なキャビティが生じていることが確認された。一方、575時間の試験片については、深さ約 $1.5\text{mm}$ の亀裂が材料内部で成長

し、粒界でも $0.3\mu\text{m}$ 程度の比較的大きなキャビティが確認された。図7に断面観察で確認された亀裂長さと同様にキャビティ生成処理時間の関係を示す。450°Cの高温大気中では200時間程度で亀裂が材料内部で

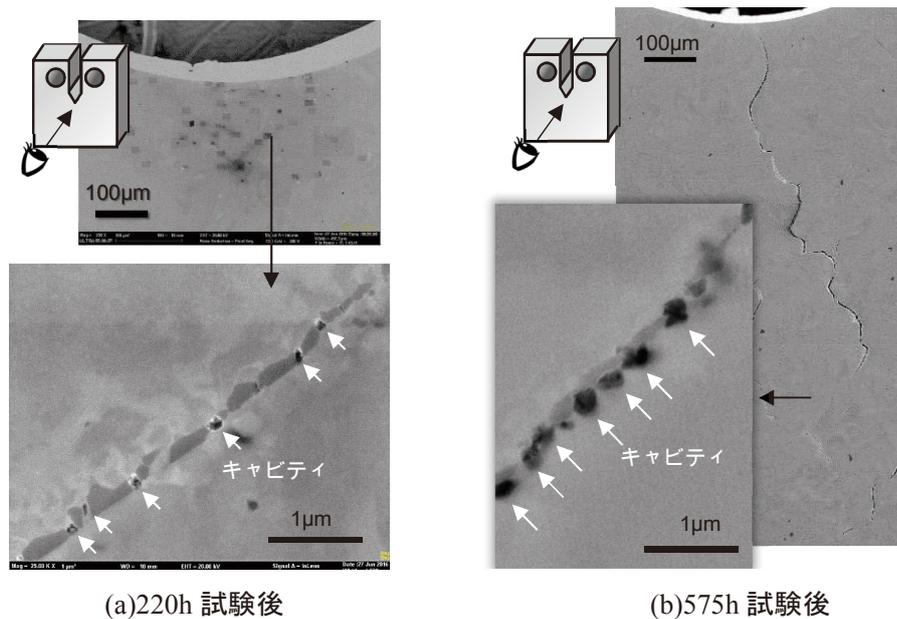


図6 キャビティ生成試験片断面のSEM像 (450°C 大気中, 20% CW 材,  $K=40\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ 相当)

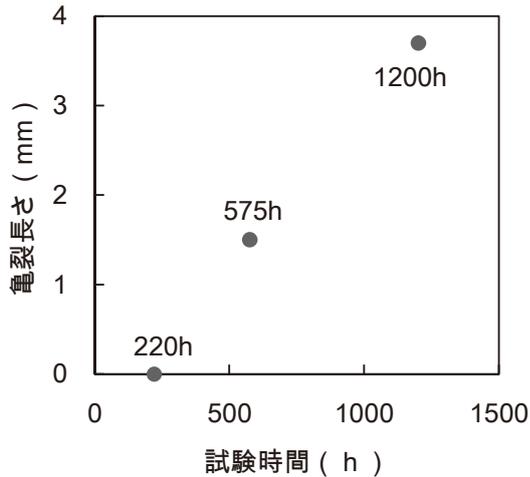


図7 キャビティ生成加速試験片に観察された断面における亀裂長さと試験時間の関係 (450℃ 大気中, 20% CW 材, K=40MPa√m相当)

生じると推論される。そこで、PWR1次系模擬環境中での試験に先立ち実施したキャビティ生成処理は、200時間を目安とした。また、既に亀裂が導入された状況での発生域における亀裂成長を観察するために、575時間および265時間のキャビティ生成処理試験片についても SCC 発生試験に供した。

表4にキャビティ生成試験とその後のPWR環境中試験の条件一覧を示す。SCC発生試験に関しては、大気中での荷重条件と同じK値が40MPa√m相当となる条件を選定し、4,128~6,333時間の試験を実施した。試験水は長期SCC発生試験と同様のPWR1次系模擬環境水とし、試験温度は360℃と320℃とした。

### 3. 結果

#### 3.1 試験後の外観観察

試験後の外観観察結果の一例を図8に示す。長期間SCC発生試験、高応力SCC発生試験、キャビティ生成処理後のSCC発生試験のうち、比較的厳しいと想定された条件の試験片についての代表例を示しているが、いずれの試験片も褐色を呈しているものの目視でわかる変形やSCC発生は認められなかった。

表4 高温大気中キャビティ生成試験およびその後のPWR環境中試験の条件

| 試験片 ID (Lot B, GKT) | 大気中    |                |          | PWR 環境中試験 |                |          |
|---------------------|--------|----------------|----------|-----------|----------------|----------|
|                     | 温度 (℃) | 目標 K 値 (MPa√m) | 試験時間 (h) | 温度 (℃)    | 目標 K 値 (MPa√m) | 試験時間 (h) |
| H2016GKT69C20BN01TL | 450    | 40             | 575      | 360       | 40             | 6,333    |
| H2016GKT69C20BN03TL |        |                | 220      |           |                | 6,333    |
| HGKT69C20-54        |        |                | 265      |           |                | 4,138    |
| HGKT69C20-55        |        |                | 200      |           |                | 4,138    |
| HGKT69C20-56        |        |                | 200      | 320       | 4,169          |          |

※応力拡大係数は亀裂が存在した場合の値

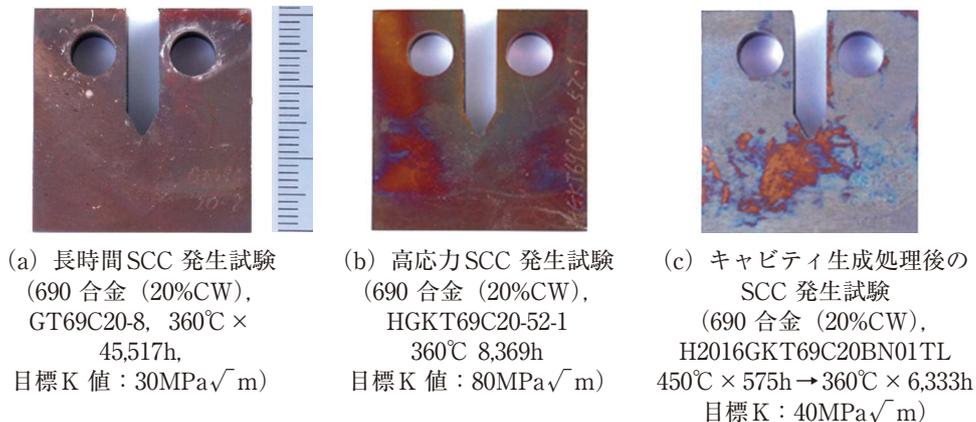


図8 SCC 発生試験後の外観観察

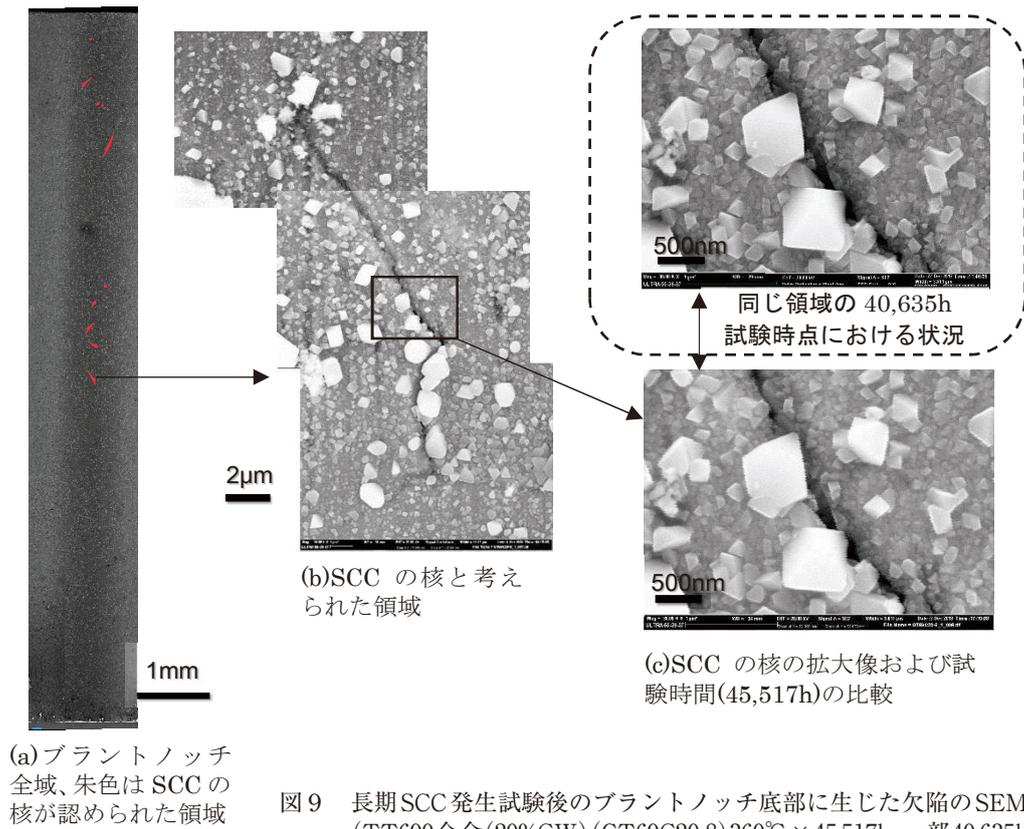


図9 長期SCC発生試験後のブラントノッチ底部に生じた欠陥のSEM像 (TT690合金(20%CW)(GT69C20-8)360℃×45,517h,一部40,635h 時点のデータ)

### 3.2 長期 SCC 発生試験

TT690合金(20%CW:GT69C20-8:Lot B)の、ブラントノッチ底部における長期SCC発生試験後のSEM観察結果を図9に示す。360℃のPWR1次系模擬環境下における試験を40,635時間実施した結果、最大で20µm程度の粒界と考えられる領域でSCCの核形成が認められた。なお、本報告では開口が明瞭でなく、複数の粒界に及ばない亀裂状の表面形態をSCCの核と呼び、明瞭に開口したものを開口亀裂と表現した。その後4,882時間試験を継続し、再度45,517時間経過時に試験片を腐食試験装置から取出して比較したが、図9に示すとおりSEM写真上では明確な差異は認められなかった。そこで、精緻な変化の有無を評価するために、画像の特徴的な領域の位置情報を100点取得し、主応力方向への開口幅の詳細評価を実施した。図10に示した位置情報の評価により、粒界をまたぐ2500個(左側結晶粒内50点×右側結晶粒内50点)の距離の差を評価した結果、40,635時間から45,517時間の間に29nmの開口が生じていることが確認された。粒界と考えられる領域の開口は停止しておらず、SCC発生挙動が進行していることが明らかとなった。

図11に長期SCC発生試験のブラントノッチ底部における詳細観察結果の一覧を示す。いずれの試験片もSEMにより200倍以上の倍率でブラントノッチ底部全域を観察し、今後SCCを発生させる可能性がある領域を記録した。図11中(a)~(c)は320℃の温度条件で実施した結果で、そのうち(b)は高いSCC感受性が期待される50%の強冷間加工材を

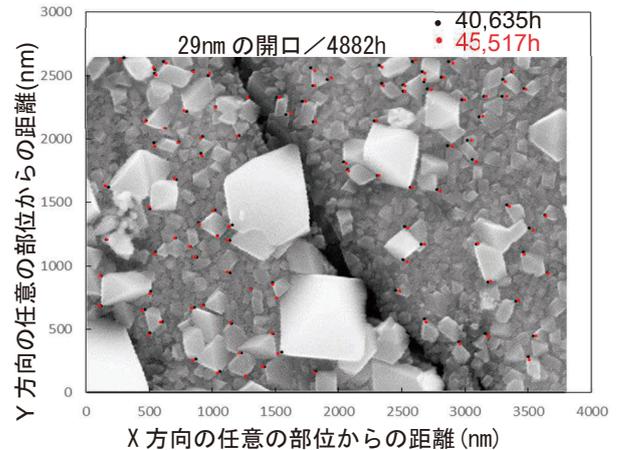
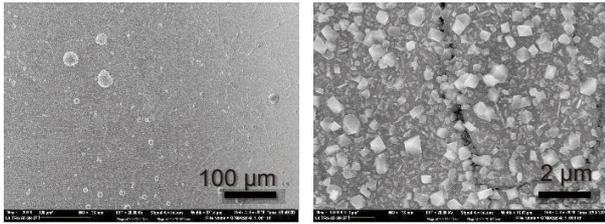
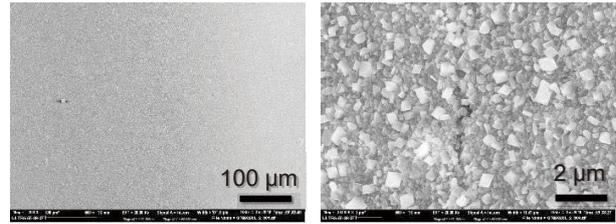


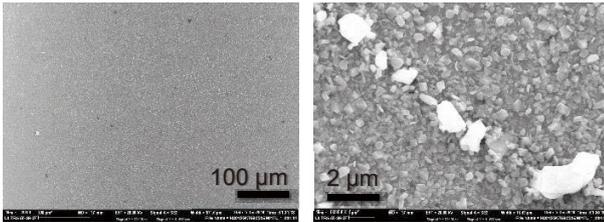
図10 長期SCC発生試験片(図9観察領域)のSCCの核を含む領域について40,635時間から45,517時間の変化を確認した例(位置が特定できる腐食生成物のエッジ(位置情報)を座標データとして取得(赤:45,517h,黒40,635h))



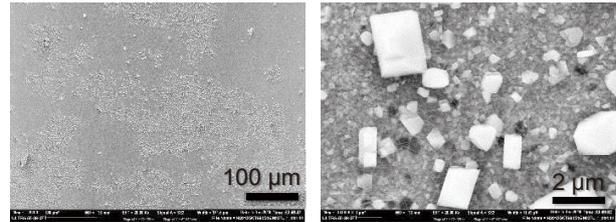
(a) GT69C20-6 (表面 Cr メッキ)  
20%CW, 320°C×49,614h, K=30 MPa√m



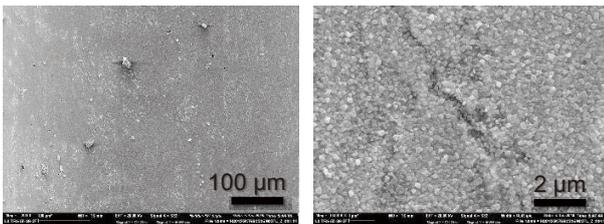
(b) GT69C50L  
50%CW, 320°C×50,988h, K=30 MPa√m



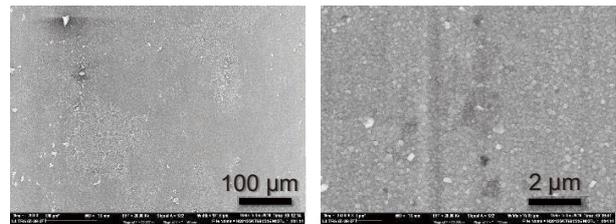
(c) H2015GKT69C30BN01TL  
30%CW, 320°C×14,408h, K=30 MPa√m



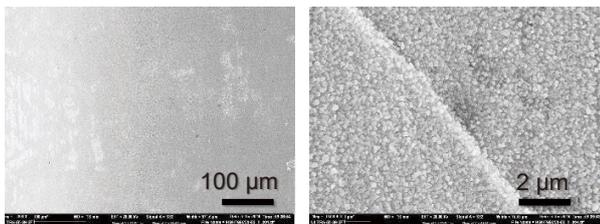
(d) H2015GKT69C30BN02TL  
30%CW, 340°C×13,428h, K=30 MPa√m



(e) H2015GKT69C10BN03TL  
10%CW, 360°C×13,832h, K=30 MPa√m



(f) H2015GKT69C30BN03TL  
30%CW, 360°C×13,832h, K=30 MPa√m



(g) HGKT69C30-52  
30%CW, 360°C×6,524h, K=40 MPa√m

図11 TT690合金強加工材のPWR1次系模擬環境下におけるSCC発生試験後のプラントノッチ底部におけるSEM観察結果

5万時間荷重付与した試験片である。観察の結果、320°Cで実施した試験片に明瞭な開口領域は認められず、図9に示した360°Cでの試験片で観察されたようなSCCの核形成は確認できなかった。

図11中(d)~(g)については、SCCの核形成が認められた図9と異なるLot Aの材料で検討した結果である。現時点では試験時間が最長でも14,408時間と比較的短く、十分に長い時間の試験ができておらず、SCCの核形成と判断される表面状態は観察されなかった。

### 3.3 高応力条件下でのSCC発生試験

高応力条件下でSCC発生試験を実施した試験片のノッチ底部におけるSEM観察結果を図12に示す。図12(a)は20%CW材(HGKT69C20-52-1, Lot A)の8,369時間、高K値(K=80MPa√m)の観察結果である。試験片は3,487時間経過時点で既にノッチ底部にすべりによる変形と段差を伴った傷状の形態が認められ、その後試験を8,369時間まで継続すると、SCCの核と判断される状況まで成長した。同試験片では、ノッチ底部の22カ所で類似のSCC

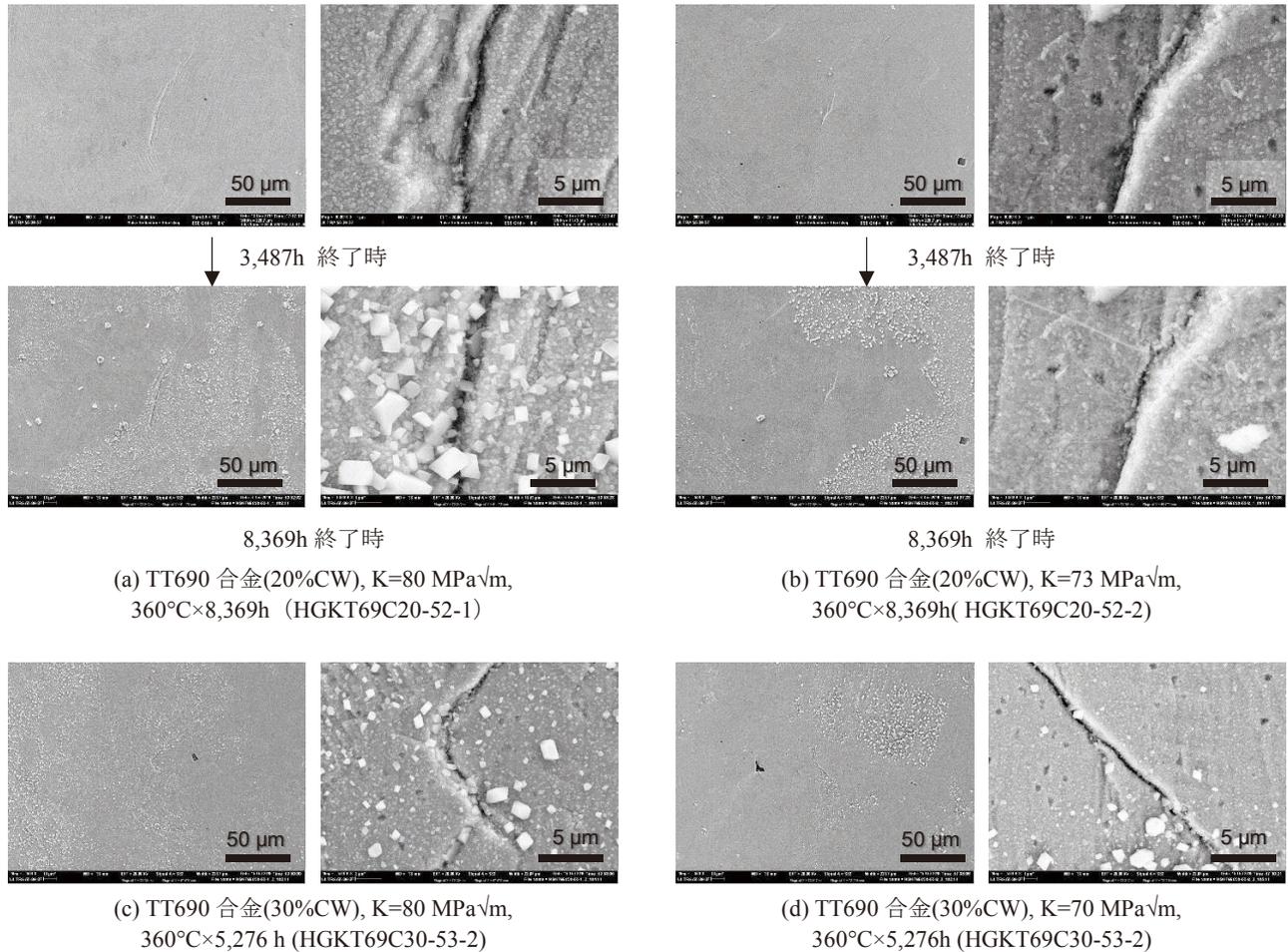


図12 高応力条件下でのSCC発生試験後のノッチ底部におけるSEM観察結果

の核が観察された。図12(b)に示した $K=73 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ 相当の試験片(20%CW材, HGKT69C20-52-2)でもすべりによって生じたと考えられる段差状のSCCの核が多数認められている。ただし、いずれも明瞭な開口には至っておらず、類似箇所の数も12カ所と $K=80 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ 相当の試験片と比べると少なかった。

30%CW材(HGKT69C30-53-1, HGKT69C30-53-2)については、試験時間が若干短く5,276時間だが、開口を伺わせる微小なSCCの核形成が粒界と考えられる領域で観察された(図12(d))。SCCの核は、 $K=80 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ 相当の試験片では22カ所、 $K=70 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ の領域では18カ所あり、20%CW材と大きな差は認められなかった。現時点では、いずれの試験片も単一粒界での段差または開口に留まり、複数の粒界にまたがった明瞭なSCC発生は確認されなかった。

### 3.4 キャビティ生成型加速試験

575時間のキャビティ生成処理(大気中 $450^\circ\text{C}$ )を施した試験片(20%CW材, H2016GKT69C20BN01TL)のプラントノッチ底部の観察結果を図13に示す。本試験片はキャビティ生成処理後、内部に深さ1.5mm程度の亀裂が生じており、SCC発生試験前からノッチ底部の表面に大きな段差が形成されていた。表面の段差は $360^\circ\text{C}$ , 2,269時間のPWR環境中におけるSCC発生試験中に開口亀裂に成長し、その後時間と共にその開口幅が拡大していることが確認された。ただし、6,333時間実施した本試験片でも図13に示した長さ $80 \mu\text{m}$ 程度の亀裂に留まり、板厚方向に連続したSCCの発生には至っていない。これらの状況から、比較的大きな内部亀裂が存在した状況でも、材料表面における発生段階のSCCの成長には6千時間以上の長時間を要することがわかった。

220時間のキャビティ生成処理を行った試験片

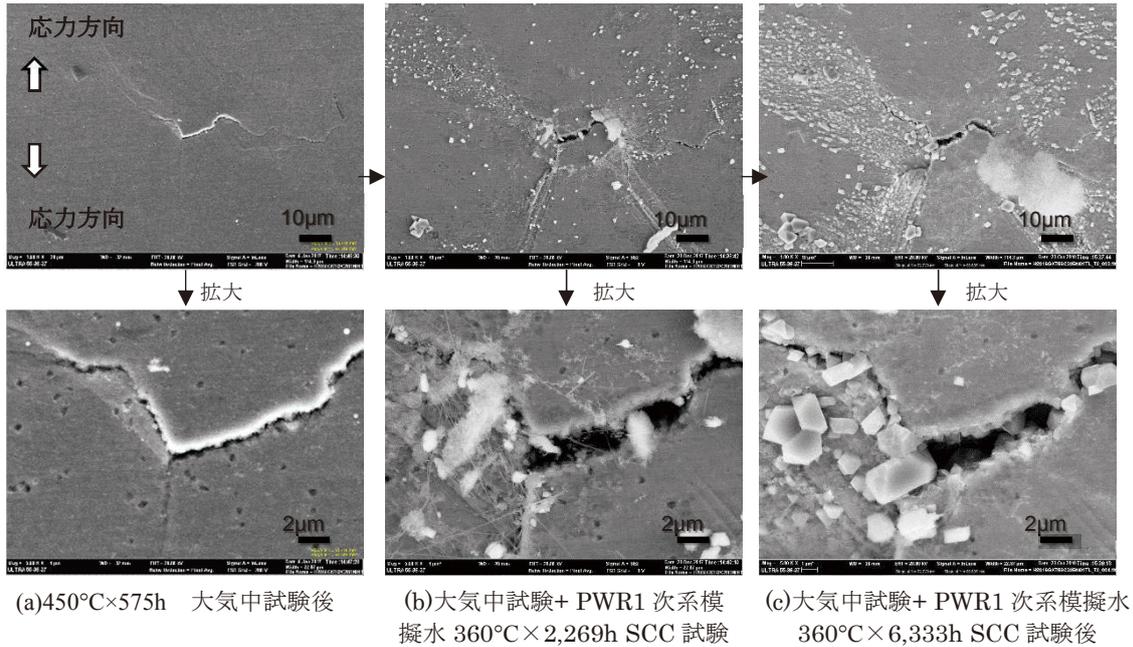


図13 TT690合金 (20%CW) キャビティ生成処理後 (450°C × 575h) のPWR1次系模擬環境下での亀裂発生試験結果 (H2016GKT69C20BN01TL)

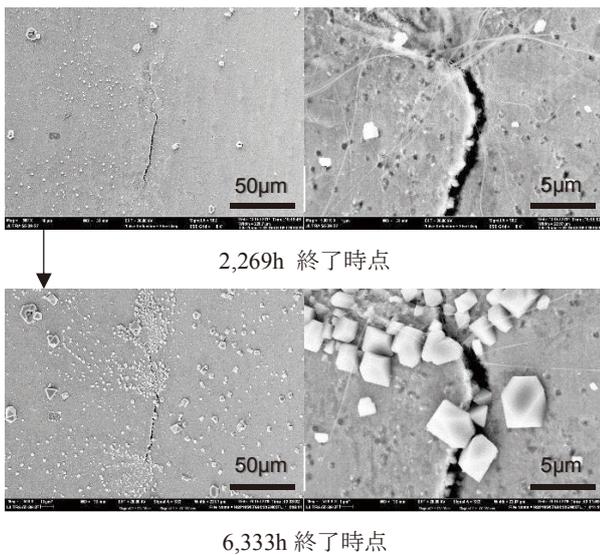
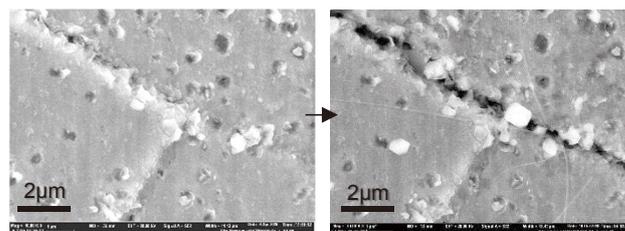


図14 TT690合金 (20%CW) キャビティ生成処理後 (450°C × 220h) のPWR1次系模擬環境下での亀裂発生試験結果 (H2016GKT69C20BN03TL)

(H2016GKT69C20BN03TL) のSCC発生試験のノッチ底部の観察状況を図14に示す。キャビティ生成処理後のSEM観察により亀裂の発生は確認されなかったが、PWR1次系模擬水中での試験後に開口亀裂の発生が確認された。当該亀裂は2,269時間の試験終了時点で認められ、その後6,333時間まで継続することで粒界の開口が拡大した。同様に265時間 (HGKT69C20-54) および200時間 (HGKT69C20-55) のキャビティ生成処理を実施した後に、360°Cで4,138時間のSCC発生試験を実施した結果でも、図15、16のとおり開口亀裂が複数の領域で生じ、キャビティ生成処理がSCC発生を促す効果を持つことが確認された。

200時間のキャビティ生成処理の後、320°Cで4,138時間SCC発生試験を実施したHGKT69C20-56の結果を図17に示す。ノッチ底全域を観察したが開口



(a) 450°C×265h 大気中試験後 (b)大気中試験+360°C PWR1 次系模擬水×4,138h

図15 TT690合金 (20%CW) キャビティ生成処理 (450°C × 265h) + PWR1次系模擬環境下 (360°C × 4,138h) でのSCC発生試験結果 (HGKT69C20-54)

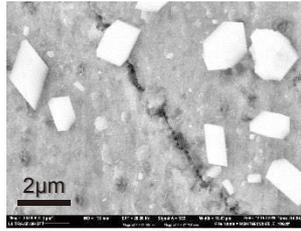
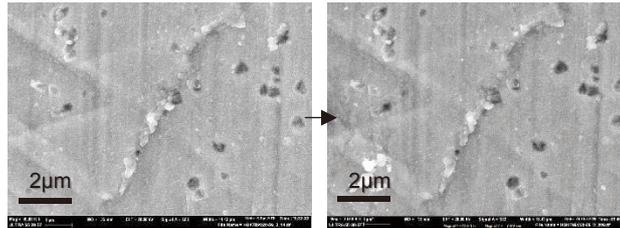


図16 TT690合金(20%CW)キャビティ生成処理(450℃×200h)+PWR1次系模擬環境下(360℃×4,138h)のプラントノッチ底部に認められた粒界の開口が疑われる領域の例(HGKT69C20-55)



(a) 450℃×200h 大気中試験後 (b) 大気中試験+ PWR1 次系模擬水  
320℃×4,168h SCC 試験後

図17 TT690合金(20%CW)キャビティ生成処理(450℃×200h)+PWR1次系模擬環境下(320℃×4,168h)でのSCC発生試験結果(HGKT69C20-56)

した粒界は認められず、試験前に僅かな段差が生じていた箇所においても、明瞭な変化は観察されなかった。

## 4. 考察

### 4.1 SCC発生感受性

表5に本研究により得られたSCC発生に関する知見を集約した結果を示す。TT690合金はSCC発生感受性が極めて低いと考えられる材料であるが、20%CW材を用い360℃のPWR1次系模擬水中で4万時間超の試験( $K=30\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ 相当)を実施した時に微小なSCCの核が形成した。粒界に生じた僅かな隙間を観察した結果では、40,635～45,517時間の間に開口が継続したことから、高温高压水中でSCC発生段階の挙動が進行したと考えられる。現時点では伝播性のSCCまで成長しておらず、SCC発生期間の一部における挙動を確認したに過ぎない。しかし、20%CWの強冷間加工材が360℃のPWR1次系模擬水中で長時間定荷重条件の高応力にさらされた時に粒界が割れる可能性が示唆された。

同種の定荷重試験におけるSCCの核形成は、丸棒の引張試験片を用いて行われたZhaiら<sup>(24)</sup>の検討結果でも報告されている。360℃の温度条件で、

31%CW材を用い耐力相当の690～700MPaの応力を付与して9220時間の定荷重試験を実施した結果、深さ15μmを超えるキャビティ生成を伴った粒界割れが生じた。ただし、複数の粒にまたがった連続したSCCの開口は報告されておらず、SCC発生期の一部を確認した知見と考えられる。Zhaiらの報告は定荷重条件でもPWR1次系模擬環境下で粒界割れが生じることを示す点について本研究結果と整合する。

本研究では、 $K=30\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ 相当の応力条件下で20%CW材について、320℃では5万時間程度の試験でSCCの核形成すら生じさせないことが確認され、更に360℃の温度加速条件であっても、SCC発生段階の開口は非常に遅いことを示す結果が得られた。実機プラントでは主要な使用部位で320℃程度の温度条件が想定されるため、容易にSCCが生じないと推察されるが、その供用期間中にTT690合金がSCCを生じされる可能性に対しては、機構論に基づいた定量的な評価が必要と考えられる。

### 4.2 プラントノッチCT試験片のSCC発生知見

TT690合金におけるプラントノッチCT試験片によるPWR1次系模擬環境下におけるSCC発生試験

表5 SCC発生試験結果の一覧

|                    | 試験片ID                                   | 冷間加工度 (%) | 温度 (°C) | 目標K値    | 試験時間 (h) | 試験結果                     |
|--------------------|---|-----------|---------|---------|----------|--------------------------|
|                    |   |           |         | (MPa√m) |          |                          |
| 長期SCC発生試験          | GT69C20-8                               | 20        | 360     | 30      | 45,517   | 40,635hでSCCの核形成その後、僅かな開口 |
|                    | GT69C20-6                               |           | 320     |         | 49,614   | 割れ無し                     |
|                    | H2015GKT69C30BN01TL                     | 30        |         |         | 14,408   | 割れ無し                     |
|                    | GT69C50L                                | 50        | 340     |         | 50,988   | 割れ無し                     |
|                    | H2015GKT69C30BN02TL                     | 30        |         |         | 13,428   | 割れ無し                     |
|                    | H2015GKT69C10BN03TL                     | 10        | 360     |         | 13,832   | 割れ無し                     |
|                    | H2015GKT69C30BN03TL                     | 30        |         |         | 13,832   | 割れ無し                     |
|                    | HGKT69C30-52                            |           |         |         | 40       | 6524                     |
| 高応力SCC発生試験         | HGKT69C20-52-1                          | 20        | 360     | 80      | 8,369    | 8,369hでSCCの核形成           |
|                    | HGKT69C20-52-2                          |           |         | 73      | 8,369    | 8,369hでSCCの核形成           |
|                    | HGKT69C30-53-1                          | 30        |         | 80      | 5,276    | 5,276hでSCCの核形成           |
|                    | HGKT69C30-53-2                          |           |         | 70      | 5,276    | 5,276hでSCCの核形成           |
| キャビティ生成処理後のSCC発生試験 | H2016GKT69C20BN01TL<br>前処理：450°C × 575h | 20        | 360     | 40      | 6,333    | 粒界割れを含む試料割れ発生域の伝播は遅い     |
|                    | H2016GKT69C20BN03TL<br>前処理：450°C × 220h |           |         |         | 6,333    | 2,269hでSCCの核形成           |
|                    | HGKT69C20-54<br>前処理：450°C × 265h        |           |         |         | 4,138    | 4,138hでSCCの核形成           |
|                    | HGKT69C20-55<br>前処理：450°C × 200h        |           |         |         | 4,138    | 4,138hでSCCの核形成           |
|                    | HGKT69C20-56<br>前処理：450°C × 200h        |           |         | 320     | 4,169    | 割れ無し                     |

については、Andresenら<sup>(25)</sup>、Brummerら<sup>(26)</sup>およびZhaiら<sup>(24)</sup>により行われた報告がある。いずれも360°Cの条件で穏やかな変動応力を付与した試験であり、本研究と比べて短期間にSCCが発生することを報告している。

Andresenら<sup>(25)</sup>による試験は、R=0.6mmまでのプラントノッチ型CT試験片を用いたもので、26%CWの冷間圧延材と30%CWの冷間鍛造材により実施された。26%CW材では、27.5MPa√mで1～2週間荷重を付与した後、6週間かけて44MPa√mまで荷重を増加させ、更に3,200時間経過時点で44MPa√mから60MPa√mに荷重条件を変更し、合計約7,000時間経過した時点で明確なSCC発生が生じている。また、30%CW材に対しても27.5MPa√mから44MPa√mまで6週間かけて荷重を上げ、その後44MPa√mで保持し合計5,700時間試験を行い、明瞭な亀裂伝播を直流電位差法(direct current potential drop, DCPD)の信号で確認している。

Brummerら<sup>(26)</sup>による研究も31%CW材におけ

るプラントノッチ型CT試験片を用い、27.5MPa√mで500時間保持後、200時間かけて44MPa√mまで荷重を増加させ、その応力条件を500時間維持した後、27.5MPa√mに戻すサイクルを繰り返す試験を実施している。当該条件では2,200時間程度でキャビティ生成を伴う粒界型のSCC発生が確認されている。Zhaiら<sup>(24)</sup>によって行われた31%冷間鍛造材による同種のプラントノッチCT試験でも27.5MPa√mから36MPa√mの荷重変動を複数回導入した試験で、約10,400時間経過後にSCC発生をDCPDおよびSEM観察により確認している。同試験片については試験中5,352時間経過時点で表面観察を実施した時に、既に微小な粒界割れが存在していた事が報告されている。

これらの研究に共通する特徴は、30%程度の冷間加工材に耐力を超える変動応力条件を加え、1万時間程度までの比較的短期間にSCCを生じさせていることである。本研究では20%CW材、360°Cの条件下で、K=30MPa√m相当の定荷重条件のみを用いており、SCCの核形成が認められるまでに40,635

時間を要した。また、30%CW材、360℃の条件下で、 $K=40\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ の定荷重条件では、6,524時間経過後もSCCの核形成さえ認められなかった。更に、 $K=70\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ および $80\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ の塑性歪みを許容する高応力試験でも、20%CW材で8,369時間、30%CW材で5,276時間の試験を実施したが、いずれも微小な開口に留まり、連続したSCCへの成長は確認されなかった。これらの状況から、変動応力はSCC発生を強く促す要因であると考えられる。そのため、実験室におけるSCC試験の結果を実機保全の参考として用いる場合は、SCC試験及び実機の両条件において変動応力の有無を考慮する必要がある。

### 4.3 キャビティ生成型SCC発生

PWR1次系模擬環境下におけるキャビティ生成型のSCC発生は、Ariokaら<sup>(13)</sup>によって提唱されてきたもので、冷間加工による空孔の導入、空孔の粒界への拡散、空孔の粒界拡散によるキャビティ生成を経て、粒界結合力の低下が生じると考えられる。これらの機構は材料内部における拡散が支配因子となるため、高温で長時間かけて生じる現象であるが、環境中や腐食により発生した水素が加速因子として関与することも想定される。

本研究ではSCC発生に対するキャビティの寄与を確認するために、450℃の高温ガス中でキャビティ生成処理を施した試験片を用いSCC発生試験を実施した。キャビティ生成処理を施した試験片は、2,269時間のPWR1次系模擬環境下におけるSCC発生試験で粒界部に開口を生じたが、同一条件でキャビティ生成処理を施していない試験片では6,524時間経過してもSCCの核形成は認められなかった。これらの差は、予め粒界に導入されたキャビティがSCCの発生を促した結果と考えられ、キャビティ生成型のSCC機構を支持する知見と理解できる。

キャビティ生成型の機構でSCCが発生する場合、材料因子としては結晶粒径が影響する。小粒径が割れを加速する機構はクリーブ破壊では一般的に知られた現象で、690合金と同様に鉄・クロム・ニッケルを主成分とする800合金の粒径効果に対しては、Ariokaら<sup>(27)</sup>による報告例がある。20 $\mu\text{m}$ 程度の小粒径材における高温ガス中のクリーブ亀裂進展速度が測定され、100 $\mu\text{m}$ 程度の大粒径材と比べて5倍程度速いことが確認されている。小粒径となること

で、粒界への空孔供給が増加するとクリーブ亀裂進展を助長すると考えられるため、同種の影響は他材料のキャビティ生成型のSCC発生に対しても効果を生じさせる可能性がある。本研究で用いた材料は厚板の圧延材であり粒径は10~500 $\mu\text{m}$ の混粒となっている。一方で、蒸気発生器細管などの薄肉部材として用いられる材料では、粒径が20 $\mu\text{m}$ 程度の小さな材料が用いられる。そのため、SCC発生の定量評価に際しては使用部位に対応した粒径効果についても考慮することが重要と考えられる。

### 4.4 SCC発生の温度依存性

本研究を含め、これまでに報告されてきたSCC発生に関する知見は360℃での結果である。320℃では、50%CW材で5万時間の試験( $K=30\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ )と、キャビティ生成処理試験片によるSCC発生試験( $K=40\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ )を4,169時間実施したが、SCCの核形成は認められていない。これらは限られたデータ点数ではあるものの、320℃におけるSCC発生が360℃と比べて生じ難く、正の温度依存性があることを示唆している。

SCC進展の活性化エネルギーは様々な値が報告されており、平均的には110~130kJ/mol程度の知見が多く報告されている。ただし、高温側で抑制されることを示すデータも存在し、厳密な温度依存性に対するコンセンサスは得られていない<sup>(28)~(34)</sup>。仮に破壊がキャビティ生成を律速反応とするのであれば、SCC発生も高温で生じるクリーブ破壊と類似の温度依存性を示すと想定される。高温で生じるクリーブ破壊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、その活性化エネルギーは材料の格子拡散と対応することがわかっている<sup>(35)</sup>。オーステナイト合金である316ステンレス鋼中のニッケルの格子拡散については、溶体化材で251kJ/mol程度、冷間加工材で117kJ/mol程度の活性化エネルギーが報告されている<sup>(36)</sup>。

SCC発生プロセスがSCCの進展や格子拡散と同等の活性化エネルギーであると仮定すると、SCCの核形成が360℃で約4万時間で確認されたことから、320℃では4~25倍の時間で生じる可能性が考えられる。本状況から、320℃相当におけるSCC発生期間を試験により直接見積もることは容易でないことがわかる。そのため、実機を想定した条件でのSCC発生寿命を評価するには、材料の粒径や応力

の状況、水素や腐食の影響など様々な要因を機構論的に評価することが重要となる。

## 5. まとめ

TT690合金強加工材のSCC発生挙動を評価するために、プラントノッチCT試験片を用いPWR1次系模擬環境下で3種類のSCC発生試験を行い以下の結論を得た。

- ・20%CW材を用い、360℃、 $K=30\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ 相当の定荷重応力条件下でSCC発生試験を実施した結果、4万時間程度で微小なSCCの核形成が認められ、更に4.5万時間経過時には僅かに開口が進んでいることが確認された。SCCの核は長さ20 $\mu\text{m}$ 程度のサイズに留まり、極めて初期のSCC発生期の挙動を確認したものと考えられる。
- ・360℃のPWR1次系模擬水中で、材料の変形を許容する過大な荷重を付与し、 $K$ 値が $70\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ および $80\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ 相当の条件でSCC発生試験を実施した結果、20%CW材は8,369時間、30%CW材では5,276時間の時点でSCCの核形成が確認された。これにより、塑性歪みを伴う高応力条件下ではSCC発生挙動が加速されることが分かった。
- ・450℃の高温ガス中で約200時間かけてキャビティ生成処理を施した後に、360℃のPWR1次系模擬環境でSCC発生試験を実施した結果、2,269時間で開口亀裂の発生が認められた。検討結果は、SCC発生に対してキャビティ生成型の機構を支持するものと理解される。
- ・320℃で20%CW材と50%CW材について約5万時間のSCC発生試験を実施したが、SCCの核形成は認められなかった。また、キャビティ生成処理を施した試験片でも、320℃ではSCC発生は確認されなかった。よって、320℃～360℃において、SCC発生に対して正の温度依存性があると考えられる。

## 謝 辞

本研究を遂行するにあたり、各種実験準備や腐食試験等の実施にあたっては、(株)原子力安全システム研究所 材料グループ 村上公治氏、黒崎登氏の多大な協力があつた。この場を借りて謝意を表します。

## 参考文献

- (1) 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. of the 15th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors pp. 91-107. Springer, Cham, (2011).
- (2) M.B. Toloczko, S.M. Bruemmer, "Crack Growth Response of Alloy 690 in Simulated PWR Primary Water," Pacific Northwest National Lab (No. PNNL-SA-72539), Richland, WA (United States). (2009).
- (3) P. L. Andresen, M.M. Morra, and K. Ahluwalia, "SCC of Alloy 690 and Its Weld Metals," Proc. of the 15th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, pp. 161-178, Springer, Cham., (2011).
- (4) D.R. Tice, S.L. Medway, N. Platts, and J.W. Stairmand, "Crack Growth Testing on Cold Worked Alloy 690 in Primary Water Environment," Proc. of the 15th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, pp. 71-89, Springer, Cham. (2011).
- (5) T. Moss, D. Morton and Heather Mohr, "Evaluation of the Temperature Dependence of Alloy 690 and Alloy 690 Weld Metal SCC Growth in Hydrogenated Water," Proc. of the 17th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors.

- Toronto, Canada: Canadian Nuclear Society. (2015).
- (6) S.M. Bruemmer, M.J. Olszta, N.R. Overman, and M.B. Toloczko, "Cold Work Effects on Stress Corrosion Crack Growth in Alloy 690 Tubing and Plate Materials," Proc. of the 17th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors. Toronto, Canada: Canadian Nuclear Society. August, (2015).
  - (7) 福村卓也, 戸塚信夫, "実機模擬 690 合金の PWSCC き裂進展速度," INSS JOURNAL, 21, pp.154-162. (2014).
  - (8) 寺地巧, 宮本友樹, 福村卓也, 戸塚信夫, 山田卓陽, 有岡孝司, "690 合金の SCC 進展に及ぼす粒界キャビティの影響," INSS JOURNAL, 22, pp.129-139, (2015).
  - (9) T. Terachi, T. Yamada, T. Miyamoto and K. Arioka, "SCC Growth Behaviors of Austenitic Stainless Steels in Simulated PWR Primary Water," Journal of Nuclear Materials, 426 (1) , pp. 59-70, (2012).
  - (10) K. Arioka, R.W. Staehle, T. Yamada, T. Miyamoto and T. Terachi, "Degradation of Alloy 690 After Relatively Short Times," Corrosion, 72 (10) , pp. 1252-1268, (2016).
  - (11) J.P. Slade, T.S. Gendron, "Flow Accelerated Corrosion and Cracking of Carbon Steel Piping in Primary Water Operating Experience at the Point Lepreau Generating Station," Proc. of 12th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, Salt Lake City, Utah, Aug. 14-18, (2005).
  - (12) C. D Judge, S.Y. Persaud, A. Korinek & M.D. Wright, "A Recent Look at CANDU Feeder Cracking: High Resolution Transmission Electron Microscopy and Electron Energy Loss Near Edge Structure (ELNES) .". In Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems," Springer, Cham, pp. 1195-1215, August, (2017).
  - (13) K. Arioka, "2014 W.R. Whitney Award Lecture: Change in Bonding Strength at Grain Boundaries Before Long-Term SCC Initiation," Corrosion, 71 (4) , NACE, pp. 403-419, (2015).
  - (14) G.S. Was, T. M. Angeliu and J. K. Sung, "Deformation and Intergranular Cracking Behavior of Ni-Cr-Fe Alloys at High Temperature" Alloy 600 Expert Meeting, Airlie Conference Center, Virginia, April, (1993).
  - (15) M. M. Hall, Jr., "Thermally Activated Low Temperature Creep and Primary Water Stress Corrosion Cracking of Ni Cr Fe Alloys," Alloy 600 Expert Meeting, Airlie Conference Center, Virginia, April, (1993).
  - (16) M. M. Hall, Jr., and D. M. Symons, "Hydrogen Assisted Creep Fracture Model for Low Potential Stress Corrosion Cracking of Ni-Cr-Fe Alloys" Proc. of Symp. Chemistry and Electrochemistry of Corrosion and Stress Corrosion Cracking, New Orleans, (2001).
  - (17) P. L. Andresen, M. M. Morra, A. Ahluwalia and J. Wilson, "SCC of Alloy 690 in High Temperature Water," CORROSION 2010, paper No.10241, (2010).
  - (18) S.M. Bruemmer, M. J. Olszta, N. R. Overman and M. B. Toloczko "Microstructural Effects on Stress Corrosion Crack Growth in Cold-Worked Alloy 690 Tubing and Plate Materials," Proc. of 16th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, Asheville, Aug. 11-15, (2013).
  - (19) U.S.NRC, "Expanded Materials Degradation Assessment Volume 2: Aging of Core Internals and Piping Systems," NUREG/CR-7153, Vol.2, (2014).
  - (20) 寺地巧, 山田卓陽, 宮本友樹, 戸塚信夫, 有岡孝司, "SSRT試験による690合金冷間加工材のPWSCC発生条件に関する検討," INSS JOURNAL, 23, pp.60-69, (2016).
  - (21) Z. Zhai, M. Toloczko, K. Kruska and S. Bruemmer, "Precursor Evolution and Stress Corrosion Cracking Initiation of Cold-

- Worked Alloy 690 in Simulated Pressurized Water Reactor Primary Water," *Corrosion*, 73 (10) , pp.1224-1236, (2017).
- (22) K. Kruska, Z. Zhai, D.K. Schreiber and S.M. Bruemmer, "Characterization of SCC Initiation Precursors in Cold-Worked Alloy 690 Using Advanced High-Resolution Microscopy," *Corrosion*, 75 (7) , (2019).
- (23) T. Maeguchi, K. Sakima, K. Sato, K. Fujimoto, Y. Nagoshi, K. Tsutsumi, "PWSCC Susceptibility of Alloy 690, 52 and 152," Proc. on the 18th Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems, Springer, Cham. Portland OL, August, pp. 485-500, (2017).
- (24) Z. Zhai, M. Toloczko, K. Kruska and S. Bruemmer, "Precursor Evolution and Stress Corrosion Cracking Initiation of Cold-Worked Alloy 690 in Simulated Pressurized Water Reactor Primary Water," *Corrosion* 73 (10) , pp.1224-1236, (2017).
- (25) P. L. Andresen, M. M. Morra, A. Ahluwalia, "Effect of Deformation Temperature, Orientation and Carbides on SCC of Alloy 690," Proc. of 16th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, Asheville, Aug. 11-15, (2013).
- (26) S.M. Bruemmer, M.J. Olszta, D.K. Schreiber and M. B. Toloczko, "Stress Corrosion Crack Initiation of Cold-Worked Alloy 600 and Alloy 690 in PWR Primary Water," Technical milestone report: M2LW 10R040423, PNNL-23712, September, (2014).
- (27) K. Arioka, R. W. Staehle, R. L. Tapping, T. Yamada and T. Miyamoto, "Stress Corrosion Cracking Growth of Alloy 800NG in Pressurized Water Reactor Primary Water," *Corrosion* Vol.74, 1, pp.24-36, (2018).
- (28) 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. of the 15th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors pp. 91-107. Springer, Cham, (2011).
- (29) M.B. Toloczko, S.M. Bruemmer, "Crack Growth Response of Alloy 690 in Simulated PWR Primary Water," Pacific Northwest National Lab (No. PNNL-SA-72539) , Richland, WA (United States) , (2009).
- (30) P. L. Andresen, M.M. Morra, and K. Ahluwalia, "SCC of Alloy 690 and Its Weld Metals," Proc. of the 15th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, pp. 161-178, Springer, Cham. (2011).
- (31) D.R. Tice, S.L. Medway, N. Platts, and J.W. Stairmand, "Crack Growth Testing on Cold Worked Alloy 690 in Primary Water Environment," Proc. of the 15th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, pp. 71-89, Springer, Cham., (2011).
- (32) Z. Lu, Y. Takeda, T. Shoji, "Some Fundamental Aspects of Thermally Activated Processes Involved in Stress Corrosion Cracking in High Temperature Aqueous Environments," *Journal of Nuclear Materials*, 383 (1-2) , pp. 92-96. (2008).
- (33) K. Arioka, T. Yamada, T. Terachi and G. Chiba, "Cold Work and Temperature Dependence of Stress Corrosion Crack Growth of Austenitic Stainless Steels in Hydrogenated and Oxygenated High-Temperature Water," *Corrosion*, 63 (12) , pp. 1114-1123, (2007).
- (34) M.B. Toloczko et al, "NUREG/CR-7103, Volume 3: Pacific Northwest National Laboratory Investigation of Stress Corrosion Cracking in Nickel-Base Alloys: Stress Corrosion Cracking of Cold Worked Alloy 690," Washington, DC: U.S. Nuclear Regulatory Commission, ADAMS Accession Number ML16190A072, July (2016).
- (35) J.S. Zhang, "High Temperature Deformation and Fracture of Materials," Woodhead

- Publishing, Elsevier, p. 7, (2010).
- (36) K. Arioka, Y. Iijima, T. Miyamoto, "Rapid Nickel Diffusion in Cold-Worked Type 316 Austenitic Steel at 360-500°C," International Journal of Materials Research, 108 (10) , pp.791-797, (2017).