

TT690合金の長期耐応力腐食割れ性に関する研究

米澤 利夫*

1. はじめに

筆者は、37年ほど前、当時の三菱重工業㈱の同僚や住友金属工業㈱(当時の社名、現日本製鉄㈱)の方々と共に、足掛け8年ほどかけて加圧水型軽水炉(PWR: Pressurized Water Reactor)の一次冷却水中および二次冷却水中での耐食性に優れた蒸気発生器伝熱管材(SG Tube: Steam Generator Tube)としてTT690合金【溶体化処理後700°Cで15時間の時効処理(TT: Thermal Treatment)を施したNi基30Cr-9Fe合金】を開発・実用化する事に成功した⁽¹⁾⁽²⁾。爾来、TT690合金は世界中のPWRでSG Tubeのみでなく、一次冷却系の各種耐圧部材に、従来のMA600合金【930~1,000°Cで焼鈍(MA: Mill Anneal)仕上げのNi基15Cr-9Fe合金】に替わるPWR一次系水中での耐応力腐食割れ性(耐PWSCC性: 耐Primary Water Stress Corrosion Cracking性)に優れた材料として多用されてきており、現在までに既に30年近く一次冷却水環境下で全くSCCは検出されておらず、優れた成績を取めている⁽³⁾。

しかし、軽水炉用材料には、火力、水力発電用や他工業用の材料では例を見ない極度の安全性が求められ、炉寿命末期までの使用部材の信頼性実証が求められている。国内では、軽水炉の寿命は通常40年、寿命延長が認められても最長60年と定められた⁽⁴⁾が、米国では、軽水炉の寿命は当面40年、申請によって20年の寿命延長が、最近ではさらに20年寿命延長して計80年が検討されており、フランスでは70年が検討されている⁽⁵⁾。そのような背景の下で、米国原子力規制委員会(US NRC: United States Nuclear Regulatory Commission)では、高経年化した軽水炉用材料の健全性確認の研究が、極めて活発に推進されてきている。NRCでは、過去のPWRにおける不具合事象に対する対応への反省から、たとえLBB(Leak Before Brake: 配管等が破断前に漏れを検出することで破断事故を防止できる)事象が成立する部材であっても破断確率を評価すべく、xLPR(Extremely Low

Probability of Rupture)プロジェクト「部材が極度の安全性を維持するための確率論的評価手法を確立するための研究プロジェクト」を2011年から立ち上げ、推進してきている⁽⁶⁾。

そのxLPRプロジェクトの一環としてNRCでは、「TT690合金では既にSCCき裂が発生しているものと想定して、SCCき裂がTT690合金使用部材を貫通するまでの進展速度評価が可能なSCCき裂進展速度評価式の確立と、TT690合金使用部材の定期検査基準制定に向けた取り組み」を進めている。また、米国電力研究所(EPRI: Electric Power Research Institute)はNRCからの委託を受け、TT690合金のSCCき裂進展速度評価式策定の為に、「世界6か国の大学、研究機関、プラントメーカ、電力会社等のNi基合金のPWSCCき裂進展速度に関する14人の専門家から成る“PWSCC CGR Expert Panel”(PWSCCき裂進展速度専門家会議)」を設けた⁽⁷⁾。筆者はその専門家会議の一員として、2014年から2017年末まで足掛け4年をかけ、2カ月に1度の割合で開催される会議(Web会議を含む)に参加し、議論を続けてきた。この評価式には、筆者らの国内実機用TT690合金を用いたSCCき裂進展速度データをも含まれ、2018年初頭に米国関係機関のレビューを受けた後、EPRI MRP-386として公表された⁽⁸⁾。

その後もこのxLPRプロジェクトは継続推進されており、現在は、100年程度迄のPWR運転条件下で、TT690合金に長範囲規則不規則変態(LRO: Log Range Ordering)や、短範囲規則不規則変態(SRO: Short Range Ordering)を生じて、PWR一次冷却水環境下でのSCCき裂進展速度が著しく増大することはないかとの研究が進められつつある⁽⁹⁾。

本報告は、TT690合金のSCCき裂進展速度やSCCメカニズムに関するここ10数年間の、内外の研究報告、筆者らの研究報告等に対する種々の国際会議での議論等の概要を纏めたものであり、PWR用TT690合金の高経年化に伴う信頼性評価に資する事が出来れば幸いである。

* 東北大学未来科学技術共同研究センター；シニアリサーチフェロー(〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉6-6-10) Studies on Long-term Stress Corrosion Cracking Resistance for TT Alloy 690; Toshio Yonezawa (New Industry Creation Hatchery Center, Tohoku University, Sendai)
Keywords: crack growth rate, cold work, cavity, grain boundary
2020年7月29日受理[doi:10.2320/materia.59.654]

2. TT690合金の SCC き裂進展速度に及ぼす溶製方法、冷間加工の影響

2007年、有岡らが非公開の国際会議で⁽¹⁰⁾、D. J. Paraventiらが公開の国際会議で⁽¹¹⁾、図1に示すように、「強加工(20%以上の冷間圧延)を施したTT690合金のPWR一次冷却系模擬水中でのSCCき裂進展速度は比較的大きく、MA600合金の1/5~1/10程度となる」と報告し、PWR事業者や規制当局に多大の衝撃を与えた。

また、D. J. Paraventiらは、「供試材は、図2-(a)に示すように、局部的にはCr炭化物の偏析が認められるが、図2-(b)に示すように、粒界はCr炭化物で綺麗に覆われており正常なTT690合金である」と報告した。

しかし、筆者は今迄、熱間押し出しによる熱間仕上のPWR実機用TT690合金製品(制御棒駆動機構(CRDM: Control Rod Drive Mechanism)アダプターノズル等)、および熱間押し出し後、冷間抽伸等により冷間仕上げしたPWR実機用TT690合金製品(SG Tube等)について、それぞれ数百チャージを越える国産材の金属組織を観察してきたが、図2-(a)および-(b)で観察された金属組織は、実機用TT690合金の金属組織とは大きく異なっている。即ち、実機用TT690合金では、材料は均質で図2-(a)のような偏析は認められず、ミクロ組織は図2-(c)に示すように、この程度の観察倍率

(400倍)では粒界炭化物は見えない程度に小さいのである。

さらに、筆者は、図2-(a)のマクロ組織とよく似た組織をNi基の析出硬化型合金であるX-750合金(Ni基15Cr-2.5Ti-1Nb-0.7Al)で見た事がある。その経験からすると、白く見えるところは多くのCr炭化物が析出した高Crの相であるのに対して、黒く見えるところは炭化物析出の無い低Crの相である。それは凝固時の偏析がそのまま最終製品に残留したものである。と言うのは、図3に示すNi-Cr二元系平衡状態図から分かるように、Ni基-高Cr合金では、液相線と固相線とが極めて接近していることから、凝固初期には低Cr相(30%Crの690合金ならば凝固初期は17%程度の低Cr相)が晶出するのに対して、凝固終盤には高Cr相(30%Crの690合金ならば凝固終盤には45%程度の高Cr相)が晶出する。これが原因で、Ni基-高Cr合金では凝固偏析

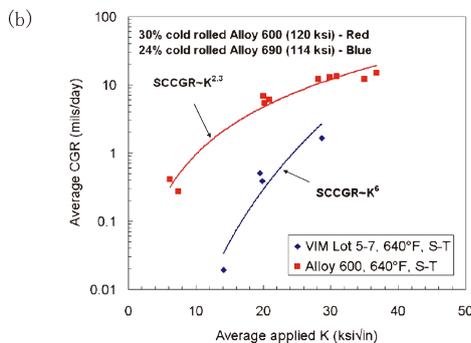
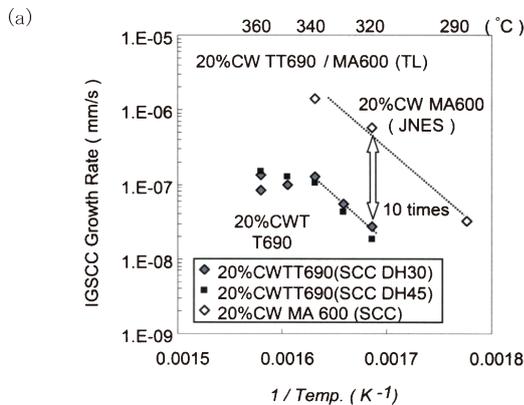


図1 有岡らの20%冷間圧延したTT690合金と20%冷間圧延したMA600合金のPWR一次系模擬水中SCCき裂進展速度の試験温度依存性の比較(a)、と、D. J. Paraventiらの24%冷間圧延したTT690合金と30%冷間圧延したMA600合金のPWR一次系模擬水中SCCき裂進展速度のK依存性の比較(b)。

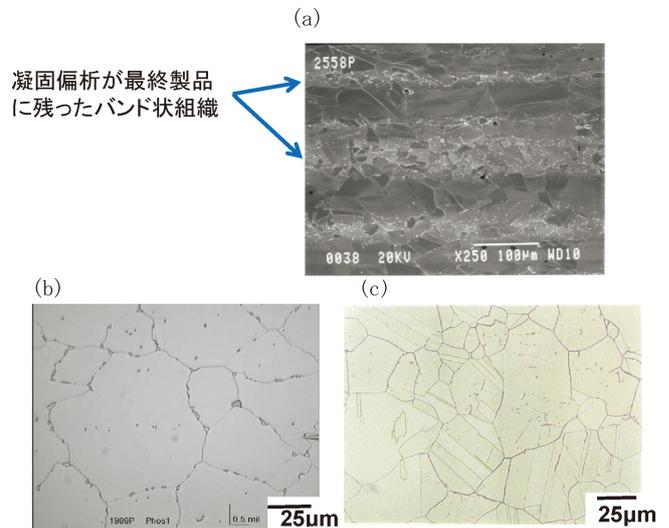


図2 D. J. Paraventiらが報告したTT690合金のマクロ、ミクロ組織と日本の実機CRDMアダプターノズル用TT690合金のミクロ組織との比較。(a) D. J. Paraventiらのマクロ組織、(b) D. J. Paraventiらのミクロ組織、(c)国内実機用材のミクロ組織。

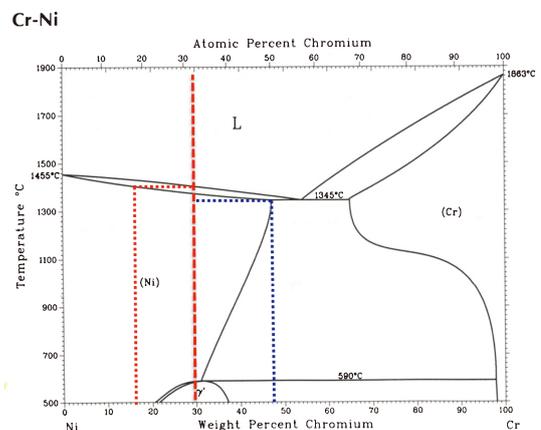


図3 Ni-Cr二元系平衡状態図と690合金の凝固時のCr濃度。

が激しく、凝固後の均質化焼鈍や熱間加工が不十分であると、凝固偏析が最終製品にまで残り易くなる。図2-(a)のマクロ組織はNi基30CrのTT690合金のマクロ組織であるが、15%程度しかCrを含有していないX-750合金でも凝固時の凝固偏析は基本的に同じであり、凝固後の均質化焼鈍や熱間加工が不十分であると、Ni, Crの凝固偏析が最終製品にまで残り易くなるということが知られている。

また、有岡らは35kgの実験室溶製のTT690合金を用いたとのことで⁽¹²⁾、D. J. Paraventiらは市販材とは言え、1 ton未満の比較的小さなインゴットから溶製したTT690合金を用いたとのことであった⁽¹²⁾。これに対し、実機用のTT690合金国産材は40~60 ton VODで溶解し、鍛錬比の大きな熱間押出を用いており、熱間加工も含めた溶製方法が全く異なっている。

以上のことを併せ考えると、有岡らや、D. J. ParaventiらのTT690合金は、実機用のTT690合金とは溶製方法の違いにより金属組織が大きく異なっており、実機用のTT690合金では「PWR一次系模擬水中でのSCC進展速度が、MA600合金の1/5~1/10程度となる」ことは無いのではないかと筆者は考えた。

そこで、筆者は先ず、予備検討として、D. J. ParaventiらのTT690合金の化学組成で、Sheilの凝固モデルによるシミュレーション計算を堀内らとの共同研究で実施した⁽¹³⁾。その結果、図4に示すように、TT690合金の凝固過程は、初晶は γ 相であり、次にTiC, TiN(主としてTiN)が晶出し、最終凝固過程で $M_{23}C_6$ が晶出する事が分かった。

次に筆者らは、D. J. Paraventiの共同研究者であるC. M. Brownらが報告しているTT690合金の化学組成⁽¹⁴⁾を模擬した690合金を、実験室溶製としては比較的大きな180 kg真空誘導溶解によりインゴットを作成した(Y材)。図5に示すように、このインゴットを4等分し、(1)铸造ままで1,075°Cで3~4時間の溶体化処理(SHT: Solution Heat Treatment)後TT処理を施したもの、(2)铸造後熱間軽鍛造、SHT後TT処理を施したもの、(3)铸造後熱間軽鍛造、熱間重鍛造、

SHT後TT処理を施したもの、(4)铸造後熱間軽鍛造、熱間重鍛造、中間焼鈍、冷間圧延、SHT後TT処理を施したものを作成した。

これらの各スラブ材と、比較材として実機CRDMアダプターノズル用TT690合金材(以降、実機用TT690合金と略記する)の金属組織を図5に併せ示し、図6にY材軽鍛造TT690材と実機用TT690合金の粒界炭化物の電子回折結果を示す。この図5および図6から、Y材軽鍛造TT690材で認められた粒界炭化物は図1-(b)で認められた粒界Cr炭化物と同様に大きく、母相と非整合な $M_{23}C_6$ であるのに対し、実機用TT690合金で認められる粒界Cr炭化物は母相と整合した $M_{23}C_6$ で1 μ m以下の小さなものである。これらのことから、図1-(b)で認められた粒界Cr炭化物は、Y材軽鍛造TT690材と同様に凝固過程で晶出した $M_{23}C_6$ が軽鍛造+溶体化処理+TT処理後に残留して認められたものと推定され、実機用TT690合金で認められるTT処理で析出した $M_{23}C_6$ とは異なると考えられる⁽¹⁵⁾。

Y材軽鍛造TT690合金スラブと、実機用TT690合金スラブに対して、10~30%の一方向冷間圧延を施し、冷間圧延

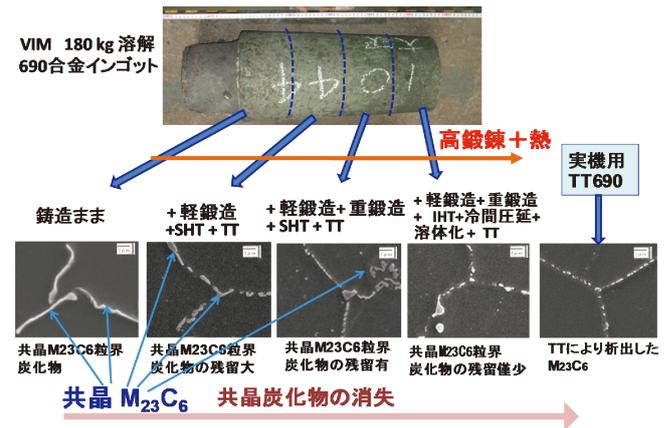


図5 実験室溶製各種熱間加工を施したTT690合金(Y材)と実機CRDM用TT690合金の粒界炭化物 $M_{23}C_6$ の比較。

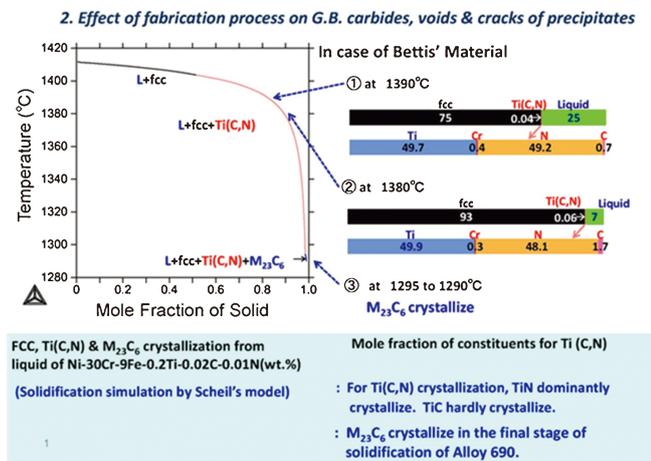


図4 D. J. ParaventiらのTT690合金の化学組成(Ni-30Cr-9Fe-0.2Ti-0.02C-0.01N)で、Sheilの凝固モデルによるシミュレーション計算結果。

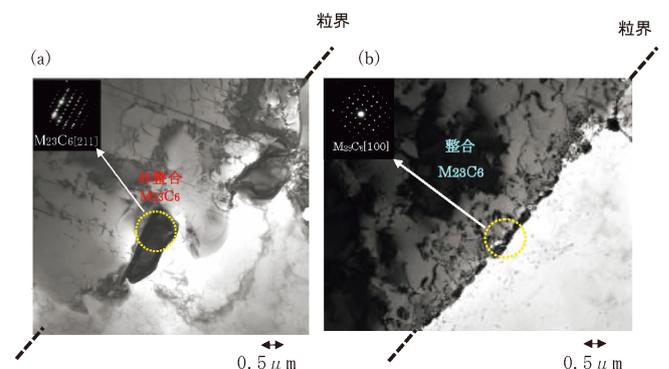


図6 Y材軽鍛造TT690の合金および実機用TT690合金の粒界炭化物の種類と整合性。(a)Y材軽鍛造TT690合金の粒界炭化物、(b)実機用TT690合金の粒界炭化物。

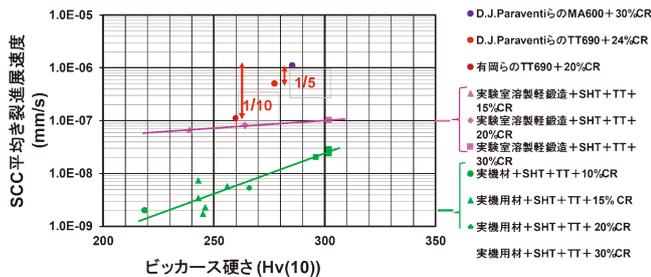


図7 TT690合金実験室各種溶製材と実機用TT690合金の340~360℃温度加速PWR一次系模擬水中SCCき裂進展平均速度とビッカース硬さとの関係(D. J. Paraventiらや有岡らのデータは降伏強さ(σ_y)から $Hv=0.189 \times \sigma_y(\text{MPa}) + 129$ で換算した.)

方向に対してT-L方向に0.7T CT試験片を採取し、360℃に温度加速したPWR一次系模擬水中で長時間のSCCき裂進展試験を実施した。それらのSCCき裂進展速度を硬さと比較してまとめ、これに有岡らや、D. J. ParaventiらのTT690, MA600合金のSCCき裂進展速度データを併せ表示したものを、図7に示す。

この図から、有岡らや、D. J. ParaventiらのTT690合金のSCCき裂進展速度データは、筆者らが採取した実機用TT690合金のSCCき裂進展速度データに比べて1桁以上大きく、有岡らのデータは、筆者らが採取したY材軽鍛造TT690合金のSCCき裂進展速度に近い値となった。また、同じ溶製材であれば、SCCき裂進展速度は、部材の硬さの増加に伴い増大するという従来知見⁽¹⁶⁾と同じ結果が得られた⁽¹⁵⁾⁽¹⁷⁾。この図から、TT690合金冷間加工材のPWR一次系模擬水中でのSCCき裂進展速度は、溶製方法と冷間加工度により大きく異なることが判明した。

3. 実機用TT690合金のPWR一次系水中でのSCCき裂進展速度評価

有岡らや、D. J. Paraventiらが「TT690合金のPWR一次冷却系模擬水中でのSCCき裂進展速度はMA600合金の1/5~1/10程度となる」と報告したが、用いたTT690合金の溶製方法が、発電用のPWR実機に用いられているTT690合金とは大きく異なっていたこと以外に、20%以上の高度の冷間加工が施されたTT690合金であった。

上述した「PWSCCき裂進展速度専門家会議」では、PWR実機構造部材に於いて、20%以上という高度の冷間加工が施されたTT690合金が存在し得るのか否か、PWR実機構造部材ではどの程度の冷間加工材が存在し得るのかが議論された。議論の結果、「TT690合金管製造時、実機構造物製造時、溶接熱影響等々、保守的に評価しても、PWR実機構造部材のTT690合金で存在し得る冷間加工度は12%以下」ということで専門家会議メンバー全員のコンセンサスを得た⁽⁸⁾。

また、この専門家会議では、世界中から集めたTT690合金のPWR一次系模擬水中でのSCCき裂進展速度試験デー

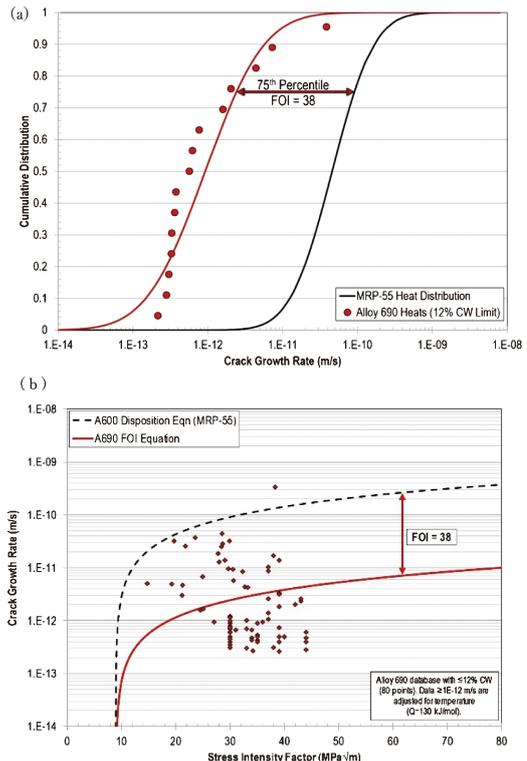


図8 12%以下の冷間加工TT690合金のPWSCCき裂進展速度の600合金のPWSCCき裂進展速度(MRP-55)に対する改善度(FOI)比較。(a)TT690合金のSCCき裂進展速度ワイブルプロットとMRP-55、(b)TT690合金のK値に対するSCCき裂進展速度評価曲線とMRP55。

タ約500点を用いて、試験温度、材料の降伏強さ、冷間加工度、K値、一次系模擬水中水素濃度、等々の多くの因子について多変量解析を行い、SCCき裂進展速度評価式の策定を試みた。しかし、世界中から集まったTT690合金のPWR一次系模擬水中でのSCCき裂進展速度試験データの内、12%以下の冷間加工材のデータは80点で、これらのデータのみから多変量解析を行うことは不可能であった。そこで多変量解析を諦め、12%以下の冷間加工材のデータ80点をワイブルプロットし、EPRIが2002年に制定したMA600合金のSCCき裂進展速度評価式EPRI MRP-55のワイブルプロットと比較して⁽¹⁸⁾、図8に示すように、TT690合金はMA600合金のSCCき裂進展速度評価式に対して38分の1となるSCCき裂進展速度評価式を策定した。換言すればTT690合金はMA600合金に比べてSCCき裂進展速度は38倍の改善効果(FOI: Factor of Improvement)があるというものである⁽³⁾⁽⁸⁾。EPRIでは、その後も12%以下の冷間加工を施したTT690合金のPWR一次系模擬水中での更なるSCCき裂進展速度データを集めつつあり、将来的には多変量解析によるSCCき裂進展速度評価式の策定を期待している。

ところで、「PWR実機構造部材で存在し得る冷間加工度は12%以下」とのコンセンサスを得たが、実機構造物では、グラインダ加工等による局所的な表面仕上げ等が含まれるこ

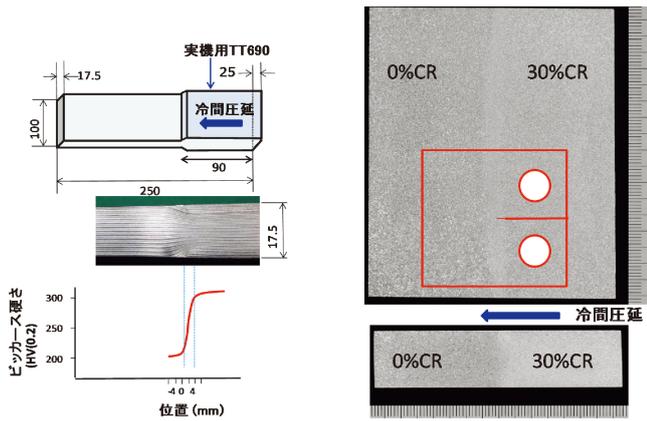


図9 傾斜機能冷間加工を施した実機用 TT690合金板材からのCT試験片の採取.

とが多い。そこで、若し、そのような表面仕上げ等により高度の冷間加工層が内表面に存在していたとして、その表面強加工部からPWSCCが発生したら、そのPWSCCき裂は母材にそのまま進展し、肉厚を貫通するのかが心配される。

しかし、母材は12%以下の冷間加工しか存在しないことからすれば、母材のビッカース硬さは230程度以下であり、前掲の図7からすれば母材のSCCき裂進展速度は 2.0×10^{-12} m/s以下となる。従って、表面強加工部からPWSCCが発生しても、厚肉のTT690部材の肉厚をSCCが貫通することは考えられない。

この点について筆者らは、実機用TT690合金を用いて、図9に示すようにグラインダ加工部相当の肉厚方向硬さ分布に似せ、急激に肉厚を変化させた板材を作成して一方向冷間圧延を施し、傾斜機能冷間加工材を作成した。この傾斜機能冷間加工板材からCT試験片を採取し、疲労予き裂先端を傾斜機能冷間加工部の直前に位置させ、360°C温度加速のPWR一次系模擬水中で5.09 MsのSCCき裂進展試験を実施した。その結果、SCCき裂はグラインダ加工部相当の硬化領域から、母材の軟らかい領域にき裂先端が到達すると急激にSCCき裂進展速度は低下した。このことから、たとえグラインダ加工等により一次系水接液面が強加工された部材であっても、母材が正常であればSCCき裂は発生しても伝播停止するか無視し得る程度の遅いき裂進展速度になり、部材の全肉厚をSCCが貫通することは無いことを報告している⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾⁽¹⁹⁾。

4. 冷間加工されたTT690合金のPWR一次系水中でのSCCき裂進展メカニズムについて

以上のように、「TT690合金は溶製法によっても異なるが、20%以上の高度の冷間加工を受けると、PWSCCき裂進展速度が大きくなる」が、そのメカニズムは何かについて、ここ数年多くの議論がなされてきた⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾⁽²⁰⁾⁻⁽³⁴⁾。

まず、有岡らは、20%の高度の冷間加工を施したTT690合金から作成したCT試験片を320~360°CのPWR一次系模擬水中で長時間PWSCCき裂進展試験を行った後、図10

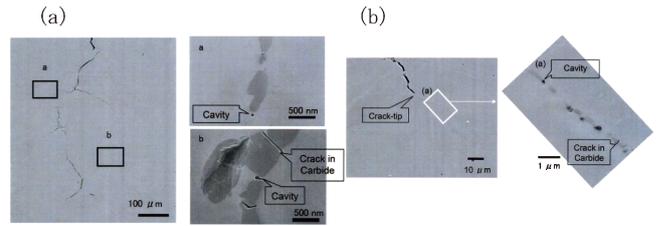


図10 360°C温度加速PWR一次系模擬水中に3,907時間SCCき裂進展試験をしたCT試験片SCCき裂先端近傍に認められた、(a)キャビティと粒界炭化物の割れ、および、(b)425°C大気中で3,762時間クリープ試験を行ったCT試験片クリープ粒界き裂先端近傍に認められたキャビティと炭化物の割れ。

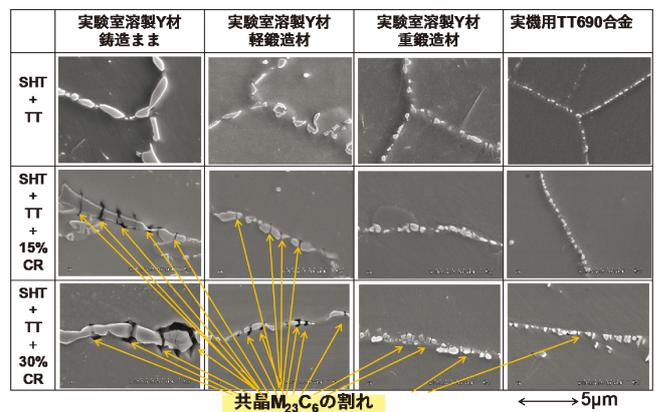


図11 実験室溶製各種熱間加工TT690合金および実機用TT690合金のTT処理後冷間加工度と粒界炭化物の割れの有無の比較。

に示すように、SCCき裂先端から少し離れた、き裂が進展していくであろう粒界で、粒界炭化物の割れや、キャビティを見出した。それらの割れやキャビティは、425°Cで大気中長時間クリープ試験を行った20%冷間加工TT690合金製CT試験片に認められた粒界炭化物の割れや、キャビティと酷似していたことから、有岡らは、「高度の冷間加工を施したTT690合金のPWSCCき裂進展のメカニズムは、クリープ損傷による」との仮説を提唱した⁽²⁰⁾。

これに対し、筆者らは図11に示すように、TT690合金で粒界炭化物に割れが認められるのは、実験室溶製の鋳造まま+SHT+TT材や、軽鍛造+SHT+TT材に15%以上の冷間加工を施した場合で、冷間加工を施していないTTままでは割れは認められず、冷間加工度が高くなると粒界炭化物の割れ数が増大することを報告した⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾。また、実機用TT690合金材では、30%冷間圧延後も粒界炭化物の割れは極めて少なく、高度の冷間加工を施した実験室溶製のTT690合金ではSCC試験やクリープ試験前に粒界炭化物の割れが認められることを報告した⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾。さらに、これは、鋳造まま材や、軽鍛造材では熱間加工や高温での加熱などが不十分な為に、鋳造時に晶出した共晶の $M_{23}C_6$ 炭化物が溶体化処理、TT処理後も残留し、冷間圧延により割れを生じ

るのに対して、重鍛造材や実機用 TT690 合金では共晶 $M_{23}C_6$ 炭化物が殆ど残留せず、TT 処理により析出した $M_{23}C_6$ 炭化物は冷間圧延により割れを生じ難く、粒界炭化物の割れと、クリープ損傷とは無関係であることを報告した⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾。

さらに、有岡らは、**図12**に示すように、市販の TT690 合金に冷間加工を施し、長時間の SCC き裂進展試験後の CT 試験片のき裂先端近傍の粒界炭化物近傍にキャビティを見出した。それらのキャビティと、大気中クリープ試験を行った CT 試験片でのき裂先端近傍の粒界炭化物近傍のキャビティと比較し、さらにそれらのキャビティ生成は試験温度が高くなるにつれ増大する傾向があることから、有岡らは「キャビティ生成はクリープ損傷による」と断じ、「TT690 合金の SCC き裂進展のメカニズムは、TT690 合金が SCC き裂進展試験中に受けたクリープ損傷による」と報告した⁽²³⁾⁻⁽²⁶⁾。この有岡らの仮説を、S. Bruemmer らは支持している⁽²⁷⁾⁻⁽²⁹⁾。

しかし、有岡らの「SCC がクリープ損傷に基づくのではないか」とする考え方には、材料力学的に大きな矛盾を含んでいると考えられる。即ち、「クリープ事象とは、絶対温度で融点の約半分の温度以上で生じると言われており、その温度では原子の熱振動により、残留応力の弛緩が生じる。一方、PWSCC は残留応力のみで生じ得る。クリープとは応力が弛緩する方向に作用する訳であり、若し、PWSCC のメカニズムがクリープ損傷によるとするのなら、残留応力のみが付与されている部材では、PWSCC 試験中に応力が弛緩し、PWSCC の駆動力 (Driving Force) が無くなってしまい、SCC き裂は生じなくなる。」と言う大きな矛盾をはらんでいる。

また、有岡らや S. Bruemmer らの報告では、「SCC がクリープ損傷に基づくとする仮説の根拠として、粒界でのキャビティ生成を挙げているが、これはクリープ損傷事象に対する必要条件を述べているだけで、キャビティ生成に対する応力依存性やクリープに伴う伸び変形などの十分条件を調べていない点」に大きな問題がある。そこで筆者らは、**図13**および

図14に示すように、実機用 TT690 合金を30%冷間圧延した板材から3点曲げ試験片を採取し、360°Cに温度加速した PWR 一次系模擬水中で SCC 試験を行い、応力負荷部と応力無負荷部とのキャビティ生成量を比較した。その結果、両者に殆ど変化は認められず、キャビティ生成に応力依存性は無いことを証明した⁽³³⁾⁽³⁴⁾。

さらに、有岡らや、S. Bruemmer らの報告では、全て SCC 試験やクリープ試験前の状態におけるキャビティの生成状況を確認しておらず、キャビティ生成が何によるものかが明確でない点に大きな問題がある。

そこで、筆者らは、実機用 TT690 合金を用いて、応力を付加せずに、大気中加熱試験前後、水素濃度を変えた PWR 一次系模擬水中浸漬前後で、試験片の粒界炭化物近傍のキャビティ数、形状を詳細に調査した。その結果、**図15**に示すように、粒界炭化物近傍のキャビティ数は、一次系模擬水中浸漬前、大気中加熱前では、冷間加工度が10%を超えると、冷間加工度が増すにつれて増大すること、大気中加熱後は大気中加熱温度が増すにつれ増大し、一次系模擬水中浸漬時間、大気中加熱時間が増すにつれ増大し、一次系模擬水中水素濃度が高くなるにつれ増大すること、粒界炭化物の無い溶体化処理のままの690合金では冷間加工度に拘わらず粒界近傍

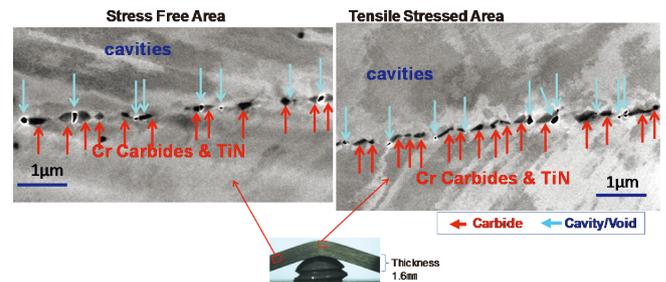
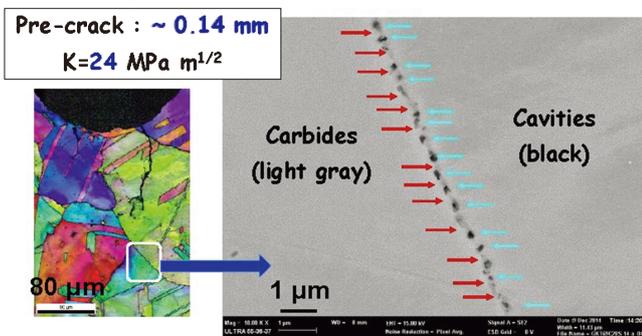


図13 30%冷間圧延した実機用 TT690 合金から作成した3点曲げ試験片を360°C PWR 一次系模擬水中で8,532時間 SCC 試験を行った後に応力負荷部、応力無負荷部で観察された粒界炭化物近傍のキャビティ。



Clear cavities were observed after 20,653h in water.

図12 有岡らが報告した、20%冷間圧延した TT690 を360°C PWR 一次系模擬水中で20,653時間 SCC 試験を行った CT 試験片のき裂先端から少し離れた粒界炭化物近傍に認められたキャビティ。

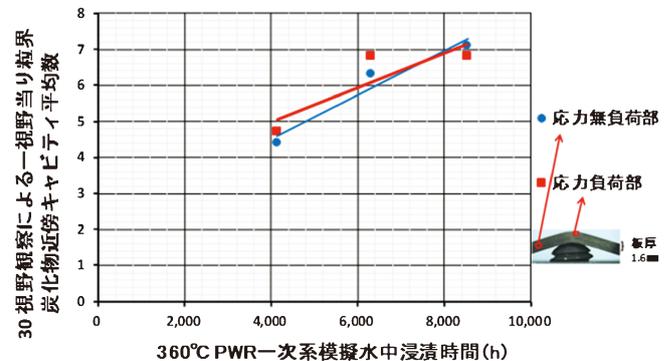


図14 30%冷間圧延した実機用 TT690 合金から作成した3点曲げ試験片を360°C PWR 一次系模擬水中で4,132, 6,312, 8,532時間 SCC 試験を行った後に応力負荷部、応力無負荷部で観察された粒界炭化物近傍のキャビティ検出数の比較。

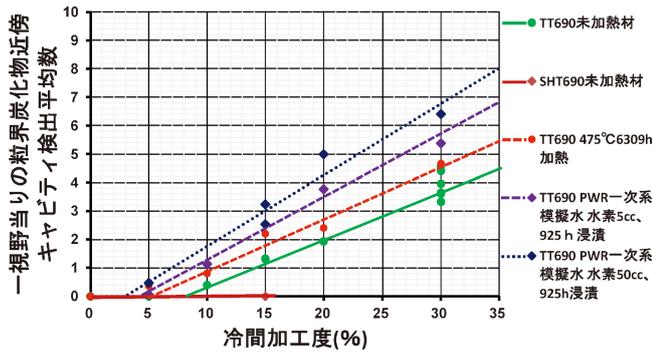


図15 実機用 TT690 合金各種冷間圧延材について大気中475°Cで6,309時間加熱前(●)・後の試験片(●), および360°C温度加速 PWR 一次系模擬水中水素濃度 5cc/kg(◆)または50cc/kg・STPH₂Oに925時間浸漬した試験片(◆)およびTT690合金再溶体化材各種冷間加工の試験片(◆)について、それぞれ10,000倍で30視野 SEM 観察し、一視野当たりの粒界炭化物近傍キャビティ検出平均数を比べたもの。

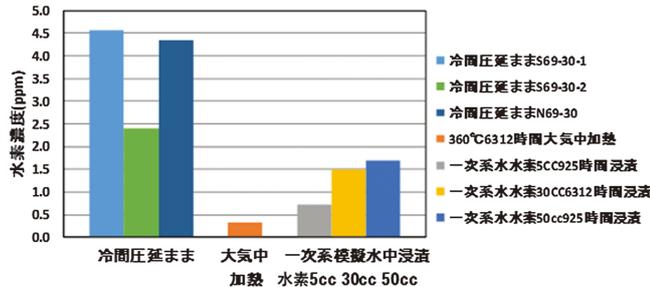


図16 実機用 TT690 合金の冷間圧延まま、大気中加熱後、水素濃度を変えた PWR 一次系模擬水中浸漬後の合金中水素濃度。

でキャビティが認められないことなどが明確になった⁽³⁰⁾⁻⁽³⁴⁾。また、これらの大気中加熱前後、PWR 一次系模擬水中浸漬後の試験片中の水素濃度を計測すると、図16に示すように、冷間加工ままでは Ni 基合金として通常の水素濃度であるが、大気中加熱により殆どベークアウトされ、PWR 一次系模擬水中浸漬後は模擬水中水素濃度が高くなるにつれ増大することが分かる。さらに、図17に示すように、TT690合金は、冷間加工を受けると、粒界炭化物の周辺で格子欠陥密度が高くなることが認められている。

これらのことから、TT690合金は、高度の冷間加工を受けると、基質がせん断変形を受けて、粒界炭化物に微細なき裂が入ったり、粒界炭化物近傍に小さなキャビティを生じ、その周辺では多くの格子欠陥が存在し、これらの格子欠陥は熱を加えると集合して、微細なき裂に集まり、キャビティが成長したり、新たな小さなキャビティを生成する。その小さなキャビティは、PWR 一次系模擬水中では、含まれている溶存水素によって、固定され、粒界炭化物近傍キャビティ数が増大したり、大きさが増したりするのではないかと筆者は考えており、今後キャビティの数だけではなく、形状の変化な

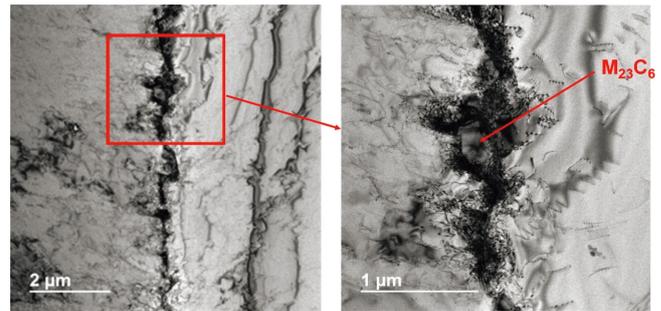


図17 PWR 実機用 TT690合金 5%冷間圧延材の粒界炭化物 M₂₃C₆ 近傍の転位網。

ども観察し、考察を深めたいと考えている。

以上のことから、筆者は、「SCC がクリープ損傷による」とする説は、明らかに誤りであると信じる。

5. おわりに

TT690合金の PWR 一次冷却模擬水中での SCC き裂進展速度やき裂進展のメカニズムに関するここ10数年間の研究報告や、種々の国際会議での議論等について纏めると下記のように要約できよう。

(1) 耐 PWSCC 性に優れた材料として、従来の MA600合金に替わり TT690合金は多用されてきており、TT690合金は世界の PWR の一次冷却水環境下で現在迄に既に30年近く全く SCC は検出されておらず、優れた成績を取めている。しかし、近年一部の研究者から、「強加工(20%以上の冷間圧延)を施した TT690合金の PWR 一次系模擬水中での SCC き裂進展速度は比較的大きく、MA600合金の 1/5~1/10程度となる」との報告が出され、PWR 事業関係者や規制当局に多大の衝撃を与えた。しかし、そのデータは PWR 実機に用いられている TT690合金とは異なる溶製方法で製造されたものを用いており、また、実機では12%を超える冷間加工部材は用いられておらず、たとえグラインダ加工等により一次系水接液面が強加工された部材であっても、母材が正常であれば SCC き裂は発生しても伝播停止するか無視し得る程度の遅いき裂進展速度になり、部材の全肉厚を SCC が貫通することは無いと考えられる。

(2) PWR 実機用 TT690合金でも、強加工を施すと、PWR 一次冷却系模擬水中での SCC き裂進展速度は増大する。この強加工 TT690合金の SCC き裂進展速度が大きくなるメカニズムについては、未だ多くの議論がなされている過程にある。しかし、クリープ損傷によるとの仮説を唱える向きもあるが、材料力学的にクリープ損傷によるとは考え難く、筆者は「高度の冷間圧延を受けると、基質がせん断変形を受けて、粒界炭化物周辺で小さなキャビティを生じたり、多くの格子欠陥を生じ、これらの格子欠陥は熱を加えると集合して、さらに新たなキャビティを生成する。それらの小さなキャビティは、PWR 一次系模擬水中に含まれている溶存水素によって、固定され、粒界炭化物近傍キャビティ数が増大したり、大きさが増したりする。」と考えている。

本稿で述べた筆者らの最近の研究は、2009年度から東北大学工学部エネルギー安全科学国際研究センターに設けられた三菱重工業(株)原子力事業本部(2009年当時)の寄付講座で開始された。その寄付講座設立に際し、多大な御尽力、御支援を賜った澤明(元)原子力技術本部長、加口仁(元)神戸造船所原子力機器設計部長((現)常務執行役員)に衷心から深く感謝申し上げます。さらに本稿で述べた筆者らの研究の大部分は、北海道電力(株)、関西電力(株)、四国電力(株)、九州電力(株)、日本原子力発電(株)、三菱重工業(株)との共同研究および住友金属(株)(当時、現日本製鉄(株))からの研究材料の提供により2009年度から2020年度迄12年間(日本原子力発電(株)は2009年度~2012年度迄)かけて実施されているものである。この共同研究推進に当たり、格別の御支援と御指導を賜った酒井修(元)北海道電力(株)取締役副社長((現)北海道パワーエンジニアリング(株)取締役社長)、他多くの関係各位に衷心から深く感謝申し上げます。さらにこれらの研究推進に当たり、多大の技術指導、適切な御助言を賜った東北大学庄子哲雄名誉教授、寄附講座設立に大学側から御尽力頂いた橋田俊之教授に深く感謝申し上げます。また本研究推進に当たり、多くの実験・解析に御尽力頂いた渡邊真史東北大学准教授、宮原勇一(元)准教授((現)電力中央研究所)、竹田陽一准教授、殆どの実験を直接実施願った橋本篤研究員(株)神戸工業試験場)、実験実施に際して多くの御助言と御助成を頂いた、米澤研究室、(元)庄子研究室、(現)渡邊研究室、東北大学金属材料研究所の皆様方に深く感謝申し上げます。

なお、これらの研究の一部は、科学研究費補助金基盤研究B(課題番号:22360396,25289348)の支援を受けて実施した。

文 献

- (1) T. Yonezawa, K. Onimura, N. Sasaguri, T. Kusakabe, H. Nagano, K. Yamanaka, T. Minami and M. Inoue: Proceedings of the Second International Symposium on "Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors, Monterey, CA, Sept.9-12, (以降 Proceedings of the 2nd ENVDEG のように略記する)(1985), 593-600.
- (2) 長野博夫, 山中和夫, 米澤利夫, 日下部隆也: 日本金属学会会報, **29**(1990), 487-489.
- (3) W. Bamford, A. Jenks, R. Janowiak and G. Stevens: Proceedings of the 19th ENVDEG (2019), 256-265.
- (4) 核原料物質, 核燃料物質及び原子炉の規制に関する法律 (通称:原子炉等規制法)。
- (5) (株)三菱総合研究所 平成25年度高経年化技術評価高度化事業成果報告書, (2015)。
- (6) D. L. Rudland and C. Harington: xLPR Version 1.0 Report, (2011)。
- (7) A. R. Jenks, G. A. White and P. Crooker: Proceedings of 18th ENVDEG, (2017), 3-14.
- (8) P. Crooker: MRP-386, EPRI Technical Report 3002010756 Final Report, December (2017)。
- (9) J. D. Tucker, J. H. Ke, N. Aerne, F. Teng and G. Young: EPRI Alloy 690/52/152 PWSCC Research Collaboration Meeting, Tampa, Fla., (2019)。
- (10) K. Arioka, T. Yamada, T. Terachi and T. Miyamoto: ICG-EAC 2007, Taroko, Taiwan, April 15-20, (2007), (非公開)。
- (11) D. J. Paraventi and W. C. Moshier: Proceedings of the Workshop on Effects of Cold Work on Stress Corrosion Cracking of Materials in Water Cooled Nuclear Plants, was held at Mississauga, Toronto, June 3-8, (2007), CD-Rom.

- (12) Private Communication による。
- (13) T. Yonezawa, T. Horiuchi, N. Sato and A. Hashimoto: EPRI Alloy 690/52/152 PWSCC Research Collaboration Meeting, Tampa, Fla., Nov.29-Dec.2, (2011)。
- (14) C. M. Brown and W. J. Mills: Metall. Mater. Trans. A, **33**(2002), 1725-1735.
- (15) P. L. Andresen, T. M. Angeliu, L. M. Young and W. R. Catlin: Proceedings of the 10th ENVDEG, (2001), CD-Rom.
- (16) T. Yonezawa, M. Watanabe and A. Hashimoto: Proceedings of 17th ENVDEG, (2015), CD-Rom.
- (17) T. Yonezawa, M. Watanabe and A. Hashimoto: Metall. Mater. Trans. A, **46A**(2015), 2768-2780.
- (18) EPRI: MRP-55, EPRI Technical Report 1006695, July, (2002)。
- (19) T. Yonezawa, M. Watanabe, A. Hashimoto, M. D. Olson, A. T. DeWald and M. R. Hill: Metall. Mater. Trans. A, **50**(2019), 2462-2485.
- (20) K. Arioka, T. Yamada, T. Miyamoto and T. Terachi: Proceedings of the International Symposium FONTEVRAUD 7 (2010), CD-ROM.
- (21) S. M. Bruemmer, M. J. Olszta and M. B. Toloczko: Proceedings of the International Symposium FONTEVRAUD 7 (2010), CD-ROM.
- (22) S. M. Bruemmer, M. J. Olszta, M. B. Toloczko and L. E. Thomas: Proceedings of the 15th ENVDEG, (2011), 301-314.
- (23) K. Arioka, T. Miyamoto, T. Yamada and T. Terachi: Proceedings of the 15th ENVDEG, (2011), 55-69.
- (24) K. Arioka, T. Yamada, T. Miyamoto and M. Aoki: Proceedings of the 16th ENVDEG, (2013), CD-Rom.
- (25) K. Arioka, T. Yamada, T. Miyamoto and M. Aoki: Proceedings of the International Symposium FONTEVRAUD 8 (2014), CD-ROM.
- (26) K. Arioka, T. Yamada, T. Miyamoto and T. Terachi: Proceedings of the 17th ENVDEG, (2015), CD-Rom.
- (27) S. M. Bruemmer, M. J. Olszta, N. R. Overman and M. B. Toloczko: Proceedings of the 17th ENVDEG, (2015), CD-Rom.
- (28) Z. Zhai, M. Toloczko, K. Kruska, D. Schreiber and S. Bruemmer: Proceedings of the 18th ENVDEG, (2017), 457-483.
- (29) M. Olszta, Z. Zhai, M. Toloczko and S. Bruemmer: Proceedings of the 19th ENVDEG, (2019), pp.274-285.
- (30) T. Yonezawa: Proceedings of the 16th ENVDEG, (2013), CD-Rom.
- (31) T. Yonezawa: Proceedings of the 8th International Symposium FONTEVRAUD 8 (2014), CD-ROM.
- (32) T. Yonezawa, M. Watanabe and A. Hashimoto: Proceedings of the 18th ENVDEG, (2017), 519-534.
- (33) T. Yonezawa, M. Watanabe and A. Hashimoto: Proceedings of the FONTEVRAUD 9 (2018), CD-ROM.
- (34) T. Yonezawa, M. Watanabe and A. Hashimoto: Proceedings of the 19th ENVDEG, (2019), 245-255.



米澤利夫

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★
1970年 早稲田大学大学院理工学研究科鉱山及び金属工学専攻修士課程修了
1987年10月 工学博士号取得(早稲田大学)
1970年4月~2005年3月 三菱重工業(株)技術本部高砂研究所勤務
2005年4月~2015年3月 東北大学大学院工学研究科附属エネルギー安全科学国際研究センター教授, 未来科学技術共同研究センター教授を経て,
2015年4月~現職
専門分野: 原子力材料
◎オーステナイト系ステンレス鋼やNi合金等の軽水炉(加圧水型炉及び沸騰水型炉)用材料の高温高圧水環境下での環境助長割れに関する研究。主として耐環境助長割れ性に優れた材料の開発, それらの材料の長期信頼性評価及び環境助長割れメカニズムの解明の研究に従事。
★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★