

TT690 合金冷間加工材の高温クリープ試験における粒界キャビティ分布と応力分布の関係の評価

Evaluation of grain boundary cavity distribution of a creep tested cold worked Alloy 690TT specimen and its correlation with stress distribution of the specimen

大厩 徹(Toru Oumaya)*¹ 山田 卓陽(Takuyo Yamada)*²

國谷 耕平(Kohei Kokutani)*³ 有岡 孝司(Koji Arioka)*²

要約 TT690 合金では、粒界にキャビティが生成する現象が PWR1 次系環境水によって促進され長期供用後に SCC 発生に至る可能性が指摘されている。この粒界キャビティの形成には応力勾配が寄与することがブラントノッチ CT 試験片を用いた研究で指摘されている。本研究では、引張荷重の軸方向に応力分布が形成するテーパ付平板試験片を用いて、粒界キャビティ分布と応力分布の関係を調べた。その結果、高温クリープ試験により生成した粒界キャビティの占有率は、ミーゼス応力の応力勾配と同様に 2 箇所極大値が認められた。この結果から冷間加工により導入された空孔が応力勾配を駆動力として高応力部に集積して粒界キャビティを生成したことが示唆された。

キーワード TT690 合金, 冷間加工, テーパ付平板試験片, キャビティ生成, クリープ試験

Abstract Cavities formed on grain boundaries of Alloy 690TT may lead to SCC initiation when exposed to PWR primary water after long term operation. Stress gradient may involve in grain boundary cavity formation based on the previous researches employing blunt notched CT specimen. In this study, a tapered flat specimen which has stress distribution along loading axis direction is newly introduced and the correlation of grain boundary cavity distribution and the stress distribution is investigated. As a result, the grain boundary cavity coverage obtained by high temperature creep testing in air and the mises stress gradient both exhibited two maximal points. The result indicated that cold work induced vacancies were motivated by stress gradient and accumulated as cavities on grain boundary at higher stress region.

Keywords Alloy 690TT, cold work, tapered flat specimen, cavity formation, creep testing

1. 緒言

ニッケル基合金の一種である 600 系合金は加圧水型軽水炉 (pressurized water reactor, PWR) プラントの 1 次冷却材環境下で応力腐食割れ (stress corrosion cracking, SCC) 感受性を有することが知られており、国内外の実機プラントで多くの SCC 発生・進展事例が報告されている⁽¹⁾。そのため、PWR プラントの 600 系合金を使用している機器では、耐 SCC 性に優れる 690 系合金を用いた部材への交換や補修が進められた。対策材として採用された 690 系合金については、現在までのところ、実機において SCC 発生の報告例はない。

一方、実験室では強い冷間加工 (cold work, CW) を付与することにより亀裂進展の感受性を示すことが報告^{(2)~(10)}されており、米国では 690 系合金を対象とした亀裂進展速度線図も策定されつつある⁽¹¹⁾。

Terachi らは 20%CW 及び 30%CW の TT690 合金で 360°C の PWR1 次系模擬水環境中で試験した亀裂進展試験片の破面においてキャビティの痕跡や断面において粒界にキャビティが認められたことを報告している⁽¹²⁾。また、SCC 発生についても SCC 進展試験と同様に冷間加工などの促進因子を加味して検討が行われ、Zhai らが 31%CW の TT690 合金で 360°C の PWR1 次冷却材模擬水環境中において丸棒型の引張試験片に 0.2%耐力相当の荷重を付与して 9,220h 程度の定荷重試験を実施した際に、試験片表面に深さ 15 μm を超えるキャビティ生成を伴った微小な粒界割れが生じたことを報告している⁽¹³⁾。これらの知見から、特に SCC 感受性の低い TT690 合金の SCC 発生に際しては粒界キャビティの生成が影響因子となる可能性がある。

粒界キャビティ生成型の SCC 発生は、高温クリープで知られる粒界にキャビティが生成する現象が、環境水の影響によって促進され、粒界結合力を低下させてプラントの長

* 1 元 (株) 原子力安全システム研究所 技術システム研究所 現 関西電力 (株)

* 2 (株) 原子力安全システム研究所 技術システム研究所

* 3 元 (株) 原子力安全システム研究所 技術システム研究所 現 (株) 神戸工業試験場

期供用時に PWR1 次冷却材環境中で SCC 発生に至る可能性を指摘した仮説である⁽¹⁴⁾。冷間加工は材料中に空孔を導入するため、空孔の集積により生じる粒界キャビティ生成を促進する因子となり得る。Arioka らは冷間加工を加えたステンレス鋼中のニッケルの体拡散について 360～500℃で評価を行ない、冷間加工を付与することにより拡散が数桁速くなることを報告している⁽¹⁵⁾。

そこで本研究グループでは、これまで冷間加工を加えた TT690 合金についてブラントノッチ型 CT (blunt notched compact tension, BNCT) 試験片を用いて 320℃, 340℃, 360℃の PWR1 次冷却材模擬水環境中で長時間の SCC 発生試験を行ない、その結果を報告してきた^{(16), (17)}。このうち 20%CW の TT690 合金では、360℃, $K=30\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ 相当の定荷重条件下で 40, 635h でノッチ先端に微小な開口が認められた⁽¹⁶⁾。ブラントノッチ CT 試験片を用いた SCC 発生試験では応力勾配の最大値がノッチ先端から 0.5mm 内側で確認されており、図 1 に示すようにその位置は粒界キャビティが最も高密度に見られる位置と一致することから⁽¹⁸⁾、ノッチ先端表面での開口に先行して内部で粒界割れが発生している可能性は否定できない。また、ブラントノッチ CT 試験片では荷重軸方向応力(最大主応力)のピークも 0.5mm 内側で確認されており、粒界キャビティ生成に寄与する応力因子が特定できない。

そこで、ブラントノッチ CT 試験片と異なる形状のテーパ付平板試験片を用いて PWR1 次冷却材模擬水環境中で SCC 発生試験を行ない、特に試験片の応力分布の違いによる SCC 発生への影響を評価することが必要である。

本研究では、テーパ付平板試験片の粒界にキャビティを生成させ、寺地らの方法⁽¹⁹⁾を適用して粒界キャビティ生成量の分布を定量的に評価し、応力分布との関係を調べ、粒界キャビティ生成に寄与する応力因子を検討した。

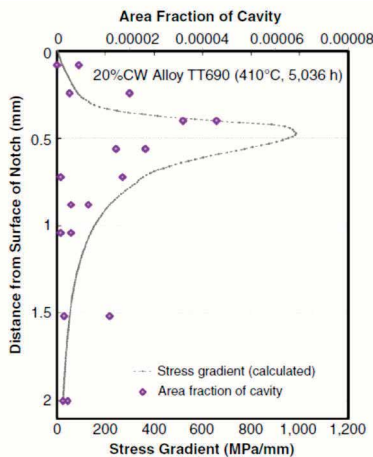


図1 ブラントノッチ CT 試験片におけるノッチ先端近傍の応力勾配とキャビティ面積占有率の関係⁽¹⁸⁾

2. 実験方法

2.1 供試材及び試験片

供試材には、表 1 に示す化学組成で、溶体化処理の後、700℃で 15h の TT 処理 (thermal treatment, 特殊熱処理) を施した TT690 合金を 20%冷間加工して用いた。表 2 に供試材の機械特性を示す。試験片は、試験片中央に応力勾配が生じるようテーパ部を設けた板厚 2mm の平板試験片である。試験片形状を図 2 に示す。試験片は供試材から長手方向が圧延方向となるよう採取し、表面亀裂の発生状況を観察するためテーパ部の片面をコロイダルシリカで研磨した。

表1 供試材の化学組成 (wt.%)

C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Fe
0.019	0.30	0.32	0.009	0.0006	0.04	59.25	30.18	9.42

表2 供試材の機械特性

冷間加工度 (%)	温度 (°C)	0.2%耐力 (MPa)	引張強さ (MPa)
20	室温	716	790
	450	551	608

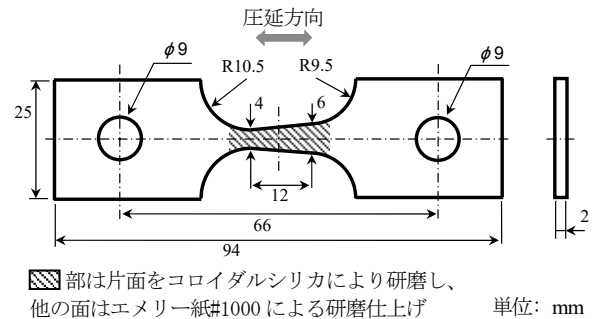


図2 テーパ付平板試験片の形状

2.2 クリープ試験

粒界にキャビティを生成させるため 450℃の高温大気中でクリープ試験を実施した。試験条件を表 3 に示す。荷重条件については、試験温度における σ_y 比で 1.0 に相当する引張荷重を付与した。試験中は試験片の変位を計測し、加速クリープへの遷移が認められたことを確認して試験を終了した。

試験終了後にテーパ部の表面を走査型電子顕微鏡 (scanning electron microscope, SEM) で観察し、開口亀裂の有無を確認すると共に、図 3 に示すように中心軸で切断

した断面をコロイダルシリカで琢磨し、SEM で観察して粒界亀裂や粒界キャビティの有無を確認した。

表 3 試験条件

試験片 ID	冷間加工度 (%)	試験温度 (°C)	負荷荷重 (kN)	σ_y 比	試験時間 (h)
A	20	450	4.60	1.0	2,739

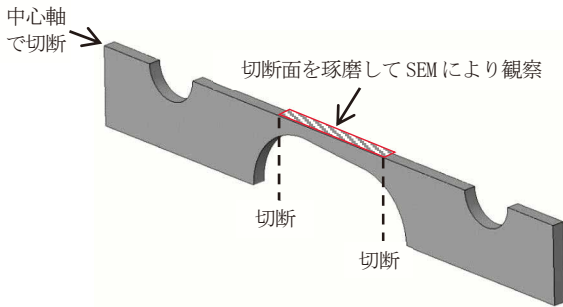


図 3 テーパ部の中心軸断面の SEM 観察

2.3 テーパー付平板試験片の応力解析

表 3 に示した試験条件下でテーパ部に付与された応力を有限要素法による弾塑性解析により評価した。計算には供試材で実測した 450°C における真応力 - 真ひずみ曲線を用い、材料は等方性材料として汎用有限要素法解析コード ABAQUS⁽²⁰⁾により行った。

2.4 粒界キャビティ分布の評価

図 3 に示したテーパ部の中心軸断面を SEM により拡大観察し、得られた画像データにより粒界キャビティ生成量を評価した。評価に際しては、SEM の加速電圧を 5kV に設定し 5 万倍の倍率で粒界に沿って撮影した 256 階調の 2 次電子像を用いた。SEM 像のコントラストは当該部位から放出された 2 次電子の量を表しており、極端に輝度の低い領域は空洞と考えられる。粒界には炭化物が析出しており炭化物上でも輝度が低下するが、炭化物による輝度の低下は一定の範囲に留まるため、その範囲を外れた輝度の低下を空洞と判断し、今回の評価では、粒界上で空洞と評価されるものを一律に粒界キャビティと判定した。判定の閾値は、それぞれの評価位置における粒界に沿った輝度値分布の傾向を踏まえて 100~130 に設定した。粒界に沿った輝度値分布から粒界キャビティの長さを評価し、粒界キャビティ占有率は、各評価位置における粒界キャビティの長さの総和を評価粒界長さで除すことにより求めた。5 万倍の SEM 像のピクセルサイズが 2.2nm であることから、今回の

評価ではこれを上回るサイズの粒界キャビティが評価対象となる。

評価位置は、高応力により粒界にキャビティが生成したと考えられるテーパ部の最細部を中心に図 4 に示す 12 点を選定した。各評価位置について、ある程度の数のキャビティが含まれるよう連続して 100 μ m 以上の長さの粒界を評価した。

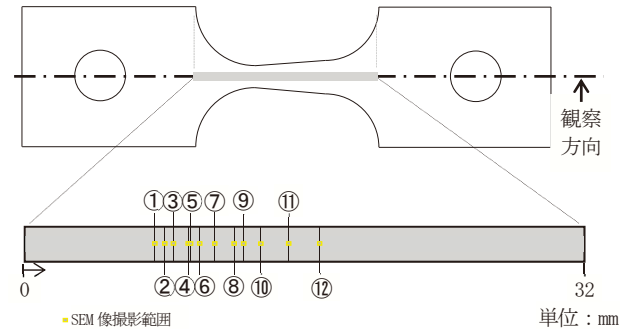


図 4 テーパー部の中心軸断面における粒界キャビティ生成量の評価位置

3. 結果

3.1 クリープ試験結果

クリープ試験中の試験片の変位の時間変化を図 5 に示す。今回の試験では、2,450h で加速クリープへ遷移し、2,739h で試験を終了した。試験終了後にテーパ部の表面を SEM 観察した結果を図 6 に示す。テーパ部の最細部近傍を中心に複数の箇所でも表面に開口亀裂が確認された。図中の I が表面に開口亀裂が確認された左端、III が右端であり、最細部近傍の 2.2mm の範囲で開口亀裂が確認された。

テーパ部の中心軸断面を SEM 観察した結果を図 7 に示す。最細部近傍の高応力部を中心に複数の箇所でも内部亀裂が確認される (図中 II) と共に粒界へのキャビティの集積 (図中 I) が確認された。

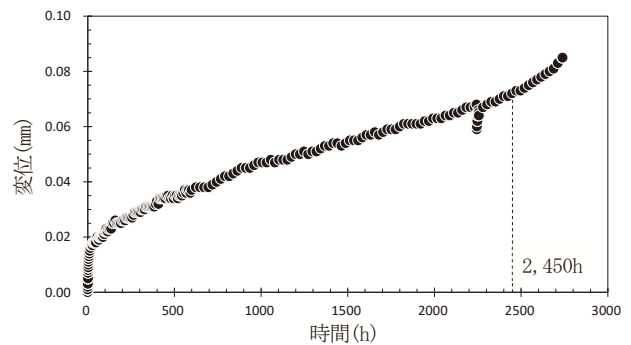


図 5 試験片の変位の時間変化

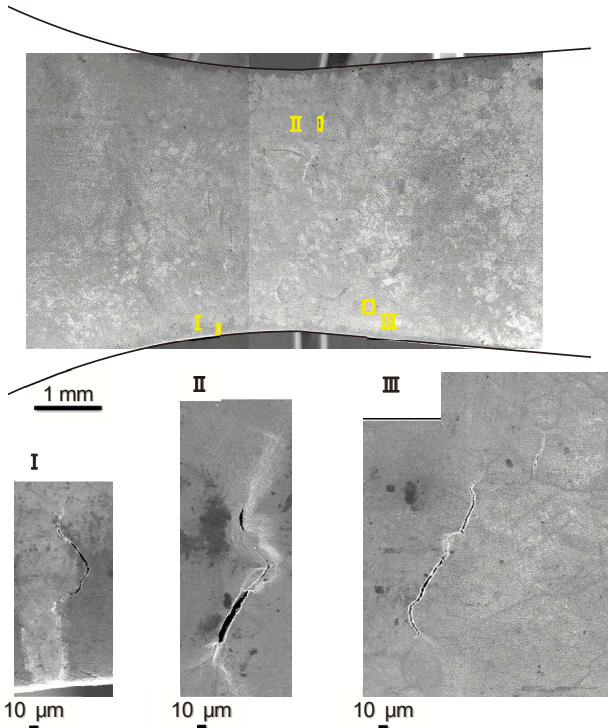


図6 テープ部表面のSEM観察結果

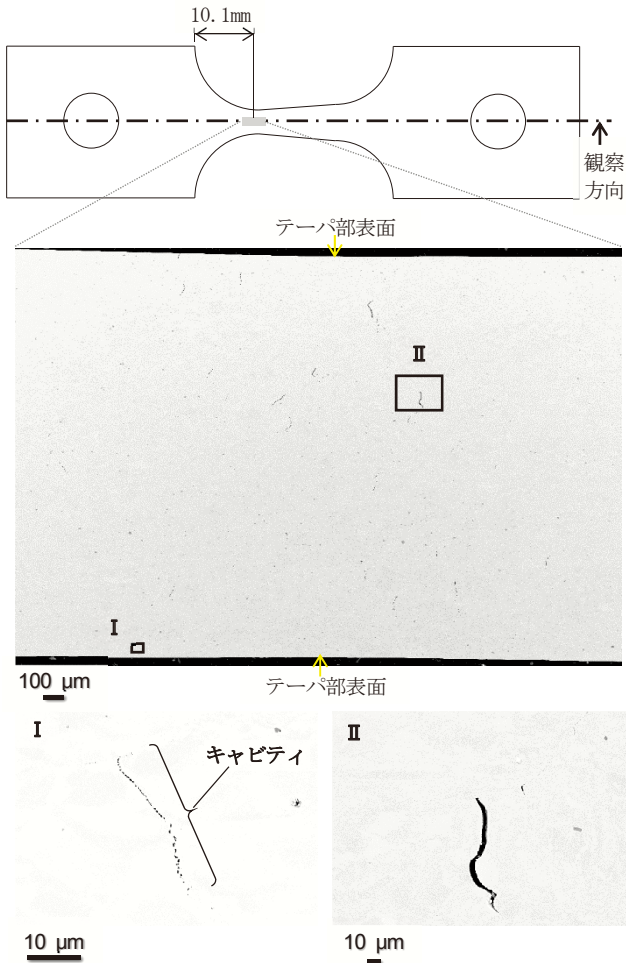
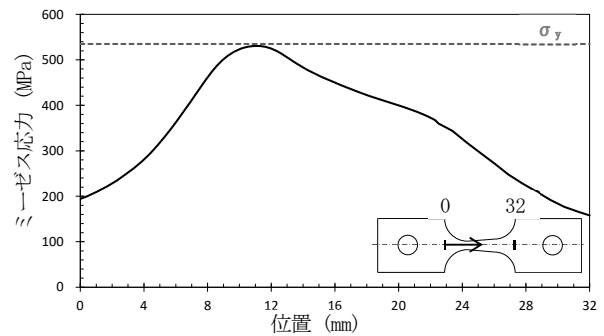


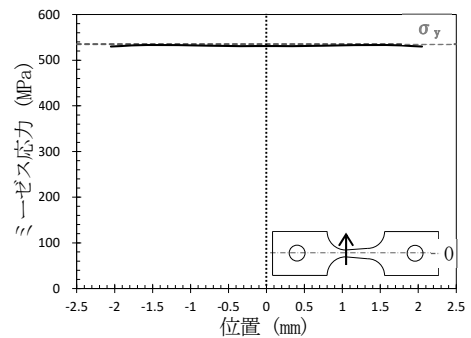
図7 テープ部中心軸断面のSEM観察結果

3.2 テープ付平板試験片の応力解析結果

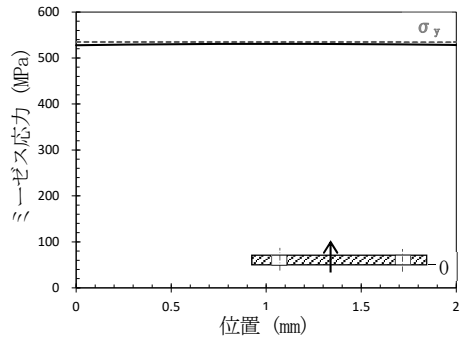
テープ付平板試験片の中心軸におけるミーゼス応力の軸方向分布、板幅方向分布及び板厚方向分布を図8に示す。ミーゼス応力の軸方向分布は、最細部左側のR形状部分から増加し、最細部で最大 σ_y 相当に達し、最細部右側でテープ形状に伴い緩やかに減少した。また、最大応力位置での板幅方向分布は σ_y 相当でほぼ一定となっており、R形状やテープ形状に伴う応力集中が想定される端部付近でも σ_y を上回る領域はほとんど見られず、板厚方向分布についても σ_y 相当でほぼ一定であった。これらの結果からテープ付平板試験片では、図1に示したブラントノッチCT試験片で見られたような内部における急峻な応力分布は生じていないことが確認できた。以上の結果を踏まえ、粒界キャビティ分布は中心軸断面上で評価した。



(a) 軸方向分布



(b) 板幅方向分布(最大応力位置)



(c) 板厚方向分布(最大応力位置)

図8 ミーゼス応力の軸方向、板幅方向及び板厚方向分布

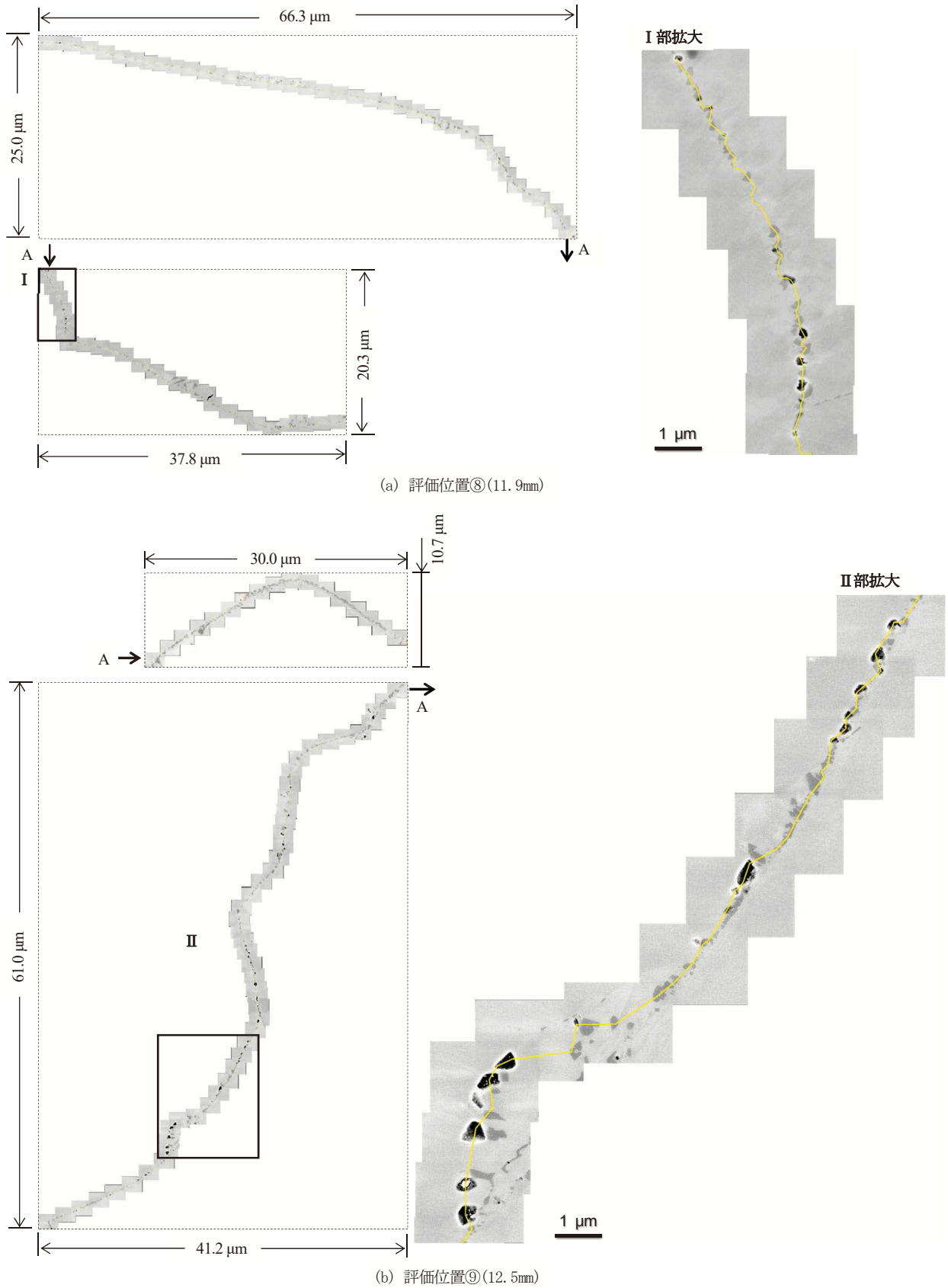


図9 最細部近傍の評価位置における粒界上のSEM像の例

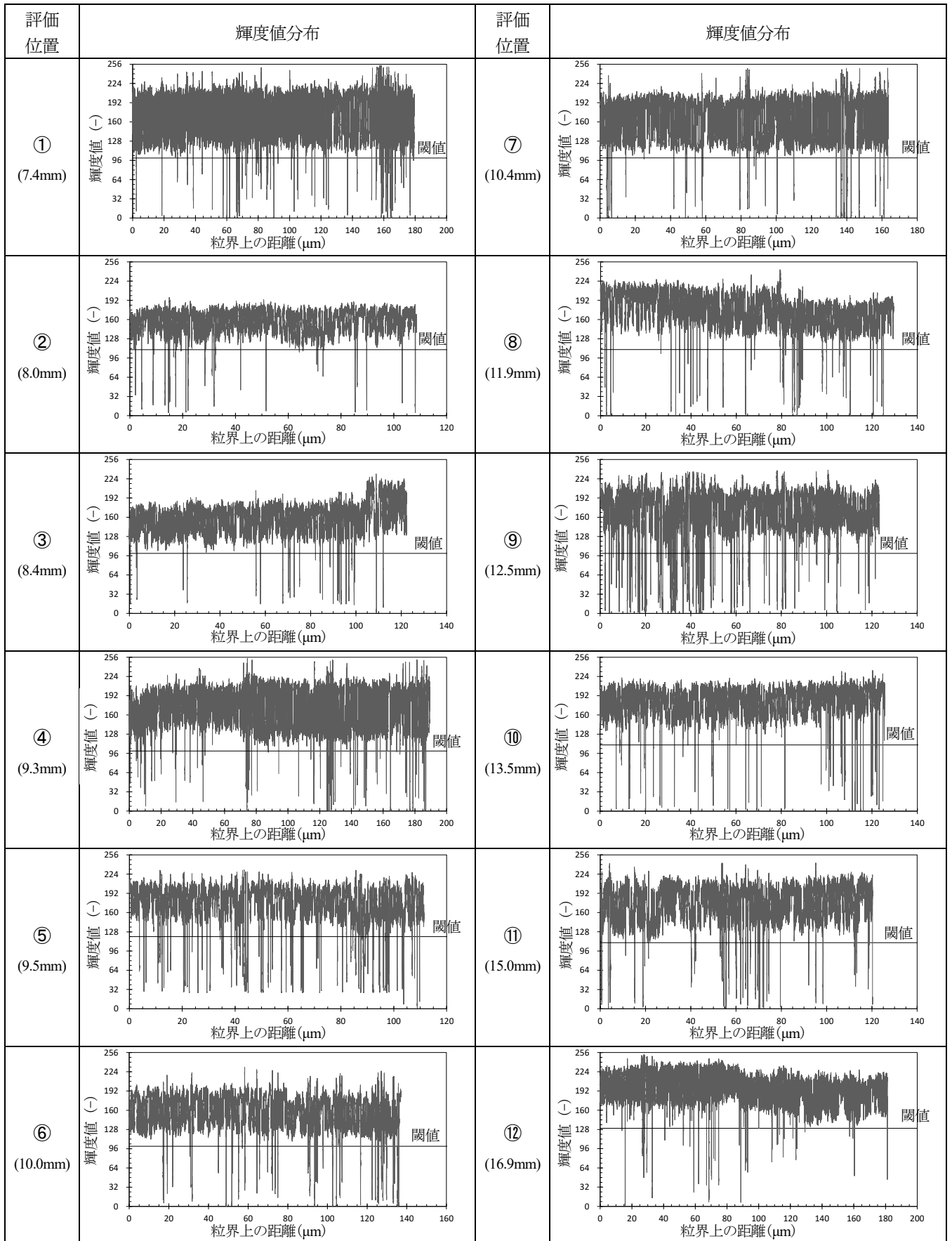


図 10 評価位置①～⑫における輝度値分布

3.3 粒界キャビティ分布の評価結果

図 4 に示した中心軸断面上の最細部近傍の評価位置⑧及び評価位置⑨における粒界上の SEM 像の例を図 9 に示す。TT 処理により粒界に生成した炭化物による輝度の低下の他、一部で粒界キャビティと見られる空洞による輝度の低下が認められた。評価位置⑧と評価位置⑨では 0.6mm しか離れていないにも関わらず粒界キャビティの生成状況が大きく異なり、評価位置⑧では 0.1 μm 程度の大きさのキャビティが 10 個程度認められたのみであったが、評価位置⑨では同程度の大きさのキャビティが 30 個以上認められると共に 0.4 μm 程度の大きさのキャビティも認められた。評価位置①～⑫について、SEM 像上で粒界炭化物に沿った線(図 9 中の黄色線)上の輝度値分布を算出した結果を図 10 に示す。同図には粒界キャビティと判定した閾値も併せて示した。各評価位置での輝度値分布から粒界キャビティ占有率を算出した結果を表 4 に示す。粒界キャビティ占有率は、最細部付近の評価位置⑨で最大 8.8%、テーパ部右端の評価位置⑫で最小 0.9%であった。

表 4 粒界キャビティ占有率評価結果

評価位置	位置 (mm)	評価粒界長さ (μm)	粒界キャビティ占有率 (%)
①	7.4	180	2.4
②	8.0	109	1.8
③	8.4	122	1.6
④	9.3	189	2.2
⑤	9.5	111	8.1
⑥	10.0	137	4.5
⑦	10.4	164	3.1
⑧	11.9	130	2.7
⑨	12.5	123	8.8
⑩	13.5	126	1.8
⑪	15.0	120	3.2
⑫	16.9	181	0.9

4. 考察

表 4 に示した各評価位置における粒界キャビティ占有率を図 8(a)のミーゼス応力の軸方向分布と対応させて図 11 に示す。粒界キャビティ占有率は最大応力発生位置の両側で極大値となり、最大応力発生位置では極大値の 1/3 程度に低下して極小値となった。また、各評価位置における発生応力は降伏応力 σ_y に対する比率でそれぞれ $0.82\sigma_y \sim 1.0\sigma_y$ 相当であった。

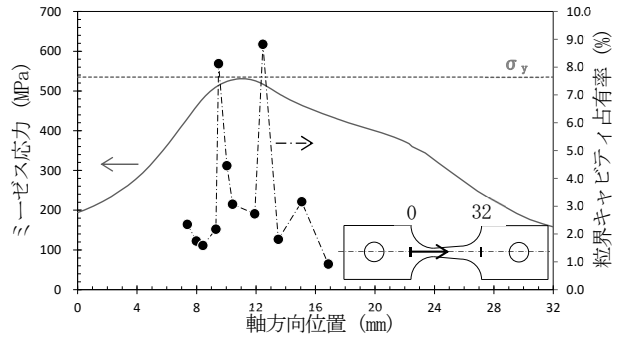


図 11 粒界キャビティ占有率とミーゼス応力軸方向分布の関係

粒界キャビティの生成については、Arioka らが空孔の粒界拡散を踏まえ以下の式で表されるとしている⁽²¹⁾。

$$\left(\frac{\partial C_{gb}}{\partial t}\right) = D_{gb} \left(\frac{\partial^2 C_{gb}}{\partial x^2}\right) + \left(\frac{D_{gb} Q^*}{kT^2}\right) \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{C_{gb} \partial T}{\partial x}\right) - \left(\frac{D_{gb}}{kT}\right) \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{C_{gb} \partial \sigma}{\partial x}\right) \dots (1)$$

ここで、 C_{gb} : 粒界における空孔濃度、 t : 時間、 x : 距離、 D_{gb} : 粒界における空孔の拡散係数、 Q^* : 熱輸送、 T : 温度、 k : ボルツマン定数、 σ : 応力 である。(1)式より粒界キャビティ生成には、応力勾配が駆動力となることがわかる。そこで、ミーゼス応力の軸方向分布から応力勾配を求め、その絶対値と粒界キャビティ占有率を対応させて図 12 に示す。応力勾配についても粒界キャビティ占有率と同様に最細部左側の R 形状に伴う極大値及び最細部右側のテーパ形状に伴う極大値の 2 つの極大値が認められた。粒界キャビティ占有率における左側の極大値については、応力勾配の極大値の右側に位置しており、応力勾配を駆動力として集積した空孔が粒界に集積し高応力部で粒界キャビティを生成したことが示唆された。また、評価位置①及び評価位置⑫での発生応力はいずれも $0.82\sigma_y$ と評価されたが、評価位置⑫の粒界キャビティ占有率は評価位置①の 0.4 倍程度となっており当該位置での応力勾配の違いにより差が生じたことが示唆された。以上の傾向はブラントノッチ CT 試験片においてノッチ先端から 0.5mm 内側の応力勾配が最大となる位置で粒界キャビティが最も高密度に見られた Arioka らの知見⁽¹⁸⁾とも矛盾しない。

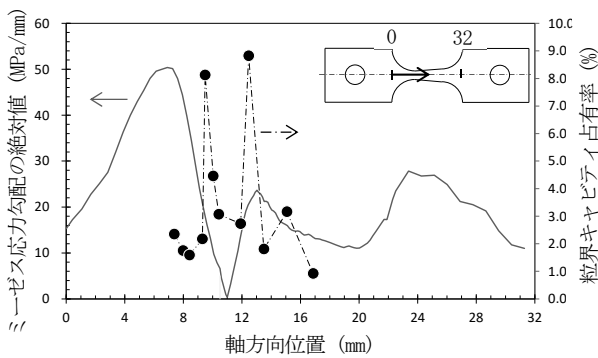


図 12 粒界キャビティ占有率とミーゼス応力勾配の絶対値の関係

5. まとめ

テーパ付平板試験片を用いて高温クリーブ試験により粒界にキャビティを発生させ、応力分布との関係性を評価した。得られた結果は以下の通りである。

- ・クリーブ試験後のテーパ部表面の SEM 観察において開口亀裂が確認されると共に中心軸断面の SEM 観察において粒界へのキャビティの集積が確認された。テーパ付平板試験片においてもブラントノッチ CT 試験片と同様に粒界へのキャビティ集積が認められることが確認された。
- ・テーパ部の断面上の 12 箇所粒界キャビティ占有率を評価し、ミーゼス応力の応力勾配と対応させた結果、粒界キャビティ占有率及び応力勾配共に 2 つの極大値が認められ、応力勾配を駆動力として集積した空孔が高応力部で粒界キャビティを生成したことが示唆された。

引用文献

- (1) 実用発電用原子炉の法令報告事象について、原子力安全委員会 原子力事故・故障分析評価専門部会, 事専第 10-6 号, 平成 22 年 12 月 17 日, (2010).
- (2) B. Alexandreanu, Y. Yang, Y. Chen and W.J. Shack, "The Stress Corrosion Cracking Behavior of Alloys 690 and 152 Weld in a PWR Environment," Proc. of 14th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, Virginia Beach, VA, August 23-27, (2009).
- (3) 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, (2009).
- (4) S.M. Bruemmer, M.J. Olszta and M.B. Toloczko. "Cold Rolling Effects on Grain Boundary Damage and Stress Corrosion Crack Growth in Alloy 690," Proc. Fontevraud 7, 236, (2010).
- (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), (2011).
- (6) 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, Colorado US, (2011).
- (7) 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, Colorado US, (2011).
- (8) 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, Colorado US, (2011).
- (9) 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, (2015).
- (10) 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, (2015).
- (11) ASME Boiler and Pressure Vessel Code, Code Case N-909, Aug.10 2020, (2020).

- (12) T. Terachi, M. Okamoto, T. Yamada and K. Arioka, "Morphology of cavities formed on grain boundary of cracked Alloy TT690," Proc. of the 19th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems—Water Reactors, pp. 274-285, Boston, MA, (2019).
- (13) Z. Zhai, M. Toloczko, K. Kruska & S. Bruemmer, "Precursor Evolution and Stress Corrosion Cracking Initiation of Cold-Worked Alloy 690 in Simulated Pressurized Water Reactor Primary Water," Corrosion, 73(10), 1224-1236, (2017).
- (14) K. Arioka, "Role of Cavity Formation on Long-Term Stress Corrosion Cracking Initiation: A Review," Corrosion, 76(2), pp. 142-175, (2020).
- (15) 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).
- (16) 寺地巧, 山田卓陽, 岡本マキエ, 有岡孝司, "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," INSS JOURNAL, Vol.26, pp. 118-135, (2019).
- (17) 寺地巧, 山田卓陽, 岡本マキエ, 有岡孝司, "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(第2報) - 変形を許容した高応力条件下での亀裂発生挙動 - ," INSS JOURNAL, Vol.27, pp. 159-174, (2020).
- (18) K. Arioka, "2014 W.R. Whitney Award Lecture: Change in Bonding Strength at Grain Boundaries before Long-Term SCC Initiation," Corrosion, 71[4], pp. 403-419, (2015).
- (19) 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, Vol.22, pp. 129-139, (2015).
- (20) Dessault Systèmes Simulia Corp., Abaqus User's Manual Version 2017, Providence, RI, (2017).
- (21) K. Arioka, T. Miyamoto, T. Yamada and T. Terachi, "Formation of cavities prior to crack initiation and growth on cold-worked carbon steel in high-temperature water," Corrosion, 66(1), p.015008, (2010).