

TT690 合金冷間加工材の粒界キャビティ生成型による亀裂発生時間の評価

Evaluation of crack initiation time due to grain boundary cavity formation for cold worked Alloy 690TT

大厩 徹 (Toru Oumaya)*¹ 寺地 巧 (Takumi Terachi)*² 山田 卓陽 (Takuyo Yamada)*¹
 國谷 耕平 (Kohei Kokutani)*¹ 有岡 孝司 (Koji Arioka)*¹

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、SCC 発生に至る可能性が指摘されている。本研究では、TT690 合金における粒界キャビティ生成型の SCC 発生の可能性を検討するため、ブラントノッチ CT 試験片を用いて高温大気中のクリープ試験により粒界キャビティ生成に対する冷間加工度依存性や温度依存性を系統的に把握し、それらの関係式を検討した。その上で、PWR プラントの運転温度における粒界キャビティ生成型による SCC 発生の可能性について評価した。10%、20%及び30%の冷間加工 (CW) 材を用いて、360°C~475°C の温度範囲で高温大気中のクリープ試験で亀裂発生時間 (加速クリープ到達時間) を取得した結果、冷間加工度の増大とともに亀裂発生時間が短くなる傾向が得られると共に、20%CW 材及び30%CW 材でアレニウス型の温度依存性が認められ、活性化エネルギーはそれぞれ 212kJ/mol 及び 231kJ/mol と評価された。さらに冷間加工度、温度、活性化エネルギーをパラメータとして粒界キャビティ生成型機構による亀裂発生時間を算出する関係式を検討した結果、20%CW 材及び30%CW 材の試験データを良好に再現する関係式が得られた。得られた関係式により、30%CW 材の320°Cにおける亀裂発生時間を試算した結果、粒界のキャビティ生成のみを因子として考慮すると亀裂発生に至るまで約 129 年との結果が得られ、冷間加工度や応力が小さくなるとさらに長期間を要することが示唆された。

キーワード TT690 合金, 冷間加工, 亀裂発生, ブラントノッチ CT, 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. This research focuses on influence of cold work and temperature on grain boundary cavity formation. Creep test with blunt notch CT specimen were conducted under high temperature air to obtain crack initiation time (time to reach tertiary creep). Cold work and temperature dependence were evaluated based on the test result. Correlation formula calculating crack initiation time based on the test result was determined. Then, possibilities of SCC initiation under operating temperature of PWR plant due to grain boundary cavity formation were evaluated based on the formula. The test with 10%, 20% and 30% cold worked Alloy 690TT under 360°C to 475°C revealed cold work reduces crack initiation time. Also, Arrhenius type temperature dependence was observed for crack initiation time. Activation energy of 20% and 30% cold worked Alloy 690TT were evaluated as 212kJ/mol and 231kJ/mol, respectively. The correlation formula that calculates crack initiation time based on cold work ratio, temperature and activation energy were determined and good correlation were observed with the tested data for 20% and 30% cold worked Alloy 690TT. According to the formula, crack initiation time of 30% cold worked Alloy 690TT was calculated as approximately 129 years only considering grain boundary cavity formation. It was also indicated that lower cold work ratio and lower stress condition would extend the crack initiation time.

Keywords Alloy 690TT, cold work, crack initiation, blunt notch CT, 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、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

*1 (株)原子力安全システム研究所 技術システム研究所

*2 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)

2.2 高温大気中の亀裂発生試験

試験条件の一覧を表3に示す。亀裂発生時間の温度依存性を取得するため、試験温度は実機の運転条件よりも若干高温となる360℃から高温クリープ域となる475℃まで最大5条件設定した。

試験片に付与した荷重は全て9.2 kNに設定した。この荷重はノッチ先端を亀裂先端とみなして応力拡大係数(K値)の概念を適用すると $K=40 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ 相当の荷重となる。試験中は変位計により開口変位の推移をモニタリングし、加速クリープに到達したと判断された場合は試験を終了し、加速クリープに遷移した時点を亀裂発生時点と評価した。試験が長時間に及ぶ場合は、途中で試験を中断し、ノッチ先端の状態変化を観察した後で試験を再開した。実績の試験時間を併せて表3に示す。

表3 高温大気中亀裂発生試験条件

冷間加工度 (%)	試験温度 (°C)	試験時間 (h)
10	360	1,459
	400	1,674
	425	1,937
	450	3,876
	475	5,723
20	400	13,012
	450	1,200
	475	173 / 998
30	360	9,346
	400	4,719
	425	1,937
	450	349
	475	111

2.3 試験片の応力解析

表3の試験条件のうち最も0.2%耐力が高く、最も高応力が生じると考えられる30%CW材の360℃における試験片のノッチ先端近傍の詳細な応力分布を有限要素法解析により求めた。解析に際しては、汎用有限要素法解析コードABAQUS 2017⁽¹⁸⁾を用いて弾塑性解析を行い、応力-ひずみ関係として30%CW材の360℃の引張試験で得られた結果を用いた。

3. 実験結果

3.1 10%CW材の亀裂発生試験結果 (温度依存性)

10%CW材の変位の時間変化を図2に示す。475℃の試験では3,600hで、450℃の試験では2,950hで加速クリープへの遷移が認められ、亀裂が発生したと判断した。425℃よりも低温の試験では定常クリープ速度の推移から加速クリープ到達まで極めて長時間を要すると想定されたことから、加速クリープへの遷移を待たずに定常クリープ域の2,000h程度で試験を終了した。

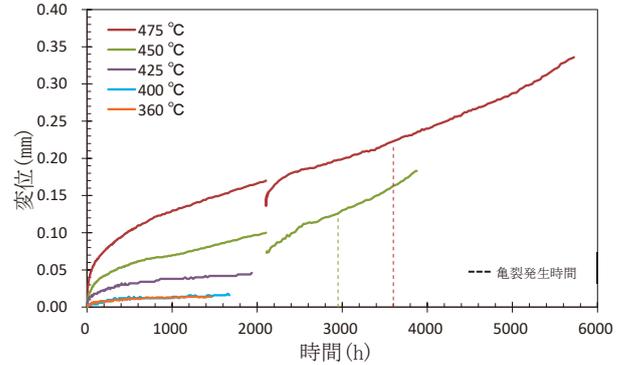


図2 10%CW材のBNCT試験片の変位の時間変化

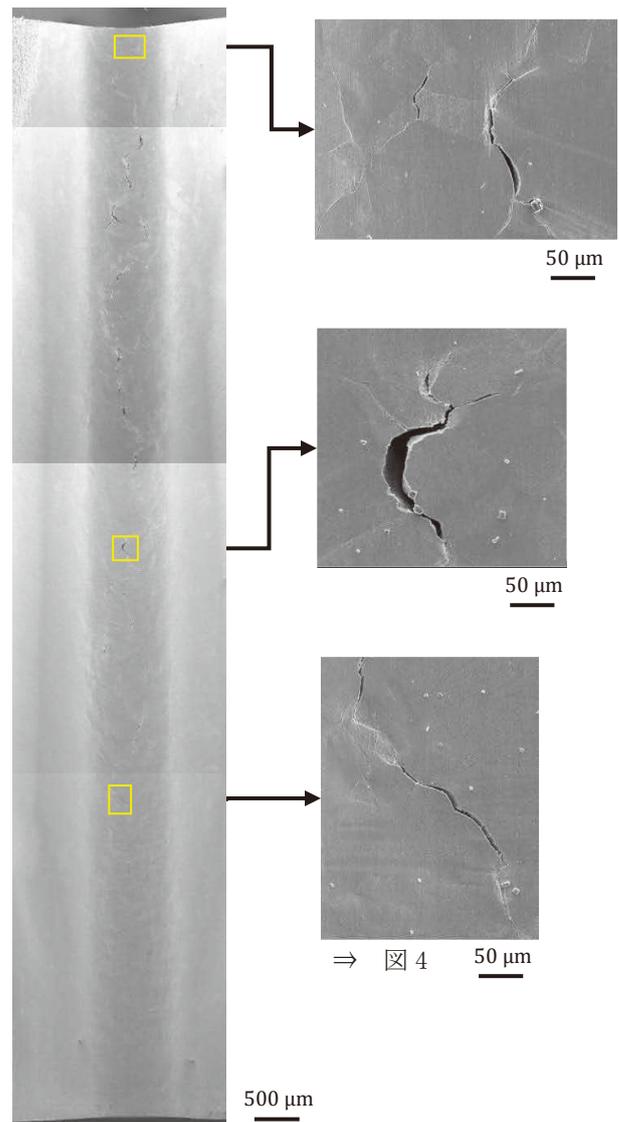


図3 10%CW材の475℃におけるBNCT試験片のノッチ先端の観察結果(5,723h時点)

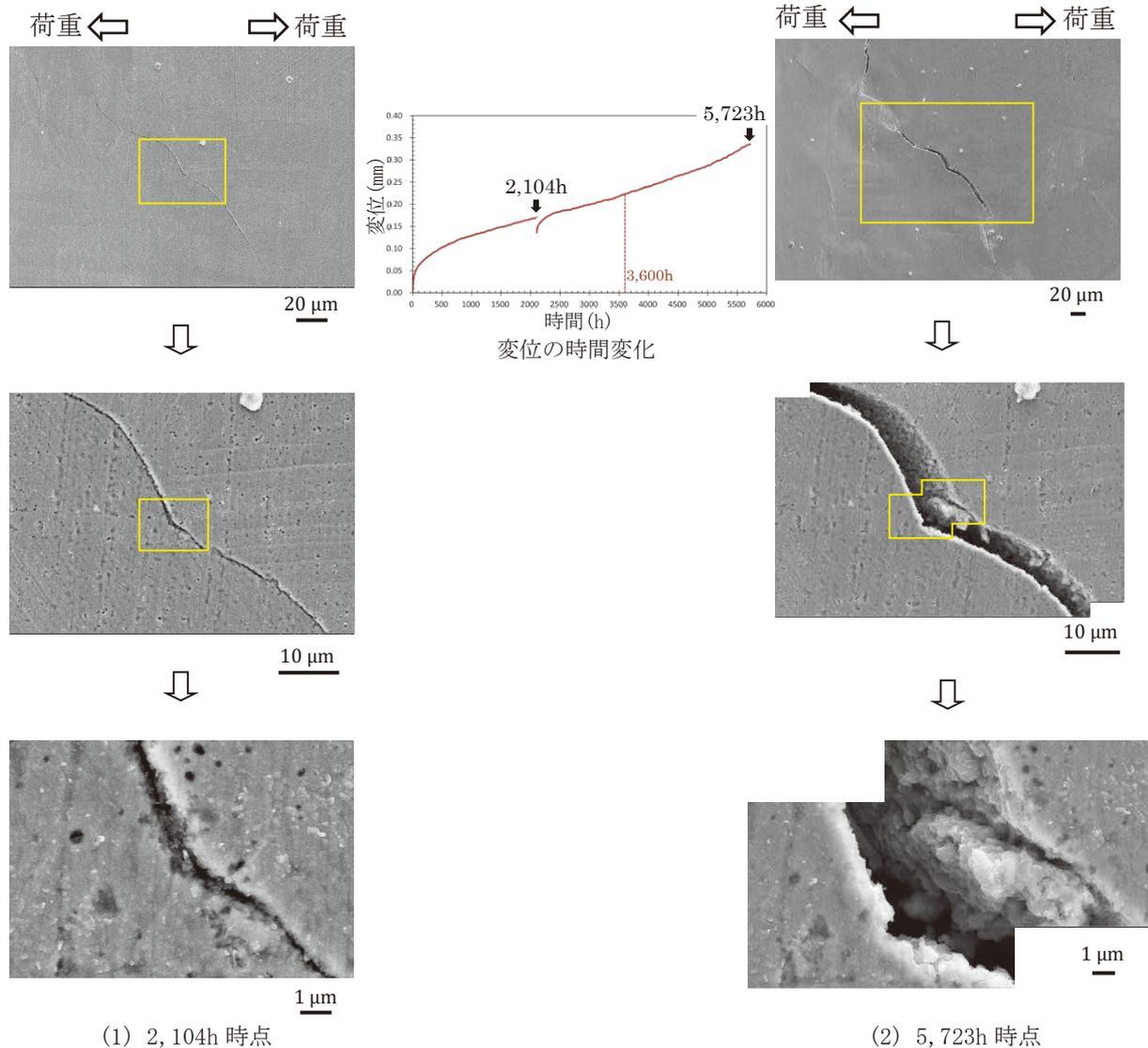


図4 10%CW材の475°CにおけるBNCT試験片のノッチ先端の観察結果(同一領域を2,104h時点と5,723h時点で比較)

これらの結果から10%CW材については、試験温度が高いほど変形量及び定常クリープ速度が速く加速クリープ域への到達時間も短い傾向であった。亀裂発生時間については、450°Cのほうが475°Cよりも若干短く温度依存性が逆転する傾向であった。

475°Cの試験片について、試験終了後にノッチ先端全域を走査型電子顕微鏡 (scanning electron microscope, SEM) で観察した結果を図3に示す。複数の開口が連結して板厚方向全域に表面亀裂を生じている様子が観察された。また、図3の一部の領域について、加速クリープ遷移前(2,104h時点)のSEM観察結果と対比して図4に示す。加速クリープへの遷移前からノッチ先端の表面には粒界に微小な開口が認められ、加速クリープ遷移後はその開口の幅が拡大すると共に他の開口と合体・成長することで変位が増加したと考えられる。

3.2 20%CW材の亀裂発生試験結果 (温度依存性)

20%CW材の変位の時間変化を図5に示す。亀裂発生時間は、450°Cの試験で980hであり、475°Cでは2回試験を実施して125hと728hで差がある結果となった。400°Cでは、13,012hまで定荷重試験を継続したが、加速クリープへの遷移は認められなかった。

これらの結果から20%CW材については、試験温度が高いほど変形量及び定常クリープ速度が速く、加速クリープ域への到達時間も短い傾向であった。

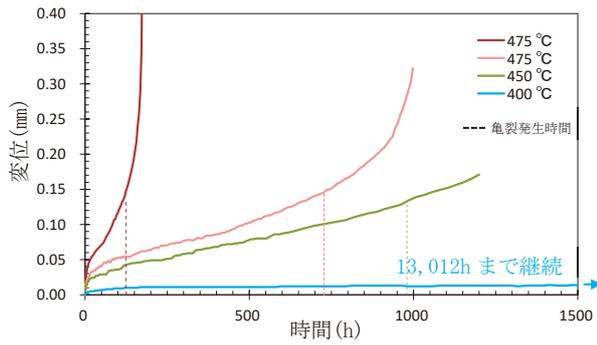


図5 20%CW材のBNCT試験片の変位の時間変化

3.3 30%CW材の亀裂発生試験結果 (温度依存性)

30%CW材の変位の時間変化を図6に示す。400°C以上の試験において加速クリープへの遷移が認められ、亀裂が発生したと判断した。亀裂発生時間は、475°Cの

試験で68h、450°Cの試験で235h、425°Cの試験で1,150h、400°Cの試験で4,000hであった。360°Cでは、9,346hまで定荷重試験を継続したが、加速クリープへの遷移は認められなかった。

これらの結果から30%CW材については、試験温度が高いほど変形量及び定常クリープ速度が速く、加速クリープ域への到達時間も短い傾向であった。

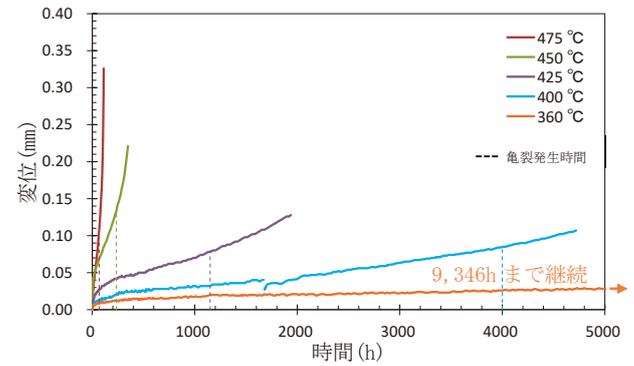
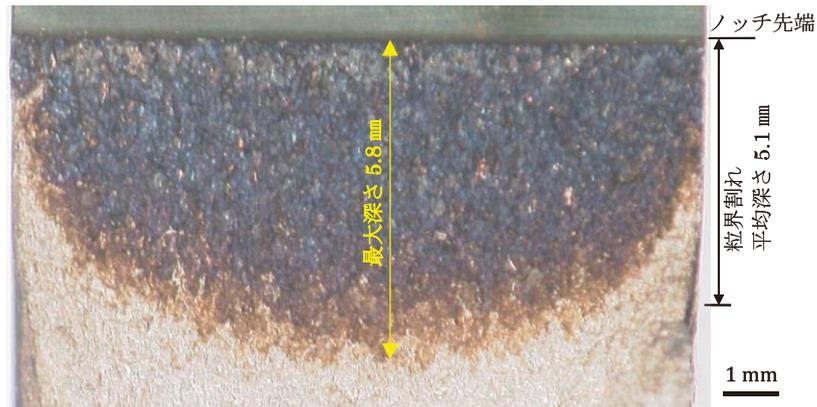
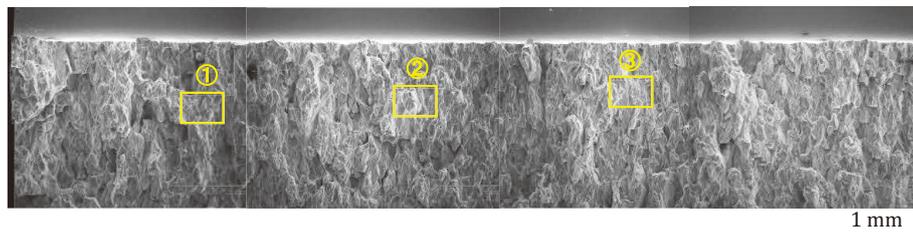


図6 30%CW材のBNCT試験片の変位の時間変化



(1) 破面の光学顕微鏡観察結果



①左端より 2.5mm

②左端より 5.5mm

③左端より 8.5mm



(2) 破面のSEM観察結果

図7 30%CW材の475°CにおけるBNCT試験片の試験後の破面観察結果

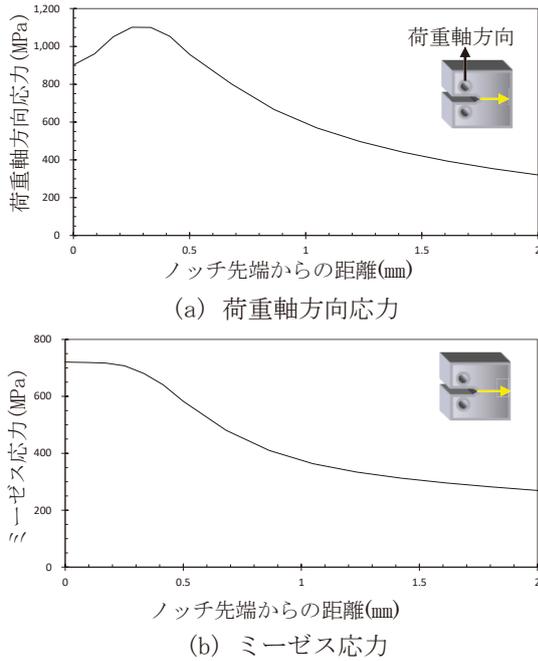


図8 30%CW材の360°CにおけるBNCT試験片の応力分布

475°Cの試験片について、試験後に破面を開放して光学顕微鏡及びSEMで観察した結果を図7に示す。亀裂の平均深さは5.1 mmであり、破面は粒界割れであった。この試験片は、68hで加速クリープに到達しており、比較的短時間で亀裂発生に至ったが、破面観察の結果ほぼ全面が粒界で割れていることが確認できた。

30%CW材の360°Cにおける板厚中央部における荷重軸方向の応力分布を図8(a)に、ミーゼス応力分布を図8(b)にそれぞれ示す。荷重軸方向の応力分布についてはノッチ先端から0.3 mm内側で最大値1,100MPaを示し、ミーゼス応力についてはノッチ先端の表面で最大値720MPaを示した。この値は0.2%耐力を若干上回り、その1.03倍であった。

4. 考察

4.1 冷間加工度依存性

冷間加工度10%~30%の範囲で亀裂発生時間が取得されている400°C、450°C及び475°Cの試験結果について、亀裂発生時間の冷間加工度依存性を整理して図9に示す。

450°C及び475°C共に冷間加工度の増大と共に亀裂発生時間が短くなる傾向となっており、その要因は冷

間加工を付与することにより粒界におけるキャビティ生成量が増加したことが考えられる。このことは、冷間加工を付与することによりニッケルの体拡散が数桁速くなるとのAriokaらの知見⁽¹⁶⁾と整合する。

400°Cでは、30%CW材のみ亀裂発生時間が取得できており、冷間加工度依存性は確認できなかったが、20%CW材で30%CW材の亀裂発生時間を上回る13,012hの試験で加速クリープ域に到達しなかったことから、450°C及び475°Cと同様の冷間加工度依存性を示すことが示唆される。

また、475°Cの試験結果のうち、20%CW材については同一条件で2回試験を行なったが、亀裂発生時間に大きな差が認められた。同一試験条件でこのような違いが生じた要因については特定できなかったが、475°Cについても平均的な傾向としては450°Cと同様に冷間加工度に対して指数関数的な影響が認められた。

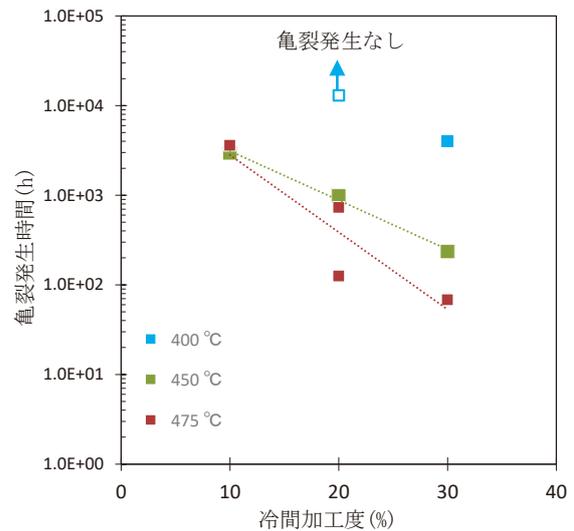


図9 亀裂発生時間の冷間加工度依存性

4.2 試験温度依存性

高温大気中亀裂発生時間の試験温度依存性について、10%~30%CW材について温度の逆数に対して亀裂発生時間の試験温度依存性を整理して図10に示す。20%CW材及び30%CW材については、亀裂発生時間を取得できた温度範囲でアレニウス型の温度依存性が認められ、亀裂発生時間の平均的な傾きから算出された活性化エネルギーは20%CW材が212kJ/mol、30%CW材が231kJ/molであった。また、より低温となる400°Cや360°Cでは亀裂発生時間を取得できなかったが、定常

クリープ域の持続時間からその傾向が継続している可能性が示唆された。

一方、10%CW材については、データ数が少なく高温となるほど亀裂発生時間が短くなる傾向は確認できなかった。図2より変位量及び定常クリープ速度は温度に応じて増加する傾向となっており、亀裂発生時間についても同様にアレニウス型の温度依存性が認められる可能性はあるが、今回のデータでは確認できなかった。

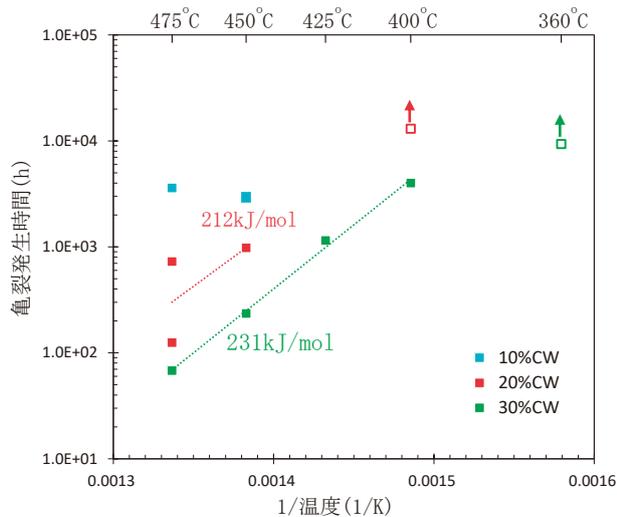


図10 高温大気中亀裂発生時間の試験温度依存性

4.3 粒界キャビティ生成型機構に基づく亀裂発生時間の評価

4.3.1 亀裂発生時間の関係式の検討

冷間加工度及び温度をパラメータとした粒界キャビティ生成型機構による亀裂発生時間を評価する関係式を検討した。寺地らは、高温大気中の亀裂進展速度について、PWR1次系模擬水環境中と同様にアレニウス型の温度依存性が認められ、冷間加工度依存性についても図9と同様に指数関数的な影響が見られることを報告している⁽¹⁹⁾。このような知見を踏まえて、亀裂進展速度と亀裂発生時間の逆数が、温度及び冷間加工度に対して同様の依存性を示すと想定し、亀裂進展速度式として提案されている式(1)⁽²⁰⁾をもとに亀裂発生時間の逆数で整理した式(2)を用いて関係式を策定した。式(2)の係数を得られたデータに対して最適化することでキャビティ生成型による亀裂発生時間を算

出する式とした。

$$CGR = C_{CGR} \times e^{\alpha \cdot CW} \times K^{\beta} \times e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}} \quad \dots (1)$$

$$\frac{1}{t_{init}} = C_{init} \times e^{\alpha \cdot CW} \times K^{\beta} \times e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}} \quad \dots (2)$$

ここで、 CGR : 亀裂進展速度 (mm/s), t_{init} : 亀裂発生時間 (h), C_{CGR}, C_{init} : 定数, CW : 冷間加工度 (%), α : 冷間加工度の係数, K : 応力拡大係数 (MPa \sqrt{m}), β : 応力拡大係数の影響係数, E_a : 活性化エネルギー (J/mol), R : 気体定数 (8.314 J/mol \cdot K), T : 絶対温度 (K) である。

応力拡大係数については、今回の試験はいずれも見かけの $K=40$ (MPa \sqrt{m}) の条件で実施されているため、 $K=40$ の一定値とし、 β についても 1 とした。

また、活性化エネルギーについては、図10に示すように20%CW材と30%CW材については200kJ/mol程度の値が得られているが、10%CW材については活性化エネルギーが求められなかったことから、今回の検討では10%CW材のデータは最適化対象に含めなかった。

4.3.2 関係式の検討結果

活性化エネルギーが求められた20%CW材及び30%CW材について、係数の最適化を行ない、 C_{init} 及び α を決定した。最適化に際しては式(2)の対数をとって式(3)に変形したうえで、マイクロソフト社の表計算ソフトウェアExcelのソルバー機能 (GRG法⁽²¹⁾による非線形最適化を行なう) を用いて係数の最適化を行なった。

$$\ln\left(\frac{1}{t_{init}}\right) = \ln(C_{init}) + \alpha \cdot CW + \beta \cdot \ln(K) - \frac{E_a}{R \cdot T} \quad \dots (3)$$

最適化により得られた C_{init} 及び α を表4に示す。また、この値を用いて式(2)により亀裂発生時間を計算した結果を図11に示す。20%CW材、30%CW材共に実測値と計算値の間に良好な1対1の相関が認められた。また、データ点数が7点と少なく統計的な評価は困難だが、残差(実測値-計算値)の標準偏差は222hで、残差の平均値は10.1hであった。

表4 最適化結果

最適化対象	最適化結果
定数 C_{init}	6.12×10^6
冷間加工度の係数 α	0.453

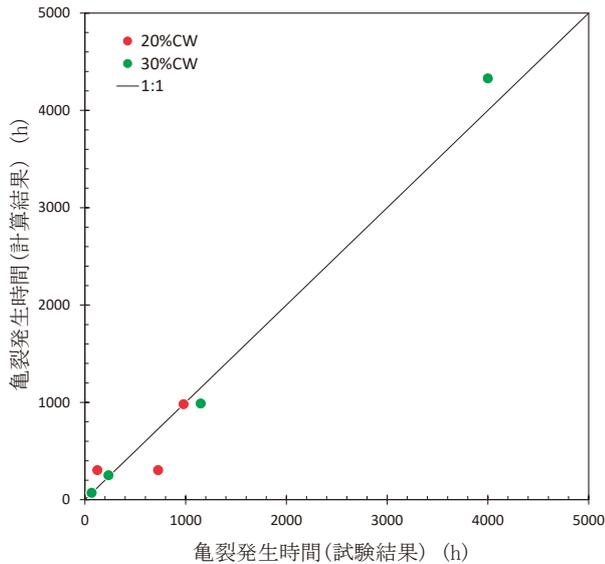


図11 最適化後の式(2)による亀裂発生時間の計算結果と試験結果の比較

4.3.3 得られた関係式による亀裂発生時間の評価

得られた関係式により、20%CW材及び30%CW材について亀裂発生時間と温度の逆数との相関を求めた結果を試験データと共に図12に示す。

PWRプラントの運転温度である320°Cでは亀裂発生時間は取得されておらず式(2)を外挿した評価とはなるが、試算すると30%CW材で約129年となり、20%CW材ではその2倍程度の約254年となる。このことから、固体中のキャビティ生成のみを因子として考慮すると亀裂発生に至るまで、30%CW材で0.2%耐力を若干上回る720MPaの応力が生じる荷重条件下で100年程度のオーダーとなり、冷間加工度や応力が小さくなるとさらに長期間を要することが示唆された。

また、図12に360°CのPWR1次系模擬水環境中で得られた丸棒引張試験片による定荷重試験結果⁽¹²⁾及びBNCT試験片による定荷重試験結果⁽¹³⁾を併せて示すが、式(2)を低温側へ外挿して得られた線よりも短時間でノッチ先端に亀裂状の開口が認められている。これらはPWR1次系模擬水環境が亀裂の発生を促進したことを示唆する。その原因として腐食作用がSCC発生に対して何らかの促進効果を及ぼしたことが考えられる。ただし、荷重条件や亀裂の発生評価方法が高温大気中の亀裂発生試験の結果とは異なるため、直接比較には注意を要する。現段階ではSCC発生に関する知見は十

分ではなく腐食作用がSCC発生に及ぼす促進効果については必ずしも明らかになっていないため、引き続き定荷重試験を継続し、発生段階の知見を拡充することが重要と考えられる。

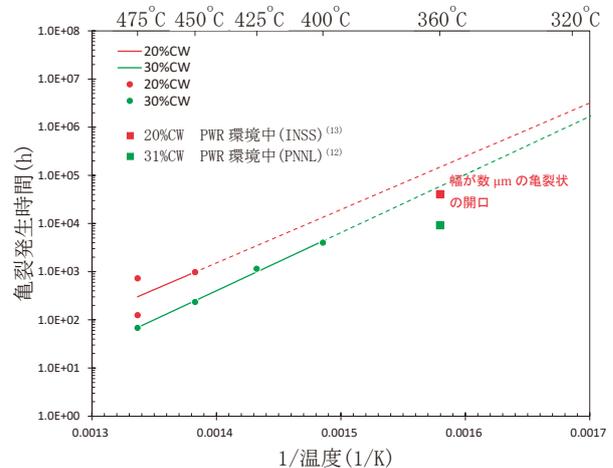


図12 最適化後の式(2)により得られた亀裂発生時間と温度の逆数との相関

5. 結言

TT690合金において、粒界キャビティ生成型のSCCの発生を検討するため、10%、20%及び30%の冷間加工材を用いて、360°C～475°Cの温度範囲で高温大気中のクリープ試験で亀裂発生時間を取得し、粒界キャビティ生成に対する冷間加工度依存性や温度依存性を系統的に把握した。得られた結果は以下の通りである。

- ・亀裂発生時間の冷間加工度依存性については、冷間加工度の増大とともに亀裂発生時間が短くなる傾向であり、その要因として冷間加工を付与することにより粒界におけるキャビティ生成量が増加することが考えられた。
- ・亀裂発生時間の温度依存性については、20%CW材及び30%CW材でアレニウス型の温度依存性が認められ、亀裂発生時間の平均的な傾きから算出された活性化エネルギーは20%CW材が212kJ/mol、30%CW材が231kJ/molであった。10%CW材については、今回のデータでは高温となるほど亀裂発生時間が短くなる傾向は確認できなかった。
- ・冷間加工度、温度、活性化エネルギーをパラメータとしてキャビティ生成型機構による亀裂発生時間を算出する関係式を検討し、その係数を20%CW材及

び30%CW材の亀裂発生時間のデータに対して最適化した結果、これらの試験データを良好に再現する関係式が得られた。

- ・得られた関係式により、30%CW材について320℃における亀裂発生時間を試算した結果、粒界のキャビティ生成のみを因子として考慮すると亀裂発生に至るまで約129年との結果が得られた。冷間加工度や応力が小さくなるとさらに長期間を要することが示唆された。
- ・360℃のPWR1次系模擬水環境中で得られた定荷重試験結果と比較すると、高温大気中の結果よりも短い時間でノッチ先端に亀裂状の開口が認められており、PWR1次系環境における腐食作用が亀裂発生を促進し、その原因として粒界のキャビティ生成に対して促進効果を及ぼしたと推定された。

参考文献

- (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, 事專第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) 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).
- (13) 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).
- (14) 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),” *INSS JOURNAL*, Vol.27, pp. 159-174, (2020).
- (15) K. Arioka, “Role of Cavity Formation on Long-Term Stress Corrosion Cracking Initiation: A Review,” *Corrosion*, 76(2), pp. 142-175, (2020).
- (16) 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).
- (17) 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).
- (18) Dassault Systèmes Simulia Corp., *Abaqus User’s Manual Version 2017*, Providence, RI, (2017).
- (19) 寺地巧, 山田卓陽, 岡本マキエ, 有岡孝司, “TT690合金のSCCに関する知見と今後の課題,” *INSS JOURNAL*, Vol.25, pp.187-208, (2018).
- (20) 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).
- (21) Lasdon, L. et al., “Design and testing of a generalized reduced gradient code for nonlinear programming,” *ACM Transactions on Mathematical Software*, Vol. 4, Issue 1, pp.34-50, (1978).