

TT690 合金の SCC 進展速度に及ぼす温度の影響

Influence of Temperature on SCC Growth Rate in Alloy 690TT

寺地 巧(Takumi Terachi)*¹, 山田 卓陽(Takuyo Yamada)*¹

山岡 祐樹(Yuki Yamaoka)*¹, 有岡 孝司(Koji Arioka)*¹

要約 耐 SCC 性に優れる TT690 合金の亀裂進展に対する温度依存性を評価するため、PWR1 次系模擬環境と高温大気中で亀裂進展試験を実施した。試験には冷間加工を加えた TT690 合金実機相当材を用いた。290°C～360°C の PWR1 次系模擬環境で、約 3 万時間の長期亀裂進展試験を行った結果、290°C では亀裂進展が認められず、320°C～360°C の試験片ではアレニウス型の温度依存性が確認された。400°C～475°C の高温大気中で実施したクリープ試験の結果は、PWR1 次系における亀裂進展の高温側外挿域に位置しており、高い類似性が認められた。これらの特徴から、TT690 合金の実機相当材については高温クリープと類似の機構が強く影響していることが予想された。

キーワード TT690 合金, 応力腐食割れ, 高温クリープ, 温度依存性

Abstract To evaluate the temperature dependence of crack propagation in Alloy 690TT, which has excellent SCC resistance, crack propagation tests were conducted in simulated PWR primary water and in high-temperature gas. Cold-worked Alloy 690TT which is equivalent to the material used for actual components was used for the test specimens. In the long-term crack propagation test for approximately 30,000 h in the simulated PWR primary water at 290°C to 360°C, no crack propagation was observed at 290°C; however, an Arrhenius-type temperature dependence was confirmed for the specimens at 320°C to 360°C. The creep tests conducted in high-temperature gas at 400°C to 475°C yielded results that fell within the high-temperature extrapolated region of crack propagation in the PWR primary water, and a high similarity in behavior was observed. Based on these characteristics, it was assumed that a mechanism similar to high-temperature creep strongly influences the equivalent material, Alloy 690TT.

Keywords Alloy 690TT, stress corrosion cracking, high-temperature creep, temperature dependency

1. 緒言

TT690 合金は、加圧水型原子炉 (primary water reactor, PWR) の一次系主要構造材料として広く用いられている。従来採用されてきた 600 合金に比べて、優れた耐応力腐食割れ (stress corrosion cracking, SCC) 特性を有することから、安全性・信頼性の向上を目的に多くのプラントで導入されてきた^(1,2)。現在までのところ、実機で SCC が発生した報告例は見当たらず、高い耐 SCC 性が確認されている。しかし、冷間加工を付与した条件下では、TT 690 合金でも PWR1 次系環境下で SCC 進展感受性を示すことが明らかになっている⁽³⁻⁶⁾。そのため、重要機器の安全研究として、SCC 発生、進展に対する取り組みが行われてきた⁽⁷⁻¹²⁾。

TT690 合金は耐 SCC 性に優れるため、亀裂進展速度も遅いことが知られている。EPRI (Electric Power Research Institute) がまとめた亀裂進展線図では、600 合金と比べて TT690 合金は、38 倍の改善効果が見込まれることが紹介されている^(13,14)。これは、600 合金が 1 ヶ月程度で進展す

る亀裂と同等の亀裂長さに至るのに、TT690 合金では 3 年以上要することを意味する。そのため、TT690 合金の亀裂進展速度を計測する場合、環境や材料、応力などの促進条件を組み合わせる実施することが多い。

促進条件の一つとして広く採用されているパラメータとしては、温度と冷間加工度が挙げられる。高温クリープ環境での亀裂進展挙動との類似性や、断面の詳細観察の結果から、キャビティ生成型のメカニズムが提案されており、高温側で促進される事象と考えられている⁽⁹⁾。なお、温度依存性については、先行して多くの知見が得られている 600 合金に対し、アレニウス型の温度依存性が広く報告されており、その活性化エネルギーについては、120～130 kJ/mol 程度と考えられている^(13-15,16)。

TT690 合金についても温度依存性に関する知見が報告されているが、耐 SCC 性が高く亀裂進展速度が極めて遅いため、実験室で行われる試験は加速試験となる高温域での検討が主流となっており、比較的低温域における信頼性の高い亀裂進展データが不足している。EPRI が報告し

* 1 (株) 原子力安全システム研究所 技術システム研究所

ている MRP-386 における活性化エネルギーは、17~137 kJ/mol の範囲にあり、それらの実験データから導出される中央値は 98 kJ/mol であった⁽¹⁴⁾。しかし、冷間加工材が用いられていることや、600 合金の方が信頼性の高い値が得られていることを理由として、MRP-386 においては 600 合金と同じ活性化エネルギーとして 120 kJ/mol を用いることが妥当と判断されている⁽¹⁴⁾。

当研究所においても温度依存性の知見を整理し、平均的な活性化エネルギーは 110 kJ/mol 程度であることを示しているが、比較的進展速度が速いラボ溶製材で取得した知見であり、実機相当材ではないという課題が残されていた⁽²⁾。また、近年、NUREG/CR-7276⁽¹⁷⁾では、690 系合金に対する亀裂進展速度に対して、MRP-386 より速い進展速度データが報告されているが、その一因として低温側で取得されたデータが高温から補正されたデータよりも速い可能性が指摘されている。これらの知見は、TT690 合金に関して、材料のヒートや熱処理条件により温度依存性が変化する可能性があることを示している。

ステンレス鋼についても低温側から 340°C 程度まではアレニウス型の温度依存性が知られているが、360°C 程度の高温域では、亀裂が停滞する現象が報告されている⁽¹⁸⁻²⁰⁾。この亀裂が高温側で停滞する事例については、800 合金でも確認されている⁽²¹⁾。高温域で亀裂進展が停滞する理由については、同材料の腐食が高温側で抑制されることや⁽²²⁾、高温側で材料強度が変化する⁽²³⁾ことについて関連性が指摘されているが、明確に機構が解明されているわけではない。これは、高温側で促進される拡散以外の複数のプロセスが関与していることを示している。

このように、温度依存性に関して得られている知見からは、材料や条件によって異なる挙動が報告されており、その詳細については検討の余地が残されている。したがって、実機相当の材料を用いて丁寧に知見を拡充することが重要と考えられる。本報告では、PWR 一次系模擬環境下における TT 690 合金の SCC 亀裂進展挙動の温度依存性に焦点を当て、粒界キャビティ生成挙動やクリープ亀裂進展機構との類似性を評価し、温度依存性の機構論的理解について検討した結果を述べる。

2. 実験方法

2.1 供試材及び試験片

供試材には、表 1 に示す化学組成の TT690 合金を用いた。溶体化処理の後、700°C で 15 時間の特殊熱処理 (TT 処理) を施した。その後、亀裂進展を促進する目的で 30%

の冷間加工 (30%CW) を付与した。表 2 に冷間加工後の供試材の機械特性を示す。

亀裂進展試験には、ASTME399 により標準化されている CT (compact tension) 試験片を用いた。図 1 に亀裂進展試験に用いた 1/2TCT (1/2 インチ厚 compact tension) 試験片形状を示す。試験片の冷間加工方位は速い進展速度が報告されている T-L 方位とした^(24,25)。

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)
30	室温	781	849
	320	705	742
	360	701	733
	450	647	684

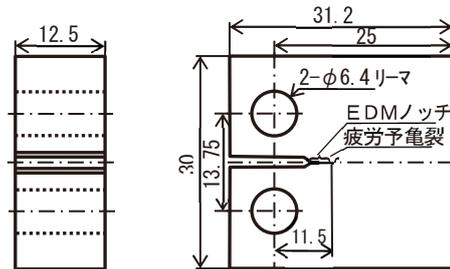


図 1 1/2TCT試験片の形状

2.2 SCC亀裂進展試験

SCC 試験に用いた液循環式腐食試験装置の概要を図 2 に示す。SCC 試験は、PWR1 次系模擬環境として溶存水素を添加したほう酸、水酸化リチウム水 (500 ppm B + 2 ppm Li + DH 30 cc-STP/kg・H₂O) の環境で実施した。試験中は水質調整層の気相部に水素ガスを通気することで、溶存酸素濃度が 5 ppb 以下となる条件を維持した。試験時の応力は、目標 K 値を約 30 MPa√m となる荷重を付与した条件で実施した。

SCC 進展試験の条件を表 3 に示す。360°C の温度条件については一部過去に取得したデータが報告済みである⁽³⁾。これらの時間を参考として、290°C~340°C の温度条件について、約 3 万時間の試験を実施した。試験条件については、

温度以外のパラメータが同一になるように設定し、温度影響についての評価を試みた。

試験後、断面観察用に約 3 mm を放電加工機にてスライスし、残部の約 9.3 mm を大気中で疲労破壊により破面を開放した。その後、亀裂進展長さを電界放射型走査電子顕微鏡 (FE-SEM, field-emission scanning electron microscope) (Carl Zeiss 社製 ULTRA55) にて観察し、環境中で進展した領域を評価した。亀裂進展速度は、亀裂進展長さを試験時間で除算することにより求めた。

については、過去に得られているパラメータ依存性を用いて $K=30 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ 相当に換算することとした。

亀裂進展速度の評価については、SCC 試験と同様に試験後に破面を開放し、亀裂進展長さを試験時間で除算して亀裂進展速度とした。

表4 高温大気中クリープ亀裂進展試験の条件

試験片 ID	温度条件(°C)	試験時間(h)
HGKT69C30-15	400	1,267
HGKT69C30-16	425	1,199
HGKT69C30-17	450	182
HGKT69C30-18	475	74

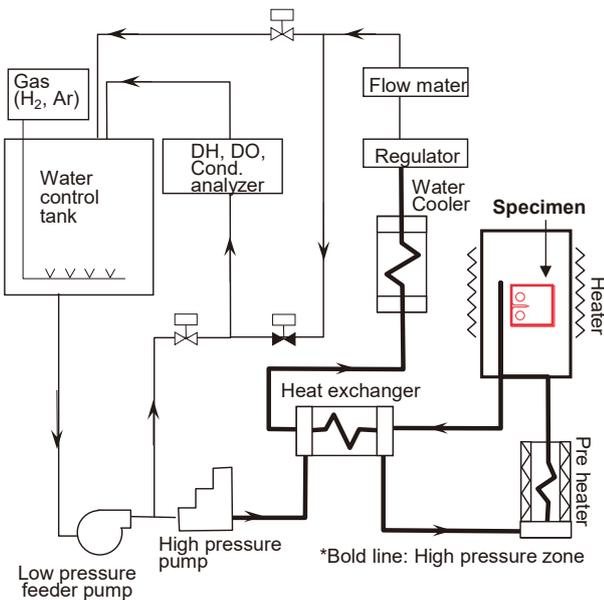


図2 液循環式腐食試験装置の概略系統図

表3 SCC 亀裂進展試験の条件

試験片 ID	温度条件(°C)	試験時間(h)
GKT69C30-D	290	30,245
GKT69C30-E	320	29,985
GKT69C30-F	340	28,322
GKT69C30-A	360	26,576
GKT69C30-B	360	17,120

2.3 高温大気中クリープ試験

SCC 試験と同一の試験片形状にて、高温大気中でクリープ亀裂進展試験を行い、PWR1 次系環境と高温大気中での亀裂進展速度の違いについて比較を実施した。高温大気中試験の条件を表 4 に示す。試験は大気中で 400°C~475°C の 4 条件について実施した。ただし、試験時の荷重条件は SCC 試験に採用した $K=30 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ ではなく、従来から実施してきた $K=40 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ を採用している。応力条件の違いに

3. 結果

3.1 SCC破面のマクロ観察結果

試験後の破面の状態をデジタルマイクロスコープにて観察した結果を図 3 に示す。図は 290°C から 360°C までの 4 条件の代表的な破面を比較したものである。試験片の板厚は 12.5 mm あるが、試験後に 3 mm を断面観察用に切断し、残部の約 9 mm について破面解放して比較した。いずれの試験片も図の上側半分の褐色の領域は疲労予亀裂の破面であり、腐食生成物が形成しているために褐色に変化している。破線で示した疲労予亀裂前縁から図中下方に認められる黒色部分が、SCC により進展した領域である。290°C では予亀裂前縁から先に、SCC の領域は認められない。一方 320°C では僅かに亀裂が進展した領域が局所的に認められ、340°C ではその領域が増加している様相がわかる。また、360°C では比較的、平均的に亀裂が進展していることが分かる。

3.2 SCC破面のSEM観察結果

290°C の PWR1 次系環境下で実施した試験片の SEM 観察結果を図 4 に示す。290°C ではマクロ観察でも SCC が認められていなかったが、SEM 観察でも疲労予亀裂前縁から先に、SCC で進展した粒界部分は確認されない。疲労予亀裂と試験後に破面解放した領域は両者とも疲労破面の様相を呈しているが、疲労予亀裂の領域は PWR1 次系環境水に接しているため、 μm オーダーの微小な腐食生成物が形成している。この観察状況から、約 3 万時間の亀裂進展試験でも疲労予亀裂から先への亀裂進展は生じていなかったと判断された。

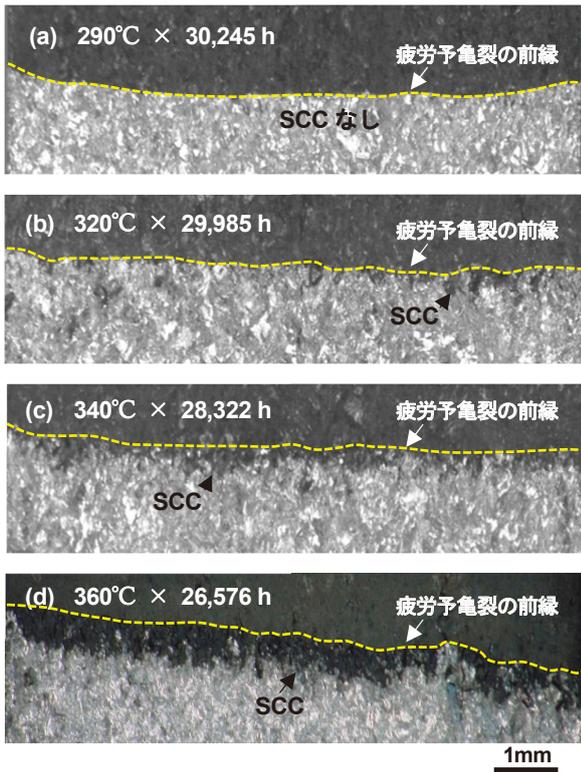


図3 TT690合金(30%CW, T-L)のSCC試験後の破面のマクロ観察結果 (破線は疲労予亀裂の前縁)

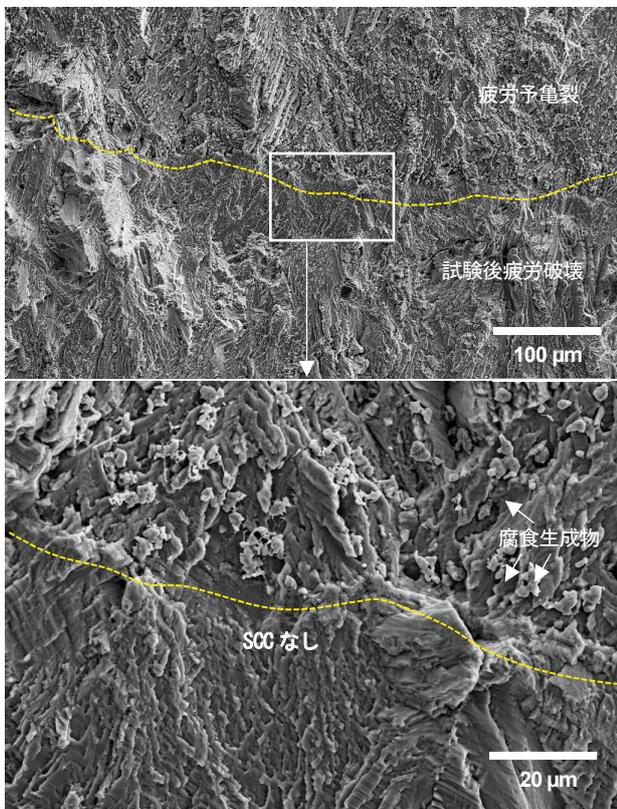
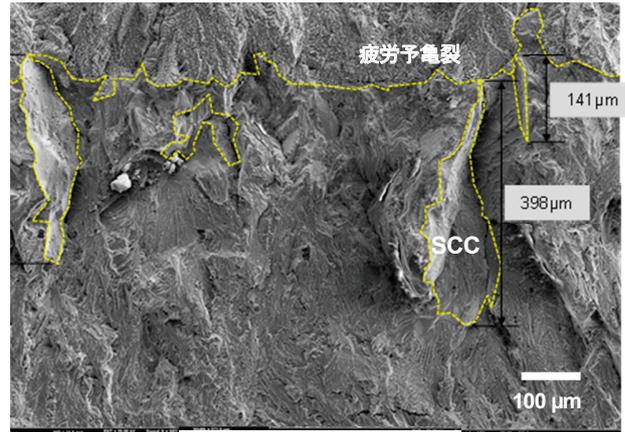


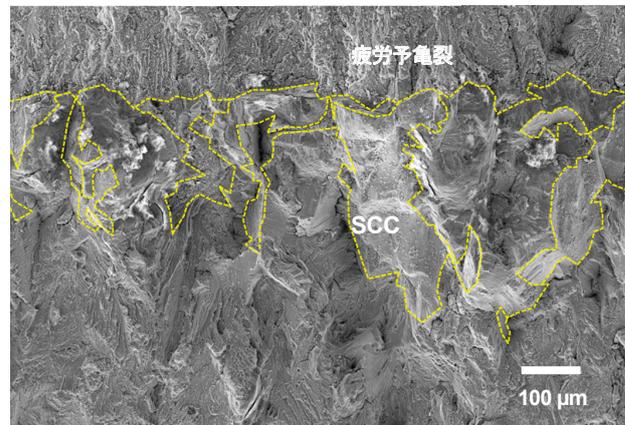
図4 290°C×30,245 h の破面のSEM観察結果

320°C～360°Cの環境で生じた SCC 破面の観察結果を図5に示す。これらの試験片は290°Cと異なり、粒界において亀裂が進展していた。黄色の破線で囲った領域が SCC による粒界破面と判断された領域である。温度条件により破面の様相は異なり、320°Cでは楕葉状にごくわずかな領域で部分的に亀裂が進展していた。一方、高温側である360°Cでは、より広範囲に破面が広がっていることが確認できた。

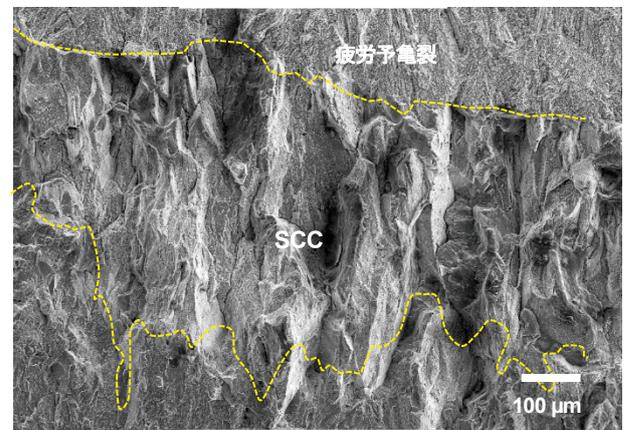
図5で示した観察結果は代表的な領域だが、320°Cの破面では、楕葉状に進化した領域は21箇所あり、それらの合計



(a) 320°C × 29,985 h



(b) 340°C × 28,322 h



(c) 360°C × 26,576 h

図5 320°C～360°CのSCC破面SEM観察結果

面積は 0.18 mm^2 であった。この面積を評価した板厚 9.3 mm で除算して平均進展深さを求めると、平均進展深さが $19 \mu\text{m}$ であることが確認された。この平均進展深さを試験時間で除算して求めた平均亀裂進展速度は、 $1.8 \times 10^{-10} \text{ mm/s}$ として求められた。この進展速度は、100 年で約 0.57 mm に相当する非常に遅い進展速度である。

すべての試験片に対して、亀裂進展速度の整理を実施した結果を表 4 に示す。総じて高温側で亀裂進展速度が増加していることが明らかになった。

表5 PWR1次系環境下におけるSCC試験結果

試験片 ID	試験温度 (°C)	平均亀裂長さ (μm)	最大深さ (μm)	平均亀裂進展速度 (mm/s)
GKT69C30-D	290	0	0	評価できず
GKT69C30-E	320	19	490	1.8×10^{-10}
GKT69C30-F	340	99	700	9.7×10^{-10}
GKT69C30-A	360	650	790	6.8×10^{-9}
GKT69C30-B	360	490	650	8.0×10^{-9}

3.3 大気中クリーブ試験片の破面状況

$400^\circ\text{C} \sim 475^\circ\text{C}$ の高温大気中でのクリーブ亀裂進展試験結果を図 6 に示す。試験は $1,267 \text{ h}$ から 74 h と短時間の試験であるが、亀裂進展領域は酸化により褐色に変色している。いずれの試験片でも 1 mm を超える亀裂進展を示しており、 320°C や 340°C で実施された SCC 試験のような楡葉状の破面は認められない。試験結果は、高温条件ほど短時間で長い亀裂が形成されることを示した。

4. 考察

4.1 SCC進展速度への温度依存性

PWR1 次系環境下における TT690 合金 (30%CW, T-L) の亀裂進展速度への温度の影響を図 7 に示す。高温ほど亀裂の進展速度が速くなる傾向は顕著であり、 290°C の温度条件では亀裂進展が認められなかった。一部の合金では、高温側で進展速度が低下する傾向が確認されているが^(18,19)、本検討では実機相当の TT690 合金 (30%CW, T-L) に対しては、高温側で促進される単調なアレニウス型の温度依存性を有することが確認された。

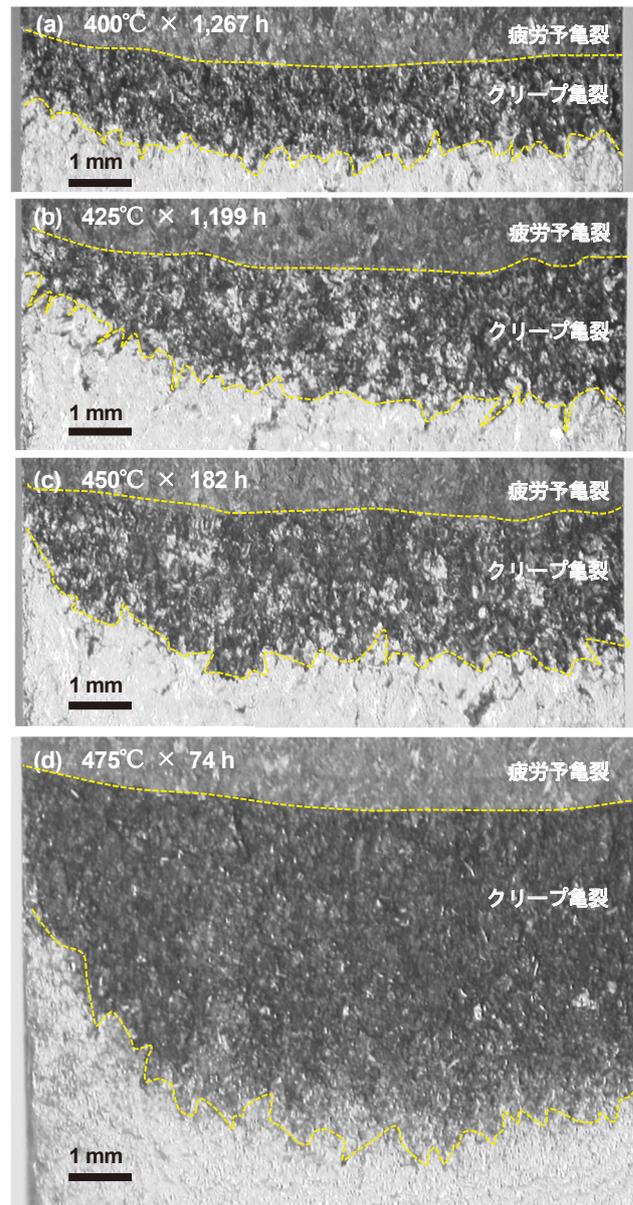


図6 高温大気中クリーブ試験の破面状況

次に、平均亀裂進展速度と最大亀裂進展速度の2つの評価方法を比較した結果を図 8 に示す。いずれの手法でも高温側が促進条件であることに違いはないものの、温度依存性の傾きについて大きな差が認められた。最大亀裂進展速度を用いた際の活性化エネルギーは約 55 kJ/mol と小さく、平均亀裂進展速度による評価では約 294 kJ/mol と大きな値を示した。この活性化エネルギーの違いには、楡葉状に亀裂が進展していることが影響したと考えられる。

活性化エネルギーの評価方法による違いを考察するため、図 9 に想定される亀裂進展の概念を示す。本検討では、 320°C および 340°C の破面で、楡葉状の亀裂が認められた。これらの破面は、微小な亀裂の形成段階にあり、亀裂進展

感受性の高い粒界で先行して粒界亀裂が進展することで、櫛葉状の亀裂が形成したと考えられる。局所的に亀裂が進展している状況であるため、図9で示したように最大亀裂長さと平均亀裂長さに大きな違いがあり、図8のとおり進展速度にも差が生じたと考えられる。一方、360℃の破面では、櫛葉状の亀裂ではなく、比較的平均的に亀裂が進展した状況となっていた。これは、櫛葉状に亀裂が進展した後、周囲の比較的割れ感受性が高くなかった領域へ粒界亀裂が広がったことで、最大と平均の亀裂進展速度に差が生じなくなったものと考えられる。

これらの理由により、亀裂が櫛葉状に進展した状態では、最大亀裂を用いた評価は感受性の高いごく一部の粒界での進展傾向を示すことになり、平均的な亀裂の傾向より速い進展速度として評価することになる。実機の材料健全性に影響を及ぼす亀裂は、多くの結晶粒界が割れる必要があるため、感受性の高いごく一部の粒界での挙動より、平均的な結晶粒の状況を評価することが重要となる。したがって、温度依存性の評価に対しても平均亀裂進展速度を用いることが妥当と考えられる。

一方、平均亀裂進展速度に対しても、実験上の制約による課題が残されている。CT試験片は、予め応力集中部を予亀裂として形成しているが、非常に亀裂進展速度が遅いことから、亀裂発生段階において停滞していた可能性がある。実態として、290℃の試験では粒界亀裂が確認されていないことから、停滞していた状況にあると言える。仮に、試験開始後長期に亀裂進展が停滞し、途中から進展を開始した場合、亀裂が進展していた期間を知ることが困難となる。この状況から、活性化エネルギーの意味合いを理解する観

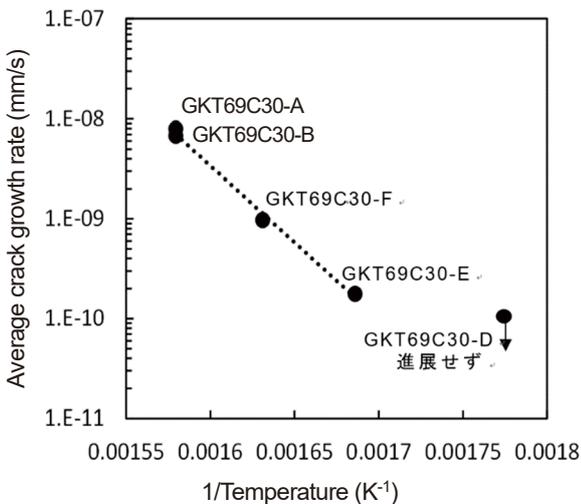


図7 TT690合金(30%CW, T-L)の亀裂進展速度に及ぼす温度の影響 (PWR1次系模擬環境, K = 30 MPa√m)

点では、平均亀裂進展速度に対しても更なる検討を要するものと理解される。

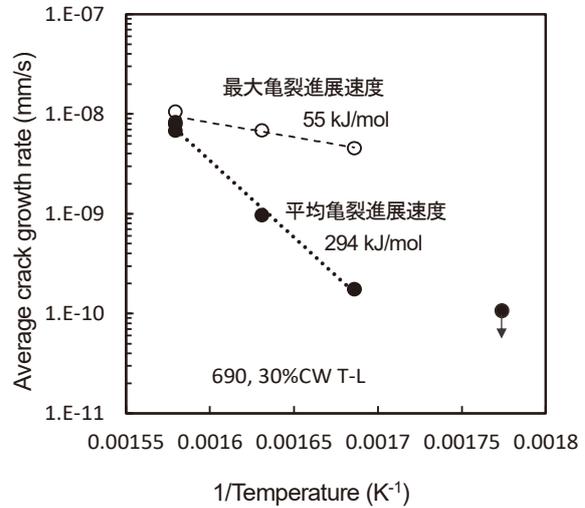


図8 平均亀裂進展速度と最大亀裂進展速度の比較 TT690合金(30%CW, T-L)PWR1次系模擬環境

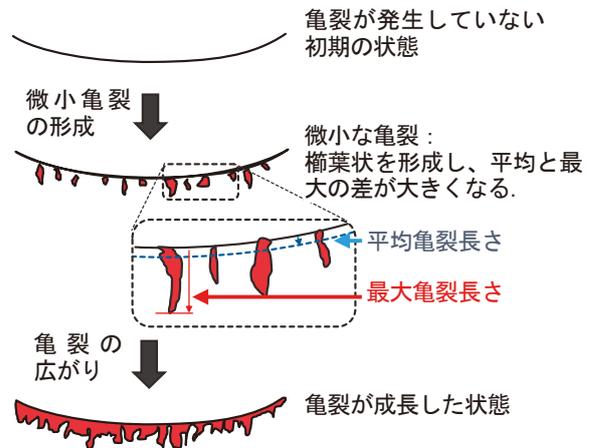


図9 観察結果から想定される亀裂進展のプロセス

4.2 櫛葉状亀裂の形成理由

320℃および340℃の温度条件では櫛葉状の亀裂進展が認められていた。ここでは、微小な亀裂の形成段階において櫛葉状を形成する理由について検討する。

櫛葉状の亀裂は、粒界ごとに亀裂進展特性が異なり、割れやすい条件が成立した粒界で、周囲に先行して亀裂が生じた状態と捉えられる。このような、典型的な櫛葉状亀裂をPWR1次系模擬環境下で生じさせる材料として、ニッケ

ル基合金の溶接材が報告されている^(26,27)。ニッケル基合金の溶接材では結晶粒が溶接凝固過程に伸長した状況となり、亀裂伝播方向に延びた粒形状となる方位で SCC 試験を実施したときに典型的な楕葉状破面を呈する。本試験で用いた材料も、T-L 方位に 30% 圧延されたものである。T-L 方位とは、亀裂進展方向に対して結晶粒が 30% 伸長した試験片を指すため、粒形状という点でも、楕葉状になりやすい条件であった。

さらに、粒界毎に異なる進展感受性を持つ理由としては、局所的な応力条件の影響が考えられる。具体的には、結晶粒の弾性定数の異方性や結晶方位の違い、隣接する結晶粒間の結晶方位差、結晶の幾何学的な傾き、粒界近傍での変形拘束、そして粒界や粒界 3 重点近傍での炭化物の存在などが挙げられる。これらの影響因子を定量的に評価することは容易ではないが、結晶粒ごとに応力が変化することは一般的な現象であり、本材料に特化したものではない。本試験の特徴としては、亀裂進展速度が非常に遅いため、約 3 万時間経過した状況でも亀裂進展の初期段階であり、その状況で試験を停止したため、楕葉状の形態が観察されたと考えられる。

また、特定の結晶粒界において進展が強く抑制される要因が存在する可能性も考えられる。TT690 合金の粒界には、粒界炭化物が形成されており、これらの粒界炭化物の形態や形状も耐 SCC 性に影響する可能性がある。具体的には、粒界に存在する炭化物は粒界ごとに異なる様相を呈していることから、亀裂進展機構の詳細を把握するには、これら炭化物の影響についても評価することが重要と考えられる。

4.3 大気中クリープ試験との差異

TT690 合金(30%CW, T-L)の大気中クリープ試験と SCC 試験の温度依存性を比較した結果を図 10 に示す。また、図中には、本研究で取得した TT690 合金実機相当材の他、過去に Arioka らが報告している TT690 合金ラボ溶製材における知見も合わせて示した⁽³⁾。ただし、大気中クリープ試験のデータは、試験時の応力拡大係数が $K=40 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ で取得していたため、PWR1 次系環境に適用した $K=30 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ 相当に換算した概算値である。換算には当社で取得したクリープ亀裂進展への応力拡大係数の影響が $da/dt \propto K^\beta$ ($\beta=4.5$) の関係を適用した (INSS, 未公開資料)。

いずれの条件でも単調なアレニウス型の温度依存性が認められているが、実機相当材とラボ溶製材では異なる傾向が認められる。実機相当材では、大気中クリープ試験の活性化エネルギーが 240 kJ/mol、PWR1 次系環境が 294 kJ/mol と近い値を示し、比較的狭いバンドの範囲にデータが収ま

っている。即ち、大気中クリープ試験の低温側の延長線上に PWR1 次系水中の試験データが位置しており、水環境で生じると想定される腐食による促進効果は顕著ではない。

一方で、ラボ溶製材の場合は大気中クリープ試験の低温側延長線上に PWR1 次系水中の試験データが位置しておらず、明瞭な PWR1 次系条件側での促進効果が認められる。ラボ溶製材は 20%CW 材が用いられており、実機相当材よりも加工度が低い材料である。強加工材ほど亀裂進展速度が速くなることも考慮すると、実機相当材と比べてラボ溶製材は速い進展傾向を示す材料であることが分かる。このように、同じ TT690 合金であってもラボ溶製材の方が速い進展傾向を示すことは、米澤らも報告しており、その要因については金属組織の違いによるものと説明が行われている^(28, 29)。本研究で取得した実機相当材とラボ溶製材でも PWR1 次系環境下における SCC 進展速度に明瞭な違いがあり、その違いについては、水溶液環境で寄与する促進因子が、ラボ溶製材側での感受性を大きく変化させていると考えられる。

以上の検討結果からの推論として、SCC 進展感受性が低い実機相当材では PWR1 次系環境下における促進効果が顕著ではなく、クリープと類似の機構が支配因子であることが示唆される。

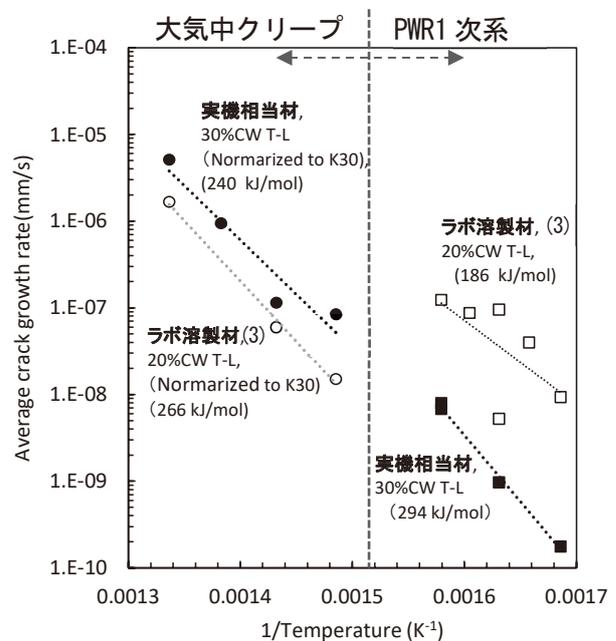


図 10 大気中クリープおよび SCC 環境での亀裂進展速度に及ぼす温度の影響 (TT690 合金) ⁽³⁾

4.4 SCC機構に対する温度の影響

SCC 進展には材料の機械特性や腐食挙動、固体内の拡散など多くの影響因子が存在するが、これらは独立して温度の影響を受ける。そのため、SCC への温度影響を検討する場合、複合的な影響因子の寄与についても考える必要がある。

材料の機械特性に関しては、冷間加工度の影響として、0.2%耐力の増加に伴い SCC 進展速度が増加することが広く知られている⁽³⁰⁾。これは、ステンレス鋼や 600 合金にも共通する特徴であり、亀裂先端の応力勾配が影響している可能性が指摘されている^(20,31,32)。この 0.2%耐力におよぼす温度の影響としては、高温側で 0.2%耐力が若干低下することが分かっている⁽³³⁾。試験に供した TT690 合金(30%CW)の場合では、表 2 に示したとおり、0.2%耐力は 320°C から 450°C の間に 705 MPa から 647 MPa に低下している。即ち、機械特性という観点では、観察された高温側で亀裂進展が増加する傾向を説明することは困難と考えられる。

腐食挙動としては、高ニッケル基合金では温度の増加に伴い皮膜厚さも増加する傾向が報告されている⁽²²⁾。690 合金に対しては、一部の知見ではアレニウス型の温度依存性を示唆する知見もあるが⁽³⁴⁾、600 合金ほど明瞭な温度依存性は示されていない⁽³⁵⁾。これは、PWR1 次系の溶存水素条件では、温度の変化に伴い Ni の熱力学的な安定性が変化するため、腐食挙動についても影響が及ぶことが影響している可能性がある。アレニウス型の温度依存性を示す腐食挙動については、拡散障壁となる皮膜中の拡散が支配因子となると想定されるが、界面での溶解反応が支配因子となる場合は水の物性変化が大きく寄与することから単純な温度依存性を示さないものと考えられる。亀裂内部における溶解反応は複雑な過程を経て進行するが、腐食への温度の寄与は限定的であること⁽³⁵⁾を考慮すると、温度依存性を決定づける支配因子であるとは考え難い。

これまでの検討でも、TT690 合金の SCC および大気中クリープについては、粒界キャビティの生成が影響していることが示されてきた⁽¹²⁾。粒界キャビティの生成は、熱活性化過程である空孔や原子の拡散によって生じるため、高温側で生じやすくなる現象である。関連する拡散定数の活性化エネルギーとしては、格子拡散や粒界拡散などがあり、例えば、ニッケルの自己拡散としては 280 kJ/mol 程度の値が報告されている⁽³⁶⁾。また、Arioka らは 316 ステンレス鋼中でのニッケルの格子拡散について評価し、溶体化材では 251 kJ/mol、20%冷間加工材では 117 kJ/mol という値であることを報告している⁽³⁷⁾。粒界拡散としては、316 ステンレス鋼の粒界部におけるクロムの拡散速度として、151~234

kJ/mol 程度の値が報告されている⁽³⁸⁾。亀裂進展への影響を考えた場合、これらの拡散が更に応力や水素の影響を受けるため、複雑な現象を想定する必要がある。現時点で定量的な扱いは困難だが、クリープと SCC で類似の温度依存性を示すことから、TT690 合金実機相当材に対しては、粒界キャビティ生成が支配的な要因であると考えられる。

5. まとめ

PWR1 次系模擬環境下において、耐力腐食割れ (SCC) 性に優れる TT690 合金 (30%冷間加工、T-L、実機相当材) を用い、290°C から 360°C の温度範囲において最大約 3 万時間の亀裂進展試験を実施した。また、同材料を用いて 400°C から 475°C における高温大気中でのクリープ試験を行い、温度依存性について比較検討を行った結果、以下のことが明らかとなった。

- ・ PWR1 次系模擬環境下では、亀裂進展速度が遅く 290°C の温度条件では約 3 万時間の亀裂進展試験でも亀裂進展が認められなかった。
- ・ 320°C から 360°C の温度範囲では、亀裂進展速度にアレニウス型の温度依存性が確認され、平均亀裂進展速度の活性化エネルギーは 294 kJ/mol という高い値を示した。
- ・ 最大亀裂進展速度で評価すると活性化エネルギーは 55 kJ/mol と低い値を示し、データ評価方法による影響について注意を要することが示された。低い値を示した要因は、亀裂進展速度が遅く櫛葉状の破面を形成したことが影響したと考えられる。
- ・ 大気中クリープ試験での活性化エネルギーは 240 kJ/mol と評価された。この進展傾向は PWR1 次系模擬環境における亀裂進展の高温側外挿域に位置し、大気中クリープと PWR1 次系で高い類似性が認められた。これらの特徴から、TT690 合金実機相当材の亀裂進展に対しては、粒界キャビティ生成が支配的な要因であると考えられる。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、(株)原子力安全システム研究所の高経年化研究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。

引用文献

- (1) IAEA-TECDOC-1668, “Assessment and Management of Ageing of Major Nuclear Power Plant Components Important to Safety: Steam Generators”, International Atomic Energy Agency, (2011).
- (2) 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, 25, pp.187–208, (2018).
- (3) K. Arioka, R.W. Staehle, T. Yamada, T. Miyamoto, T. Terachi, “Degradation of Alloy 690 After Relatively Short Times”, Corrosion, 72(10), pp.1252–1268, (2016).
- (4) S.M. Bruemmer, M.J. Olszta, N.R. Overman, M.B. Toloczko, “Microstructural Effects on Stress Corrosion Crack Growth in Cold-Worked Alloy 690 Tubing and Plate Materials”, NRC, ML13220A047, pp.1–4, (2010).
- (5) 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).
- (6) U.S. NRC, “Expanded Materials Degradation Assessment Volume 2: Aging of Core Internals and Piping Systems”, NUREG/CR7153, Vol.2, (2014).
- (7) 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 1OR040423, PNNL-23712, September, (2014).
- (8) T. Moss, G. S. Was, “Factor of Improvement in Resistance of Stress Corrosion Crack Initiation of Alloy 690 over Alloy 600”, Proc. of 17th Int. Symp. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, Ottawa, Canada, August 9-13, (2015).
- (9) 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).
- (10) 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).
- (11) 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, Colorado US, (2011).
- (12) K. Arioka, “2014 WR Whitney Award Lecture: Change in bonding strength at grain boundaries before long-term SCC initiation”, Corrosion, 71(4), pp.403–419, (2015).
- (13) W. Bamford, A. Jenks, R. Janowiak and G. Stevens, “Technical Basis for ASME section XI Code Case for Stress Corrosion Crack Growth Rate Evaluations for Alloy 690 and Associated Welds”, Proc. of the 19th Int. Symp. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, (2019).
- (14) EPRI, “Materials Reliability Program (MRP): Recommended Factors of Improvement for Evaluating Primary Water Stress Corrosion Cracking (PWSCC) Growth Rates of Thick-Wall Alloy 690 Materials and Alloy 52, 152 and Variants Welds (MRP-386)”, EPRI, ID: 3002010756, (2017), [Publicly available version.]
- (15) 独立行政法人原子力安全基盤機構, “平成 17 年度 Ni 基合金応力腐食割れ (SCC) 進展評価技術調査 (定荷重試験) に関する報告書”, (2006) .
- (16) Electric Power Research Institute (EPRI), “Materials Reliability Program: Crack Growth Rates for Evaluating Primary Water Stress Corrosion Cracking (PWSCC) of Alloy 600 Materials (MRP-55)”, EPRI, Palo Alto, CA, (2002), [Publicly available version.]
- (17) NRC, “Primary Water Stress Corrosion Cracking of High-Chromium Nickel-Base Welds”, NUREG/CR-7276, (2018).
- (18) K. Arioka, T. Yamada, T. Terachi, T. Miyamoto, “Dependence of Stress Corrosion Cracking for Cold-Worked Stainless Steel on Temperature and Potential, and Role of Diffusion of Vacancies at Crack Tips”, Corrosion, 64(9), pp.691–706, (2008).
- (19) D. Morton, “SCC Growth Rate Testing of Cold Worked Stainless Steel in Hydrogenated Deaerated Water”, Proc. of 17th Int. Symp. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems—Water Reactors, Aug. 9-13, Ottawa, Canada, (2015).
- (20) T. Terachi, T. Yamada, T. Miyamoto, 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) K. Arioka, T. Yamada, T. Miyamoto, M. Aoki, “Intergranular Stress Corrosion Cracking Growth Behavior of

- Ni-Cr-Fe Alloys in Pressurized Water Reactor Primary Water”, *Corrosion*, 70(7), pp.695–707, (2014).
- (22) T. Terachi, T. Yamada, T. Miyamoto, Y. Yamaoka, K. Arioka, “Influence of Composition and Temperature on Oxide Film Formation for Fe-Cr-Ni Alloys in Simulated PWR Primary Water”, *Journal of Nuclear Science and Technology*, 62(3), pp.250–267, (2024).
- (23) Z. Shen, M. Meisnar, K. Arioka, S. Lozano-Perez, “Mechanistic Understanding of the Temperature Dependence of Crack Growth Rate in Alloy 600 and 316 Stainless Steel through High-Resolution Characterization”, *Acta Materialia*, 165, pp.73–86, (2019).
- (24) 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*, Vol. 21, pp.154-162, (2014).
- (25) P.L. Andresen, M.M. Morraand, K. Ahluwalia, “Effect of Deformation Temperature, Orientation and Carbides on SCC of Alloy 690”, *Proc. of 16th Int. Symp. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors*. (2013).
- (26) K. Tsutsumi, H. Kanasaki, K. Yoshimoto et al., “SCC Growth Rate of Nickel Based Alloy 132 Weld Metal in PWR Primary Water”, *Proc. of 11th Int. Symp. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors*, pp.1255–1265, (2003).
- (27) W.J. Mills, “Fracture Surface Morphology of Stress Corrosion Cracks in Nickel-Base Ewlds”, *Proc. of 12th Int. Symp. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors*, pp. 669–682, (2005).
- (28) T. Yonezawa, M. Watanabe, A. Hashimoto, “The Effects of Metallurgical Factors on PWSCC Crack Growth Rates in TT Alloy 690 in Simulated PWR Primary Water”, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 46, pp.2768–2780, (2015).
- (29) 米澤利夫, “TT690 合金の長期耐応力腐食割れ性に関する研究”, *まてりあ*, 59, pp.654–661, (2020).
- (30) 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).
- (31) K. Anoka, T. Yamada, T. Terachi, 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).
- (32) M.O. Speide, R. Magdowski, “Correlations of Laboratory and Field Stress Corrosion Results in the Power Generation Industry”, *CORROSION*, 99, No. 990401, NACE International, Houston, (1999).
- (33) ステンレス協会編, “ステンレス鋼便覧”, 日刊工業新聞社, (1995).
- (34) T. Terachi, N. Totsuka, T. Yamada, T. Miyamoto, K. Nakata, K. Takakura, “Temperature Dependence of Oxide Film Thickness of Ni-Based Alloy in Deaerated High-Temperature Water”, *NACE Corrosion2010*, No. 10227, (2010).
- (35) 笹岡孝裕, 山田卓陽, 有岡孝司, “TT690 合金の PWR1 次系模擬水中の腐食挙動への溶存水素濃度と温度の影響”, *INSS JOURNAL*, 28, pp.131–140, (2021).
- (36) V. Rothová, J. Buršík, M. Svoboda, J. Čermák, “Effect of Nickel Purity on Self-Diffusion Along High-Diffusivity Paths”, *Materials Science Forum*, Vol. 567, pp.245–248, (2008).
- (37) 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).
- (38) M. Mizouchi, Y. Yamazaki, Y. Iijima, K. Arioka, “Low Temperature Grain Boundary Diffusion of Chromium in SUS316 and 316L Stainless Steels”, *Materials Transactions*, 45(10), pp.2945–2950, (2004).