

冷間加工690合金の高温水中き裂進展挙動 －試験温度，溶存水素，粒界炭化物，粒界組成の影響－

SCC growth behavior of cold worked alloy 690 in high-temperature water
－Dependence of test temperature, dissolved hydrogen in water,
grain boundary carbide and chemical composition－

山田 卓陽 (Takuyo Yamada) *¹ 青木 政徳 (Masanori Aoki) *¹
宮本 友樹 (Tomoki Miyamoto) *¹ 有岡 孝司 (Koji Arioka) *¹

要約 690合金は強い冷間加工を加えれば、PWR環境でSCC進展を示すことが報告されているが、各種影響因子についての系統的な研究例が少ない。そこで本報告では、冷間加工690合金のき裂進展挙動に及ぼす環境因子として試験温度、溶存水素の影響について、材料因子として粒界炭化物および粒界組成の影響について検討した。また、き裂進展機構検討の一環として、炭素鋼で確認されているキャビティ生成機構の観点、および選択酸化あるいは選択溶解の観点でSCC機構を検討した結果を報告する。

その結果、20%CW TT690合金は、20%CW MA600に比べて一桁程度SCC進展が遅いものの、有意な粒界型SCC進展を示す。20%CW TT690合金のSCC進展速度の温度依存性は、単調な1/T型ではなく、340℃近傍にピークをもつ。溶存水素濃度範囲（0～45 cc H₂ / kg · H₂O）の溶存水素の影響は顕著ではない。溶体化熱処理材の方が、炭化物をより多く析出させた特殊熱処理材よりもSCC進展速度が一桁遅く、耐SCC進展が改善される。クリープおよびSCCき裂近傍にキャビティ生成を確認し、クリープき裂進展にはキャビティ生成機構が強く関与していることを確認した。SCCでもキャビティ生成が関与するが、それ以外の因子、すなわちき裂先端近傍での選択酸化あるいは選択溶解なども関与しているものと推察した。

キーワード 冷間加工, 690合金, き裂進展試験, 高温水中応力腐食割れ, 温度依存性, 熱処理条件, 溶存水素依存性, キャビティ生成機構, き裂先端分析

Abstract Recently, some researchers reported that inter-granular stress corrosion cracking (IGSCC) occurs in cold-worked (CW) thermal-treated (TT) alloy 690 in simulated PWR primary water. However, there are not enough systematic experimental SCC studies which have clarified the environmental and material factors that influence IGSCC. The principal purpose of this research is to investigate IGSCC growth behavior of CW alloy 690 in simulated PWR primary water, and to clarify the environmental and material factors that affect SCC such as temperature, dissolved hydrogen in water, cold-working, and carbide and chemical composition at grain boundary. The crack growth rate of the CW alloy 690 with TT and solution-treated was measured in simulated PWR primary water, which contained 500 ppm B, 2 ppm Li, and dissolved hydrogen (DH) (0, 15, 30, and 45 cc STP H₂/kg H₂O) in the temperature range between 320°C and 360°C. Regarding the mechanism of IGSCC of CW materials in high-temperature water, the mechanism can explain the formation of cavities before crack initiation and growth, as reported in the case of CW carbon steel. So, the IGSCC mechanism(s) of alloy 690 was considered from the viewpoint of the cavity formation process and grain boundary oxidation and/or dissolution. As a result, significant IGSCC growth was observed for 20%CW TT 690 in hydrogenated PWR primary water under static constant load conditions, although the measured IGSCC growth rate was around ten times slower than that of 20%CW MA 600. Temperature dependence of IGSCC growth rate of 20%CW TT 690 had a peak around 340°C, in other words the temperature dependence on the IGSCC growth rate was not simple 1/T dependence. No big dependence of dissolved hydrogen on IGSCC growth rate was observed in the concentration range from 0 to 45 cc STP H₂ kg/H₂O at temperatures from 340°C to 360°C. Ten times slower growth rate of IGSCC was seen for the 20%CW solution-treated 690 in PWR primary water than that of the 20%CW

*1 (株)原子力安全システム研究所 技術システム研究所

TT 690 which had more grain boundary carbide precipitated. Cavities were observed in intergranular locations on the periphery of the tips of both IGSCC and creep cracks of 20%CW TT 690. And the creep crack growth was strongly affected by the cavity formation mechanism. The SCC growth was also affected by cavity formation, and based on the crack tip analysis results, grain boundary oxidation and/or dissolution may additionally affect IGSCC.

Keywords Cold-worked, alloy 690, crack growth rate, stress corrosion cracking in high-temperature water, temperature dependence, heat-treatment, dissolved hydrogen dependence, cavity formation mechanism, crack tip analysis

1. はじめに

1989年以降, 加圧水型原子炉 (PWR) ではミルアニール熱処理を施した (mill anneal, MA) 600合金 (MA600合金) に代わる耐応力腐食割れ (stress corrosion cracking, SCC) 材料として特殊熱処理 (thermally treated, TT) を施した690合金 (TT690合金) が採用されるようになった。しかし, 2007年頃から, 690合金は強い冷間加工 (CW) を加えれば, PWR環境でSCC進展を示すことが, Andresenら^{(1)-(2),(4)}, ParaventiとMoshier⁽³⁾, ToloczkoとBruemmer⁽⁵⁾, Alexandreanuら⁽⁶⁾そしてAriokaら⁽⁷⁾⁻⁽⁹⁾から報告されている。これらのSCC進展速度は, 研究機関によって大きくバラついており, その影響因子についてAndresenら^{(1)-(2),(4)}は, 冷間加工方位や特殊な微細組織 (いわゆるbanding structure) が, 大きな加速要因になると報告している。しかし, このような特殊な微細組織を持たずとも冷間加工TT690はSCC進展を示すことから, 種々条件での690合金のSCC進展データが整備されつつある⁽⁹⁾⁻⁽¹⁶⁾が, 各種影響因子についての系統的な研究例は少ない。

高温水中のSCCにおいて, 冷間加工は600合金⁽¹⁷⁾,⁽¹⁸⁾, ステンレス鋼⁽¹⁹⁾⁻⁽²⁴⁾や炭素鋼⁽²⁵⁾⁻⁽²⁸⁾などでもSCC進展を加速することが報告されており, 多くのSCCが溶接熱影響部のような塑性ひずみを受けた部位で発生することを考えると, 加工ひずみを考慮した検討が必要である。MA600合金のSCCの温度依存性については, 290℃~360℃の温度範囲で単調な1/T型の温度依存性を示すとされている。そのため, 690合金においても高温での温度加速を意図し, 360℃などの高温での報告が多いが, 詳細な温度依存性の議論は少ない。溶存水素 (dissolved hydrogen, DH) 依存性についても, MA600合金や600系の溶接金属である182, 82合金などにおいて, Ni/NiO平衡溶存水素濃度近傍でSCC進展の

極大を示し, その両側の低DHや高DH領域においてはSCC進展が抑制されるとの報告があるが^{(18),(29)-(34)}, 690合金のDH依存性は600合金とは異なるとの報告もある^{(11),(12)}。

以上の観点から, 本報告では既報の内容^{(8),(9)}を含め, 20%冷間加工を加えたTT690合金を用い, SCC進展速度に及ぼす環境因子として, 温度依存性, DH依存性について調べた。また, 材料因子としては, 溶体化熱処理において冷却速度を変えた690合金を用意し, 粒界炭化物および粒界組成の影響について検討した。

高温水中のSCC進展機構については, 有岡らは⁽²⁵⁾⁻⁽²⁸⁾冷間加工を加えた炭素鋼において, 高温水中のSCC進展および高温クリープにキャビティ生成機構が強く関与していることを報告している。そこで, 690合金のSCC進展機構を検討するために, 高温でのクリープき裂進展挙動を含め, キャビティ生成機構の観点で検討を実施した。あわせて, SCCき裂先端分析を実施し, 腐食反応の観点でSCC機構の検討を実施した。

2. 実験方法

2.1 供試材

供試材は690合金で, ラボ溶製材 (TT1) および実機溶製材 (TT2) の2種類を用意した。これらの材料の化学組成を表1に示す。これらの熱処理条件は, 1,075℃×30分の溶体化 (水冷) 処理後, 700℃×15hのTT処理 (空冷) とした。熱処理条件の影響を検討するために, ラボ溶製材については, 3種の冷却条件の溶体化処理材 (solution treatment, ST) も用意した。溶体化温度は1,075℃, 冷却速度を変化させるため, 空冷, 水冷等で製作した。冷却方法と冷却速度の一覧を表2に示す。また, 比較のため930℃×1h (水冷) のMA600合金について

表1 供試材の化学組成 (wt%)

C	S		Mn	P	S	Cr	Fe	Cu	Ni
690 (TT1,ST)	0.021	0.33	0.34	0.011	0.002	30.28	9.42	0.04	59.12
690 (TT2)	0.022	0.32	0.32	0.010	0.00016	28.86	8.86	0.06	61.05
MA600	0.060	0.33	0.33	0.006	<0.001	16.02	6.94	0.03	76.26

表2 冷却方法と冷却速度一覧

素材ID	冷却方法	1000℃～400℃の冷却速度
ST1	水冷	7℃/sec
ST2	ファン空冷	3℃/sec
ST3	氷塩水中 -30°ドライアイス	65℃/sec

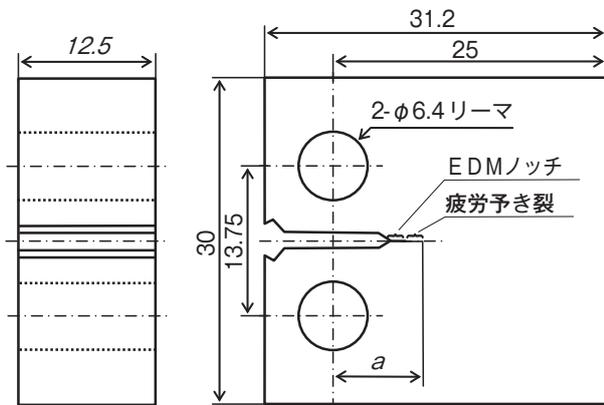


図1 1/2TCT 試験片

表3 供試材の機械的性質一覧

試験温度 (℃)		CW (%)	耐力 (MPa)	引張強さ (MPa)	伸び (%)
RT	TT690 (TT1)	0	263	622	50.9
		20	693	778	25.2
	TT690 (TT2)	0	249	615	53.4
	MA600	0	270	652	58
320	TT690 (TT1)	20	594	652	24.7
	TT690 (TT2)	0	204	515	44.0

も用意した。これらの基本素材に20%の冷間圧延加工を施し、T-L方位で0.5インチ厚さのcompact tension, CT試験片を採取し、き裂進展試験に供した。試験片形状を図1に示す。各素材の機械的性質の一覧を表3に示す。

2.2 き裂進展試験

SCC進展試験は、温度320～360℃、応力拡大係数 $K \approx 30 \sim 35 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ の定荷重条件にてPWR1

次系模擬水中 (500ppm B, 2ppm Li, 0.15,30,45 cc $\text{H}_2 / \text{kg} \cdot \text{H}_2\text{O}$) で行った。

クリープき裂進展試験は、360℃～460℃、応力拡大係数 $K \approx 40 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ の定荷重条件にて大気中で行った。試験中、荷重荷機構の変位をモニタリングし、クリープ変形の目安とした。クリープ変形が十分であると判定した場合には試験を停止した。

試験終了後、き裂断面や開放破面のデジタルマイクロスコブ、走査型電子顕微鏡 (scanning electron microscopy, SEM) 観察によりき裂進展深さや破面形態等の評価を行った。

き裂進展速度は、SCCおよびクリープき裂において、(1)式で求めた。

$$\text{き裂進展速度 (mm/sec)} = \frac{\text{最大き裂深さ (mm)}}{\text{試験時間 (sec)}} \quad (1)$$

2.3 キャビティ生成状況の評価

キャビティ生成状況は、クリープき裂進展試験およびSCC進展試験後のCT試験片のき裂断面をSEMにより拡大観察することにより評価した。また、キャビティ生成の役割を定量化する目的でキャビティの分布密度を測定した。以下その手順を示す。

まずキャビティの生成を試験片のき裂断面のSEM観察により確認した。さらに様々な観察位置におけるキャビティ密度を定量化するため、ある観察視野面積 (S_0) 中のキャビティ領域面積 (S_c) を、画像処理によって計測した。すなわち、試験片の様々な場所で、式(2)のようにキャビティ密度を面積率として算出し、キャビティ密度の分布を検討した。

$$\text{キャビティ密度} = S_c / S_0 \quad (2)$$

S_c : キャビティ領域面積

S_0 : 観察視野面積 (228 $\mu\text{m} \times 160\mu\text{m}$)

キャビティの生成はき裂近傍のみで観察されたので、各視野のキャビティ生成量は、き裂の両側で同

程度と仮定し、き裂の片側において網羅的に高倍率の観察を実施した。それらの結果から、試験期間中の総キャビティ生成量は、次式 (3) のように各視野のキャビティ生成面積率の総和とした。

$$\int_0^{a_c} \left[\int_0^{x_0} \left(\frac{S_c}{S_0} \right) dx \right] da \quad (3)$$

ここで、 a_c はき裂深さ (mm)、 x_0 はき裂壁からの距離 (mm) である。

次に、キャビティ生成の反応速度論的評価のため、キャビティ生成速度を次式 (4) で求めた。

$$\begin{aligned} \text{キャビティ生成速度} (\mu\text{m}^2/\text{h}) \\ = \text{試験期間中の} \\ \text{総キャビティ生成量} / \text{試験時間} (\text{h}) \end{aligned} \quad (4)$$

3. 実験結果および考察

3.1 SCC 進展挙動

図 2 に 20%CW TT690 (TT1) の SCC 進展試験後の破面の代表例 ($360^\circ\text{C} \times 3,906.5\text{h}$ ($K \approx 35\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$)) を示す。図から、20%CW690 合金は、PWR 一次系模擬水環境中で粒界型の SCC 進展を示す。これらの破面から SCC 最大深さを求め、前述の式 (1) で SCC 進展速度を算出した。図 3 に SCC 進展

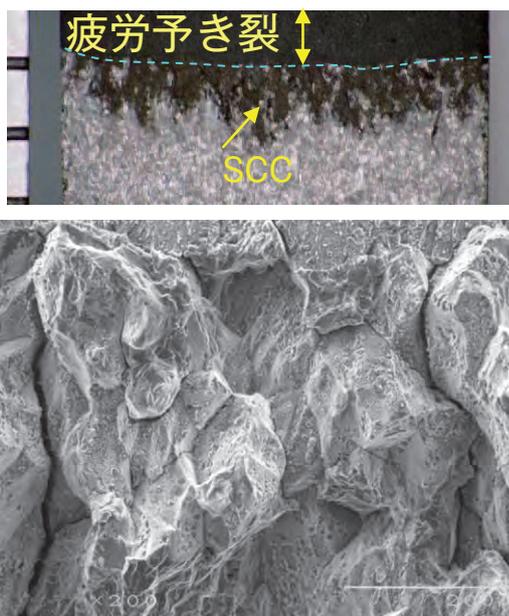


図 2 SCC き裂進展破面の代表例 (20%CW TT690 (TT1)) ($360^\circ\text{C} \times 3,907\text{h}$ ($K \approx 35\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$))

速度の温度依存性を示す。比較のため、20%CW MA600 合金の SCC 進展速度も同時に示す。20%CW TT690 合金の SCC 進展速度は、20%CWMA600 よりも遅く、 $320^\circ\text{C} \sim 340^\circ\text{C}$ の温度範囲では、一桁程度の差があるものの、有意な SCC 進展を示す。図のように、SCC 進展速度の温度依存性は、20%CWMA600 合金では $290^\circ\text{C} \sim 360^\circ\text{C}$ で単調な $1/T$ 型の温度依存性を示すが、20%CW TT690 合金では、 340°C 近傍でピークをもち、この温度範囲で単調な $1/T$ 型の温度依存性ではない。

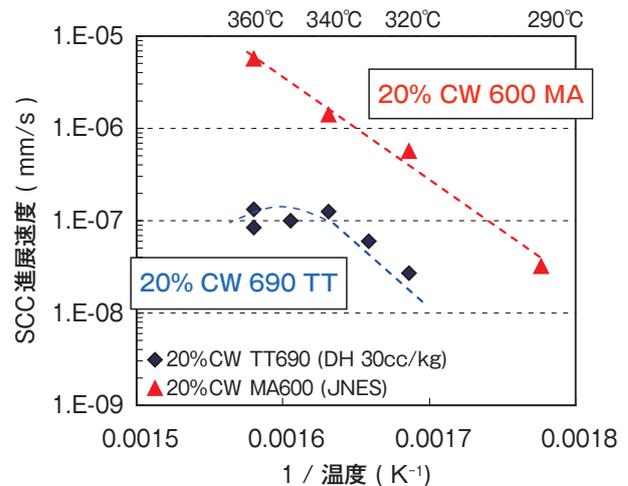


図 3 20%CW MA600 と 20%CW TT690 合金 (TT1) の SCC 進展速度の温度依存性

このような SCC 進展速度の温度依存性がピークをもつ挙動は、有岡らの冷間加工非鋭敏化ステンレス鋼⁽²⁴⁾ や Ni-Cr-Fe モデル合金⁽²⁵⁾ の SCC 進展挙動でも観察されている。寺地らは、このような冷間加工非鋭敏化ステンレス鋼の温度依存性が、ステンレス鋼の腐食挙動に関連すると報告している⁽³⁶⁾ ので、690 合金の腐食挙動の観点で今後さらなる検討が必要である。これらの高温水中の SCC 進展挙動は、材料や冷間加工度によってその温度依存性が変わる可能性を示唆しており、加速試験の際には十分な注意が必要と考えられる。

図 4 に 20%CW TT690 合金の SCC 進展速度の DH 依存性を示す。図のように、低 DH (DH=0) で若干の抑制傾向が観察されるものの、高 DH 側 (DH=30cc と 45cc) では大きな変化はなく、20%CW TT690 合金の SCC 進展に及ぼす DH 依存性はあまりない。600 系合金の SCC 進展の DH 依存性の報告例^{(18),(30)-(35)} では、MA600 合金や 600 系の溶接金属である 182, 82 合金などにおいて、Ni/NiO 平衡溶存水素濃度近傍で SCC 進展の極大を示し、

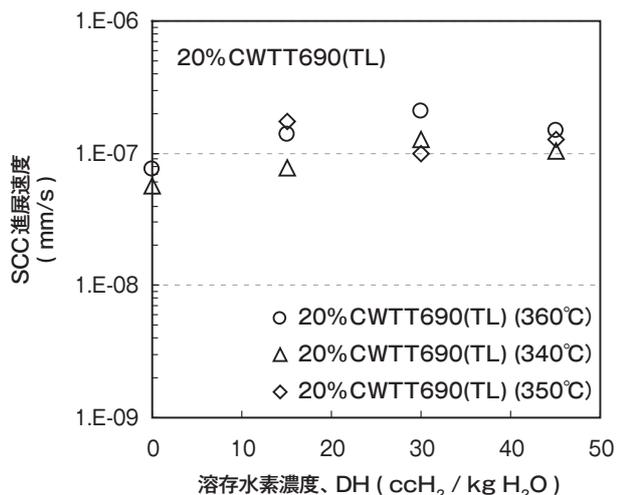


図4 20%CW TT690合金 (TT1) のSCC進展速度のDH依存性

その両側の低DHや高DHにおいてはSCC進展が抑制されるとの報告がある。Ni/NiOの平衡溶存水素濃度は、温度によってシフトし、340℃～360℃では20～30cc^{(30),(37)}程度と見積もられる。Bruemmerら⁽¹¹⁾とAlleyら⁽¹²⁾は、325℃で31%冷間加工したTT690合金のSCC進展速度のDH依存性を調べ、低DHで若干の抑制があるものの、高DHではほぼ変化のないSCC進展挙動を報告しており、本報告の20%CW TT690合金のSCC進展速度のDH依存性と類似している。Paraventiら⁽³⁴⁾の600合金のDH依存性の報告では、低DH側の抑制傾向は、冷間加工を施した600合金では効果がなくなることを報告している。図5に、20%CW TT690の360℃でのDHと表面皮膜の関係を示す。DH=0ccの皮膜は、

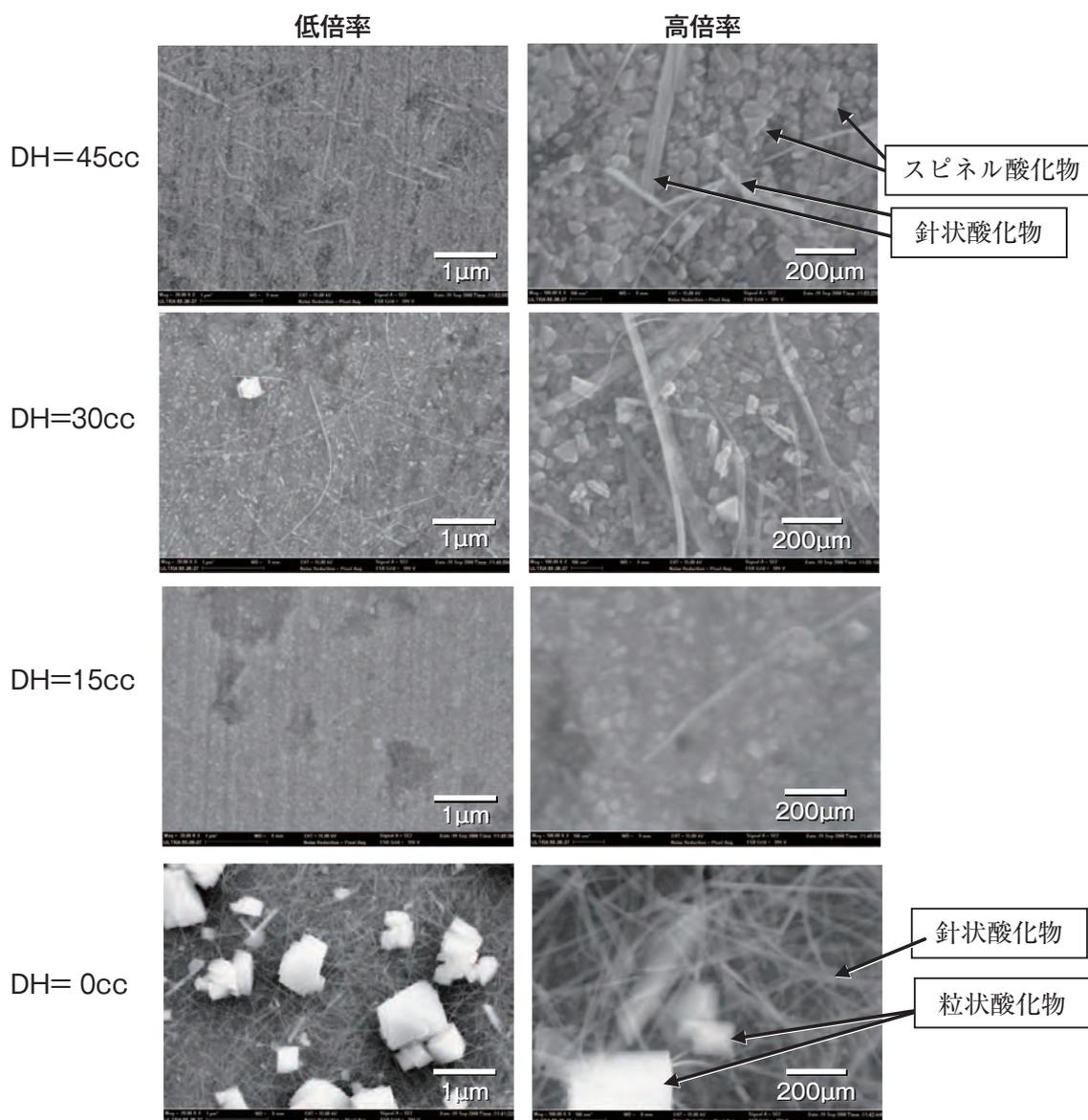


図5 20%CW TT690合金 (TT1) の360℃高温水中、溶存水素 (DH) 濃度と表面皮膜の関係

600合金の類似の報告⁽³⁸⁾からNiOと推定され、一方高DH条件の酸化物はその多面体の形態からスピネル酸化物と推定され、DH = 30ccと45ccで特段の違いは無い。このことは、20%CW TT690合金のSCC進展速度も、DH=30ccと45ccで特段の違いがないことと整合する。冷間加工したTT690合金のSCC進展にNi/NiOの平衡溶存水素濃度の効果が少ない理由については、全てのNi基合金(600合金、182合金など)を含めて、冷間加工度、表面皮膜、き裂先端での腐食反応も含めた詳細検討が必要である。

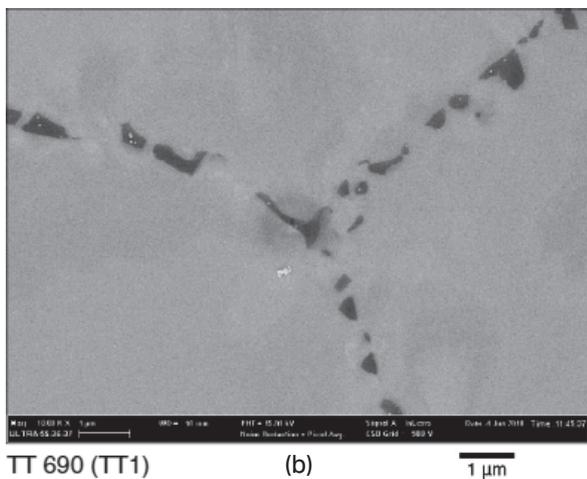
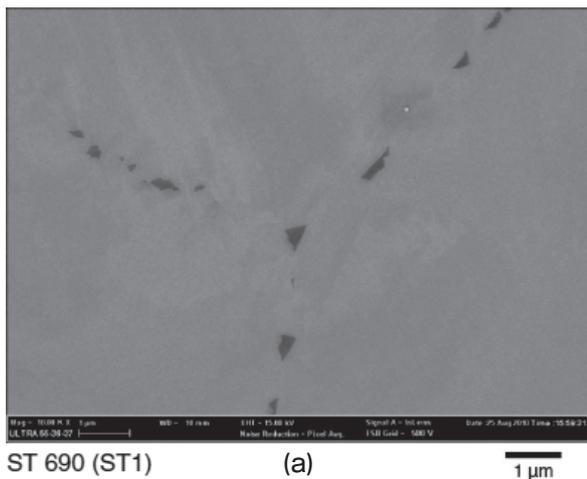
次に、690合金のSCC進展に及ぼす材料因子として、溶体化熱処理において冷却速度を変えた690合金を用意し、炭化物析出量の影響について検討する。具体的には、3種の冷却条件の溶体化処理材で、溶体化温度は1,075℃、冷却速度を変化させるため、空冷、水冷等を製作した。冷却方法と冷却速度の一覧を表2に示したとおりであるが、その粒界炭化物生成状況の代表例を図6に示す。図のように、

粒界炭化物の粒界占有率は、TT690材の方が多く、ST690材では少ない。この粒界炭化物占有率を各々材料について調べ、表4に示す。TT690材では約53%の占有率であるが、ST690材ではその冷却速度とともに占有率が減少し空冷で21%、最小で15%程度であった。

表4 各種熱処理690合金の炭化物占有率一覧

	TT690 (TT1)	TT690 (TT2)	ST690 (ST2) 空冷	ST690 (ST1) 水冷	ST690 (ST3) 水冷 (-30°)
炭化物占有率 (%)	52.2	52.5	21.0	18.3	14.8

SCC進展速度に及ぼす粒界炭化物占有率の影響を図7に示す。図から690合金のSCC進展速度は、炭化物占有率により顕著に異なり、溶体化材(ST)はTT処理材(TT1)よりSCC進展速度が一桁遅く、耐SCC進展が抑制された。このような、熱処理条件(あるいは炭化物析出量)に関する検討は、M. B. ToloczkoとS.Brueimmerら^{(10),(11)}やP.Andresenからも報告されており、炭化物析出量が多すぎると耐SCC性に悪影響があることを示唆する。



(黒い部分が粒界炭化物)

図6 690合金の粒界炭化物析出状況の代表例

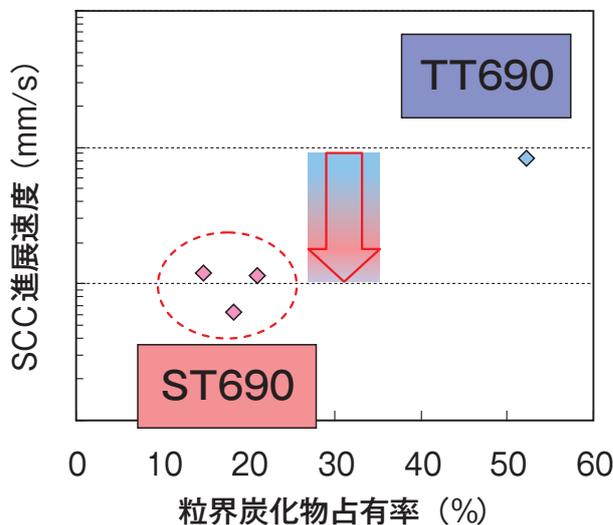


図7 熱処理条件と粒界炭化物、SCC進展速度の関係

SCC進展に及ぼす炭化物の影響に関する研究例では、低電位環境下のSCC進展において、TT690合金^{(39),(40)}や鋭敏化ステンレス鋼^{(41),(42)}で観察されるようなM₂₃C₆型の整合炭化物はSCC進展を抑制することが報告されている。本報告のTT690材、ST690材ともにその粒界炭化物占有率は異なるが、

M₂₃C₆炭化物は粒界上に存在する。粒界炭化物がSCC進展抑制にだけ効果があると仮定すると、粒界炭化物が多いほど抑制されると想定される。前述の鋭敏化ステンレス鋼でSCC進展抑制が確認された粒界炭化物占有率は60%程度であり、本報告のSCC進展に及ぼす炭化物占有率とは一致してない。以上のことから、材料毎に最適粒界炭化物占有率が存在する可能性が示唆されるが、その範囲は明確ではない。

SCC進展に及ぼす粒界Cr濃度の影響に関する研究例では、ステンレス鋼粒界組成を模擬したFe-xCr-14Niモデル合金において、低電位環境下のSCC進展を調べた結果、低電位環境下であっても粒界Cr濃度は、高CrであるほどSCC進展を改善することが報告されている^{(41),(42)}。図8に、ST690とTT690の粒界化学組成を示す。図から、ST690では何らCr欠乏もNi濃化も観察されないが、TT690では弱いCr欠乏とNi濃化が観察される。Ni基合金

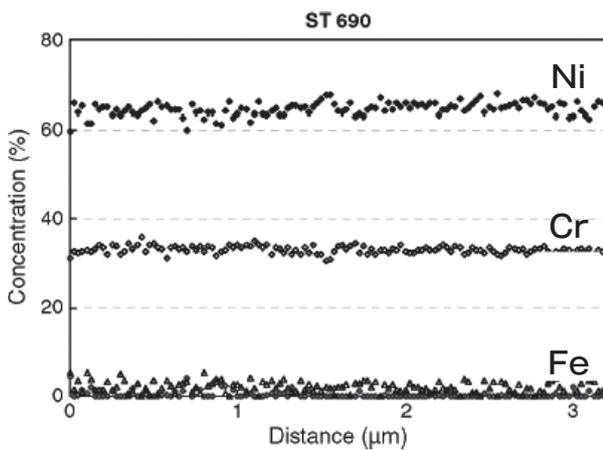
の場合もCr濃度がSCC進展を改善すると仮定すれば、ST690でSCC進展が改善された一因と推察される。

粒界炭化物と粒界Cr濃度変化が同時に起こった場合、その効果を分離することは困難であるが、この両者の相乗効果が最適粒界炭化物占有率の範囲が不明確な一因と推察される。690合金の耐SCC進展を最適化するためには、前述の炭化物量および粒界組成の観点で熱処理条件の最適化の余地が残されているものと考えられる。

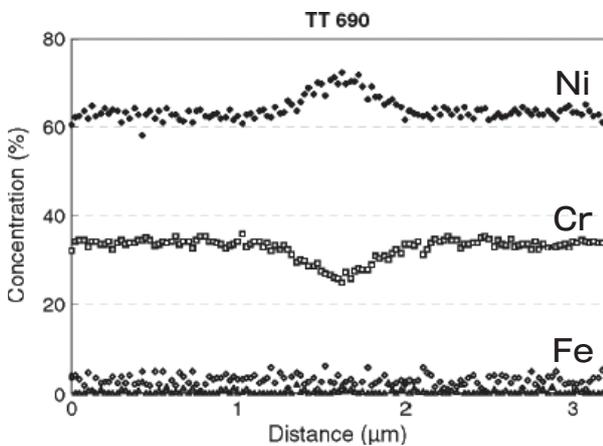
3.2 キャビティ生成機構

有岡らは、冷間加工を加えた炭素鋼において、高温水中のSCC進展およびクリープき裂進展にキャビティ生成機構が強く関与していることを報告している⁽²⁶⁾⁻⁽²⁹⁾。そこで、690合金のSCC進展機構を検討するために、大気中クリープき裂進展挙動を含め、キャビティ生成機構の観点で検討を実施した。

図9にクリープき裂進展試験後の破面の代表例を示す。図から、20%CW TT690合金は、粒界型のクリープき裂進展を示すことが分かる。これらの破面からクリープき裂の最大深さを求め、前述の式



(a) 溶体化熱処理 (ST) 材



(b) 特殊熱処理 (TT) 材

図8 熱処理条件と粒界近傍の化学組成の関係

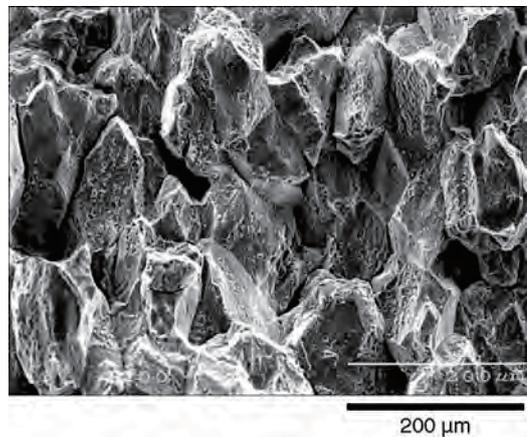
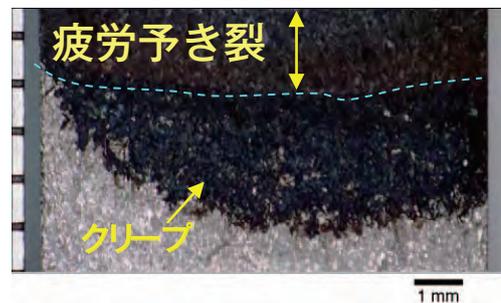


図9 20%CW TT690合金 (TT2) の大気中クリープき裂進展試験後の破面代表例 (425℃ × 4,000h (K ≒ 40MPa√m))

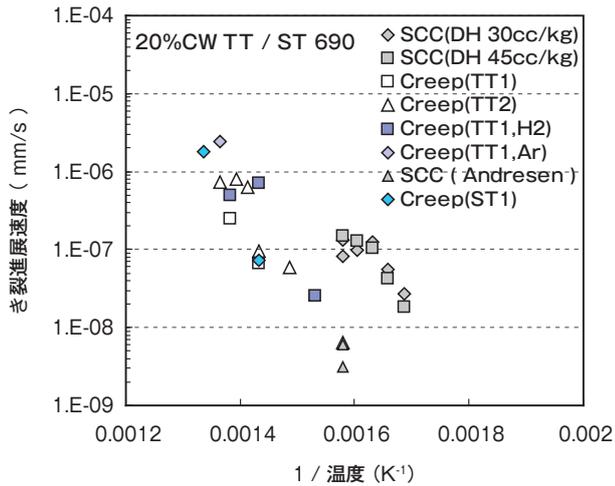


図10 き裂進展速度の温度依存性

(1) から、き裂進展速度を算出した。図10にクリープき裂進展速度の温度依存性を示す。比較のため、20%CW TT690合金のSCC進展の温度依存性も同時に示す。図のように、20%CW TT690合金のクリープき裂進展の温度依存性は、360℃～460℃で単調な1/T型の温度依存性を示す。一方で、20%CW TT690合金のSCC進展速度の温度依存性は前述のとおりであるが、その進展速度の差は一桁程度と小さい。このことは、SCC進展速度とクリープき裂進展には、類似の機構が働いていることを示唆する。

図11に、き裂近傍のキャビティ生成状況の代表例を示す。図はIGSCC近傍の観察例であるが、クリープき裂、IGSCCともに、き裂近傍の粒界において、キャビティの生成を確認した。このキャビティ生成量は、き裂に近づくほど増加し、また、より高温の試験材で多数確認された。そこで各試料で(4)式からキャビティ生成速度を求め、き裂進展速度と

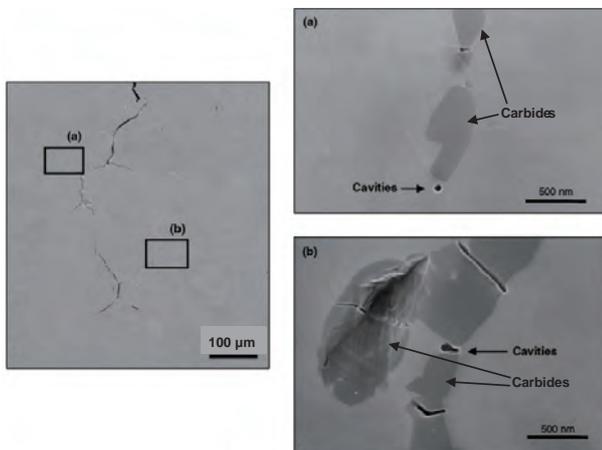


図11 IGSCC き裂近傍のキャビティ観察例
20%CW TT690 (TT1) : 360℃ × 3,907h

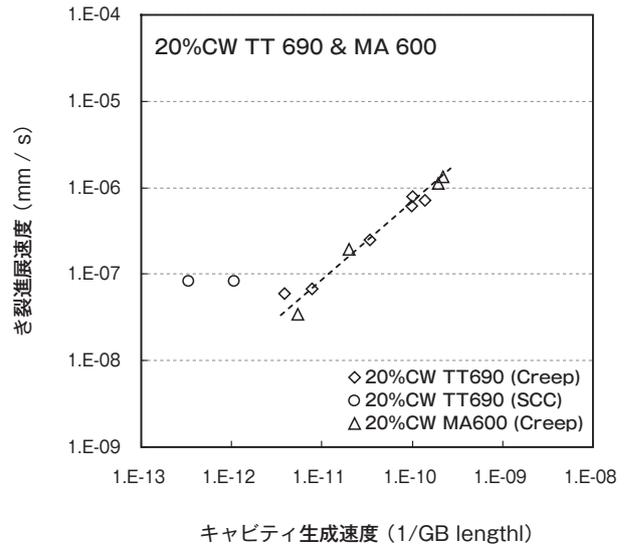


図12 キャビティ生成速度とき裂進展速度

の関係を図12に示す。図から、20%CW TT690と20%CW MA600のクリープき裂進展は、キャビティ生成速度に対して強い相関がある。言い換えると、20%CW TT690のクリープき裂進展は、炭素鋼の報告例⁽²⁶⁾⁻⁽²⁹⁾と同様にキャビティ生成機構が強く関与していることが示唆された。一方で、SCC進展においては、キャビティ生成速度との相関ラインからわずかに外れていた。SCC進展においても、き裂先端近傍でキャビティの生成が確認されたことから、キャビティ生成が関与していると考えられるが、それ以外の複合効果がないとその進展速度を説明できないことが明らかとなった。

そこで、IGSCC先端分析から、複合要因を検討した。図13は、360℃で3,907h試験した20%CW TT690のき裂先端の元素マップである。左上がSEM像、右上がO(酸素)、中段左がNi(ニッケル)、同右がCr(クロム)、下段左がFe(鉄)、同右がC(炭素)の元素マップである。酸素が検出される最先端を、矢印で「SCC tip」と示した。元素マップは、全く同一の場所で元素毎に検出できるので、SEMおよびNiとCrの元素マップ上にも、き裂先端位置を示した。Crマップ上で白く(濃く)見える領域は、Cマップ上でも白い(濃い)ので、Cr炭化物と考えられる。Cr炭化物は主として粒界上に存在するので、図からSCCはCr炭化物を含む粒界を進展し、き裂先端はCr欠乏、あるいはNi濃化領域の粒界上に位置していた。これらの観察結果は、SCC進展に粒界酸化や溶解などの機構の関与を示唆するものであるが、観察例が少なく今後の検討が待たれる。

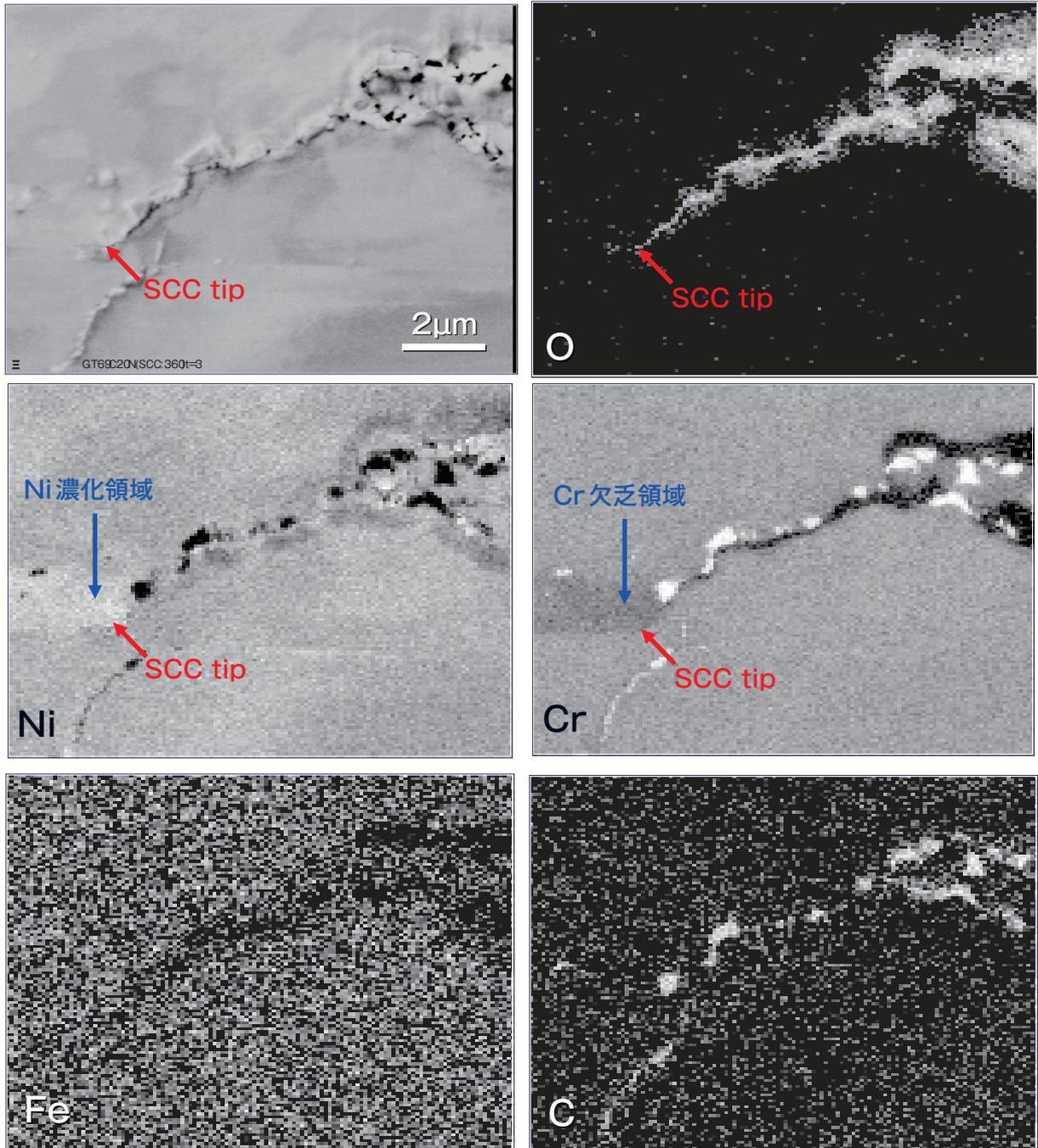


図13 オージェ電子分光によるSCC先端近傍の元素マップ

4. まとめ

冷間加工を加えた690合金のPWR環境下のSCC進展挙動を調べ、以下の知見を得た。

- (1) 20%CW TT690合金は、PWR環境下でSCC進展を示す。その進展速度は、20%CW MA600合金の1/10程度であった。
- (2) 20%CW TT690合金のSCC進展に及ぼす温度依存性は、単調な1/T型の温度依存性ではなく、340℃近辺でピークを持つ。
- (3) 20%CW TT690合金のSCC進展に及ぼす溶存水素依存性は、0～45ccH₂/kg・H₂Oの範囲であまり変化せず、600系合金の溶存水素依存性の報告例と異なる。
- (4) 溶体化処理した20%CW ST690合金のSCC進展は、特殊熱処理した20%CW TT690合金よりも、SCC進展速度が一桁遅くなり、耐SCC進展が改善される。これは粒界炭化物析出量

と粒界Cr濃度が影響するものと考察した。いずれにせよ、690合金には最適熱処理条件を検討する余地が残されている。

- (5) 20%CW 690合金の気中き裂進展には、キャビティ生成機構が強く関与していると考えられる。すなわち、き裂が進展する前に、粒界にキャビティが生成し、粒界の結合力が弱くなる。同様にSCC進展にもキャビティ生成の関与が示唆された。ただし、SCC進展の場合は、複合要因としてき裂先端近傍の粒界選択酸化や選択溶解なども寄与しているものと推定された。690合金のSCC進展機構については、さらなる検討が必要であろう。

5. 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 村上公治氏および平尾充司氏の多大な協力があった。この場を借りて謝意を表します。

6. 参考文献

- (1) P.L. Andresen, M.M. Morra, J. Hickling, A. Ahluwalia, J. Wilson, Proc. 13th Int. Symp. Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, (2007).
- (2) P.L. Andresen, M.M. Morra, Proc. 2007 AECL/COG/EPRI Workshop on Cold Work in Iron and Nickel-Based Alloys Exposed to High-Temperature Water Environments ((EPRI) , 2007).
- (3) D.J. Paraventi, W.C. Moshier, Proc. 2007 AECL/COG/EPRI Workshop on Cold Work in Iron- and Nickel-Based Alloys Exposed to High-Temperature Water Environments ((EPRI) , 2007).
- (4) P.L. Andresen, M.M. Morra, A. Ahluwalia, J. Wilson, 14th Int. Conf. Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, (2009).
- (5) M.B. Toloczko, S.M. Bruemmer, Proc. 14th Int. Conf. Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, (2009).
- (6) B. Alexandreanu, Y. Yang, Y. Chen, W.J. Shack, Proc. 14th Int. Conf. Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, (2009).
- (7) K. Arioka, T. Yamada, T. Terachi, T. Miyamoto, INSS Journal, 15, p.99, (2008).
- (8) K. Arioka, T. Miyamoto, T. Yamada, T. Terachi, 15th Int. Conf. on Environmental Degradation Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, TMS, pp.55-69, (2011).
- (9) K. Arioka, T. Yamada, T. Miyamoto and T. Terachi, Corrosion, 67, no.3, p.035006-1, (2011).
- (10) Mychailo B. Toloczko, Matthew J. Olszta, and Stephen M. Bruemmer, Proc. 15th Int. Conf. on Environmental Degradation, TMS, pp.0091-106, (2011).
- (11) S. M. Bruemmer, M. J. Olszta, M. B. Toloczko, and L. E. Thomas, Proc. 15th Int. Conf. on Environmental Degradation, TMS, pp. 301-314, (2011).
- (12) David Alley and Darrell Dunn, Proc. 15th Int. Conf. on Environmental Degradation, TMS, pp.014-027, (2011).
- (13) Peter Andresen, Martin Morra, Kawaljit Ahluwalia, 16th Int. Conf. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, August 11-15-Asheville, NC, USA, 3023, (2013) ,
- (14) Stephen Bruemmer, Matthew Olszta, N. R. Overman, Mychailo Toloczko, 16th Int. Conf. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, August 11-15-Asheville, NC, USA, 3458, (2013).
- (15) D. Paraventi, W. Moshier, 16th Int. Conf. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, August 11-15-Asheville, NC, USA, 3534, (2013).
- (16) Gonzalo de Diego, Maria del Sol Garcia, Dolores Gomez-Briceno, Jesus Lapena,

- Francisco Perosanz, **16th** Int. Conf. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, August 11-15-Asheville, NC, USA, 3621, (2013).
- (17) M.O.Speidel and Ruth Magdowski: STRESS CORROSION CRACK GROWTH IN ALLOY 600 EXPOSED TO PWR AND BWR ENVIRONMENTS, Corrosion/2000, paper No.00222, (2000).
- (18) D. Paraventi, W. Moshier, Proc. **13th** Int. Conf. Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, (2007).
- (19) M.O.Spidel, Vortrag 5 VGB Konferenz: Korrosion und Korrosionsschutz in der Kraftwerkstechnik, Essen, (1995).
- (20) P.L.Andresen, T.M.Angeliu, W.R.Catlin, L.M.Young and R.M.Hpr, Corrosion/2000, paper No.203 (2000).
- (21) P.L.Andresen, T.M.Angeliu and L.M.Young, Corrosion/2001, Paper No.01228 (2001).
- (22) P.L.Andresen, Corrosion/2002, Paper No.2509 (2002).
- (23) P.L.Andresen, L.M.Young, W.R.Catlin and R.M.Horn, Corrosion/2002, Paper No.2511 (2002).
- (24) K. Arioka, T. Yamada, T. Terachi, T. Miyamoto, Corrosion, 64, no.9, pp691-706, (2008).
- (25) K. Arioka, T. Yamada, T. Miyamoto and M. Aoki, Corrosion, (2014). to be published.
- (26) K. Arioka, T. Miyamoto, T. Yamada, T. Terachi, Corrosion, 66, no.1, p.015008-1, (2010).
- (27) K. Arioka, T. Miyamoto, T. Yamada, M. Aoki, Corrosion, 69, no.5, pp.487-496 (2013).
- (28) 青木政徳, 山田卓陽, 宮本友樹, 有岡孝司, INSS Journal, 20, pp.139-148, (2013).
- (29) 山田卓陽, 青木政徳, 宮本友樹, 有岡孝司, INSS Journal, 20, pp.149-156, (2013).
- (30) D.S.Morton, S.A.Attanasio and G.A.Young, Proc. **10th** Int. Symp. Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, 0122, (2001).
- (31) S.A.Attanasio,D.S.Morton, M.A.Ando, N.F.Panayotou and C.D.Thompson, Proc. **10th** Int. Symp. Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, 0121, (2001).
- (32) D.S.Morton, S.A.Attanasio, Proc. **11th** Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, 143, (2003).
- (33) D.J.Paraventi and W.C.Moshier, Proc. **12th** Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, TMS, 0543, (2005).
- (34) D.J.Paraventi and W.C.Moshier, Proc. **13th** Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, P0063, (2007).
- (35) Peter L. Andresen, Rick Reid and John Wilson, Proc. **14th** Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, 203188, (2009).
- (36) 寺地巧, 宮本友樹, 山田卓陽, 有岡孝司, INSS Journal, 16, pp.146-159, (2009).
- (37) 戸塚信夫, 西川嘉人, 中島宣雄, INSS Journal, vol.9, pp.102-108, (2002).
- (38) 寺地 巧, 戸塚 信夫, 山田 卓陽, 中川 朋和, 出口 博史, 堀内 正樹, 押谷 正人, INSS J vol.9, pp.124-135, (2002).
- (39) T. Yonezawa, Y. Yamaguchi, Y. Iijima, Proc. of The International Symposium on Plant Aging and Life Prediction of Corrodible Structures, pp.567-574, May 15-18, (1995).
- (40) T. Yonezawa, **16th** Int. Conf. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, August 11-15-Asheville, NC, USA, (2013).
- (41) K. Arioka, T. Yamada, T. Terachi, R.W.Staehle, Corrosion, 62, no.1, pp.74-83, (2006).
- (42) K. Arioka, T. Yamada, T. Terachi, G.Chiba, Corrosion, 62, no.7, pp.568-575, (2006).