

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 25 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25289348

研究課題名(和文) Ni基高Cr合金の粒界応力腐食割れき裂進展機構解明と保全技術の創成

研究課題名(英文) Elucidation of intergranular stress corrosion cracking crack growth mechanism of the Ni-base high-Cr alloy and creation of their maintainability

研究代表者

米澤 利夫 (Yonezawa, Toshio)

東北大学・未来科学技術共同研究センター・産学官連携研究員

研究者番号：10422081

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,100,000円

研究成果の概要(和文)：高分解能透過電子顕微鏡による積層欠陥エネルギー値の計測、高性能イオン研磨装置を用いた粒界炭化物の観察、方射光X線による結晶粒界近傍局所の応力ひずみ計測と表面酸化物生成に伴う材料表面残留応力の計測等により、Ni基高Cr合金の粒界応力腐食割れき裂進展機構について、材料面から、Ni基高Cr合金溶製時の残留共晶炭化物の酸化や、粒界近傍局所の積層欠陥エネルギー値低下による応力腐食割れ進展速度の増大等、粒界酸化を加速させる物理要因の明確化、応力面から、酸化皮膜生成に伴う引張残留応力の増大や、粒界近傍局所の応力・ひずみの増大の明確化、環境面から腐食環境下その場での酸化挙動の解明、等を図ることができた。

研究成果の概要(英文)：In order to clarify the intergranular stress corrosion crack growth mechanism of the Ni-base high-Cr alloys, the measurement of stacking fault energy value by high-resolution transmission electron microscopy, observation of grain boundary carbides with high performance ion polishing process, measurement of local stress-strain near the grain boundaries and near exposed surface generated by the surface oxides of the material by In-situ Synchrotron X-ray technique were achieved from the viewpoint of material, stress and environmental aspects, such as the oxidation of the residual eutectic carbides at the time of melting process for the Ni-base high-Cr alloy, reducing of the local stacking fault energy value near grain boundaries, increasing of the tensile local residual stress and strain near the exposed surface of the material due to the surface oxide film formation, and near the grain boundaries, and elucidation of the oxidation behavior in situ under corrosive environment.

研究分野：原子力材料、腐食、金属

キーワード：応力腐食割れ 結晶粒界 粒界炭化物 冷間加工 Ni基高Cr合金 き裂進展速度 方射光 透過電子顕微鏡観察

1. 研究開始当初の背景

従来、600 (Ni-15Cr-9Fe)合金は応力腐食割れ感受性が高く、問題視されてきた。これに対し約30年前に本研究代表者らは600合金のCr量を30%と高くし、700°Cで15時間の特殊熱処理を施し結晶粒界に $M_{23}C_6$ 炭化物を母相と整合析出させたTT690 (Ni-30Cr-9Fe)合金を開発し、耐応力腐食割れ合金として世界の加圧水型軽水炉で広く用いられてきた。しかし近年、一部の研究者から、「TT690合金に30%程度の高度の冷間圧延を施すと応力腐食割れき裂進展速度が大きくなり、そのき裂進展速度は、従前の600合金と大きく変わらない。」との研究報告がなされ、「TT690合金は容易にSCCを生じない」との従来の解釈に対して重大な疑念を持たれ、米国では軽水炉の信頼性維持の観点で大問題となり、国際評価グループが設けられた。その一員である本研究代表者には、TT690合金等Ni基高Cr合金の粒界応力腐食割れ機構について、抜本的な学術研究を強く求められている。一方、「高度の冷間加工を施したTT690合金の応力腐食割れき裂進展速度は、供試材により大きく異なる」との報告もあり、Ni基高Cr合金は凝固偏析や共晶炭・窒化物を生成し易いことから、材料面からの系統的な研究が必要と考えられる。すなわちNi基高Cr合金の粒界酸化を加速させる物理要因（例えば溶製時の共晶炭化物が最終製品の結晶粒界に残留し、高度の冷間加工により共晶炭化物に割れを生じ、酸化し易くなることや、粒界炭化物析出に伴う偏析により粒界近傍局所の積層欠陥エネルギー値が低下し、冷間加工により粒界近傍が異常に硬化し、酸化し易くなること等が考えられる）を明確にし、材料学上の理論的究明が不可欠と考えられる。

また従来、粒界応力腐食割れは、マクロ的引張主応力方向にほぼ直角に割れるのに対して、TT690合金冷間加工材の粒界応力腐食割れき裂進展は、マクロ的引張主応力だけでは説明できず、冷間加工による局所的残留応力に強く依存するなど、極めて微細な応力分布に従いき裂進展をすることが示唆されている。従って、「多結晶体は全て均質に弾塑性変形をする」と仮定して応力解析がなされる従来の材料力学ではなく、ナノメートルレベルで応力面から深く掘り下げた新しい学術

的対応が不可欠と考えられる。

また、高度の冷間加工を施したTT690合金の粒界応力腐食割れは、上記の材料、応力要因に加え、腐食環境下での材料の粒界近傍の選択的酸化と考えられるが、従来この種事象の環境・腐食面からの観察・計測は、応力腐食割れを生じた部材を集束イオンビームや電解研磨等で加工した試験片に対して、電子顕微鏡観察や、機器分析等でなされてきた。しかし、この種の観察・計測手法は謂わば死体解剖であり、試験片加工中や観察・計測中に試験片が変質し得る。従って真の腐食挙動を知るには生体計測とも言うべき腐食環境下 In-situでの観察・分析が必須である。

本研究代表者らは、従来からオーステナイト系鋼・合金の高温水中での粒界応力腐食割れに関する研究を推進し、TT690合金の耐粒界応力腐食割れ性は粒界に析出した炭化物の形態、分布、基質との整合性に強い相関があること、放射光施設 SPring-8 を用いた計測から、オーステナイト系鋼に応力を付与すると、同一結晶粒で、粒界と粒内とで局部負荷応力に大きな差があること、オーステナイト系鋼冷間加工材の粒界応力腐食割れは部材の積層欠陥エネルギー値と密接な関係があること、などを見出した。これらは既に欧米の多くの研究者によって支持されている。これらの研究実績を基に平成24年4月に新講座を立ち上げたが、これらの技術を用い、高度の冷間加工を施したNi基高Cr合金の粒界応力腐食割れき裂進展に及ぼす材料、応力、環境因子の影響を明確にし、このき裂進展機構の解明を図ること、並びにそのき裂進展機構に基づき、Ni基高Cr合金の信頼性評価や寿命評価等の保全技術の創成を図る事が急務である。

2. 研究の目的

Ni基高CrのTT690合金は、耐応力腐食割れ材料として、世界の加圧水型軽水炉(PWR)で広く用いられている。しかし近年、一部の研究者から「高度の冷間加工を施したTT690合金は、応力腐食割れき裂進展速度が大きい」との報告がなされ、米国では軽水炉の信頼性維持の観点で大問題となり、国際評価グループが設けられ、その一員である本研究代表者には、TT690合金の応力腐食割れき裂進展に対する抜本的な学術研究を強く求められてい

る。これに対処すべく、本研究では、主として材料面から、粒界酸化を加速させる物理要因（溶製時の共晶炭化物残留による粒界酸化促進や、粒界近傍局所の積層欠陥エネルギー低下による硬化等）を明確にし、応力面からは粒界近傍局所の応力・ひずみ解析を、環境面からは、応力腐食割れ後の観察・計測ではなく、腐食環境下その場（In-situ）計測を基に腐食挙動解析を行い、Ni 基高 Cr 合金の粒界応力腐食割れき裂進展機構解明を材料、応力、環境面から図り、信頼性評価や寿命評価等の保全技術の創成を行うこととした。

3. 研究の方法

本研究では、高度の冷間加工を施したNi基高Cr合金の粒界応力腐食割れき裂進展に関して、結晶粒界近傍の材料、応力、環境・腐食状態に関する観察・計測を行うべく、表1に示す、5種類の実験室溶製材と2種類のPWR実機用管材を用いた。これらを用い、下記の検討を行った。

表1 供試材の化学成分と引張性質

溶製番号	特徴	化学成分（重量%）										引張性質	
		C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Ti	Fe	YS (MPa)	TS (MPa)	Elong (%)
A	実験室溶製	0.026	0.25	0.31	<0.001	0.001	60.14	30.14	<0.001	9.30	238	591	64
R	実験室溶製	0.020	0.25	0.30	0.001	0.001	59.81	30.15	<0.001	9.58	244	575	56
X	実験室溶製	0.019	0.25	0.30	0.009	0.001	60.0	29.9	<0.001	9.60	237	591	56
Y	実験室溶製 (Betts製鋼材)	0.031	0.04	0.06	0.003	0.001	60.60	29.60	0.34	9.00	261	637	48
S	PWR実機用 CRDM管材	0.020	0.25	0.29	0.008	0.002	59.39	29.80	0.21	9.88	276	649	47
N	PWR実機用 CRDM管材	0.020	0.39	0.31	0.008	0.002	59.66	29.57	0.20	9.43	274	667	51

- 1) Ni基高Cr合金の凝固方法や熱間加工条件の違いにより、溶製時に生じた共晶炭化物の最終製品に残留する割合と、粒界応力腐食割れき裂進展速度との関係を把握する為に、表1のA材については180kg真空誘導溶解後、インゴットを4分割し、鑄造まま、軽鍛造、重鍛造、重鍛造+冷間加工+中間焼鈍の4種の加工を施した後に、溶体化処理、TT処理、高度の冷間加工を施して供試材とし、これらと、40トンでVOD溶製を行ったPWR実機用材料に高度の冷間加工を施したものと金属組織、応力腐食割れき裂進展速度を比較検討した。
- 2) Ni基高Cr合金の冷間加工条件（加工方法、加工度等）と、粒界近傍での硬化度変化、応力・ひずみ集中度、粒界近傍での作用応力等と、粒界応力腐食割れき裂進展速度との関係を調べた。
- 3) Ni基高Cr合金の粒界近傍での化学成分偏析に起因する、局所（結晶粒界近傍と粒内）の積層欠陥エネルギー値変化等と、粒界応力

腐食割れき裂進展速度との関係を調べた。
4) Ni基高Cr合金の部材表面および粒界近傍での酸化被膜生成・成長速度、これら表面酸化被膜生成に伴う部材表面の残留応力等と、粒界応力腐食割れとの関係を調べた。

4. 研究成果

1) 実験室溶製材で種々熱間加工を変化させたTT690合金と、実機用TT690合金とを比較検討した結果、溶製時に生じた共晶炭化物の最終製品に残留する割合は、図1に示すように、鑄造まま材が最も大きく、軽鍛造材、重鍛造材、重鍛造+冷間加工+中間焼鈍材、実機材の順に小さくなり、図2に示すように冷間加工後の粒界炭化物の割れもこの順に少なくなることが判明した。これらのことから粒界炭化物の析出、割れについては、図3のようなモデルが考えられる。さらに図4に示すように、応力腐食割れき裂進展速度もこの順に小さくなることを判明した。

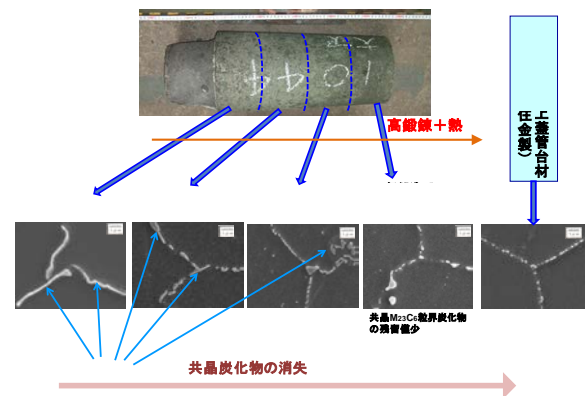


図1 熱間加工と粒界共晶炭化物の残留割合

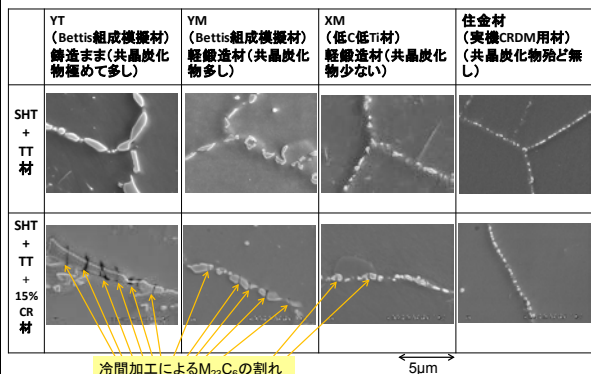


図2 残留共晶炭化物と冷間加工による粒界炭化物の割れ状況

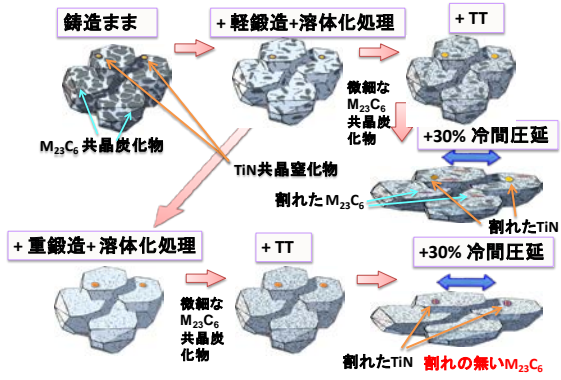


図 3 熱間加工度と共晶粒界炭物の残留、割れについてのモデル

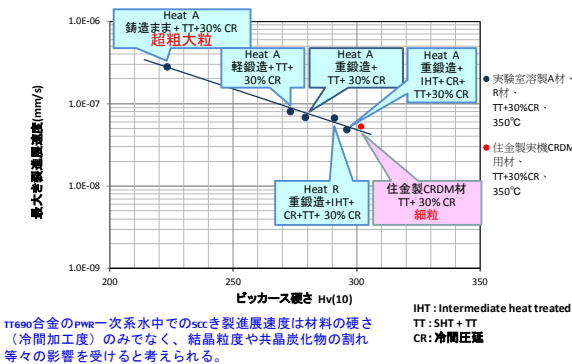


図 4 熱間加工度と応力腐食割れき裂進展速度

2)TT 690 合金の粒界応力腐食割れき裂進展速度は、図 5 に示すように、冷間加工度の増大（硬さの増大）に伴い、増大することが判明した。また、その冷間加工度の増大に伴う応力腐食割れき裂進展速度の増大傾向は、共晶炭化物の残る実験室溶剤のほうが小さかった。

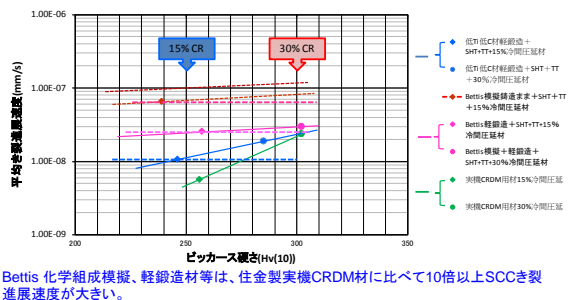


図 5 熱間加工度、冷間加工度（硬さ）と粒界応力腐食割れき裂進展速度

3) TT690 合金の粒界近傍での化学成分偏析に起因する、局所（結晶粒界近傍と粒内）の積層欠陥エネルギー値の変化は顕著ではなかった。

4) Ni 基高 Cr 合金の部材表面および粒界近傍での酸化被膜生成・成長に伴う、部材表面局所の残留応力の変化を、方射光 X 線を用いて、侵入深さ一定法で調べた。その結果、図 6 に示すように、PWR 一次系模擬水中に浸漬する時間が増すにつれ、浸漬前には材料表面で圧縮残留応力であったものが、引張残留応力に変化することが判明した。これにより、応力腐食割れ試験前には、材料表面では圧縮残留応力を生じていても、長時間、腐食環境下に材料が晒されると、引張残留応力に変化し、応力腐食割れを生じやすくなることが判明した。

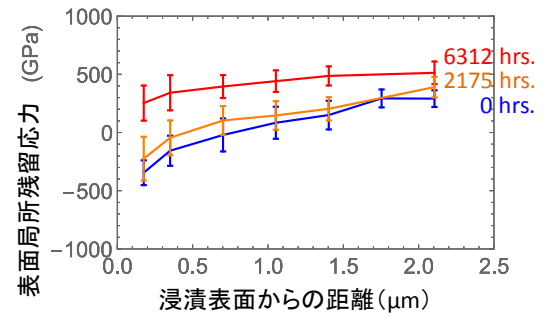


図 6 方射光 X 線侵入深さ一定法を用いて計測した PWR 一次系模擬水中浸漬材表面の表面酸化物生成に伴う材料表面の残留応力変化

5. 主な発表論文等

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

【雑誌論文】（計 8 件）

- 1) M.Watanabe, T.Yonezawa, T.Shobu, T.Shoji, “In Situ X-ray Diffraction Measurement Method for Investigating the Oxides Films on Austenitic Stainless Steel in Simulated Pressurized Water Reactor Primary Water”, Corrosion, Vol.71, No.10, 査読有, (2015), pp. 1224-1236.
- 2) T.Yonezawa, M.Watanabe, A.Hashimoto, “The effects of metallurgical factors on stress corrosion crack growth rate for cold worked TT Alloy 690 in simulated PWR primary water”, Proceedings of the 17th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors-, Ottawa, Canada, 査読有, Aug. 9-13, (2015).
- 3) T.Yonezawa, M.Watanabe, A.Hashimoto, “Effect of work hardened inner surface layers on stress corrosion cracking of Type 316 stainless steel and TT Alloy 690 in simulated PWR primary water”, Proceedings of the 17th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors-, Ottawa, Canada, 査読有, Aug. 9-13, (2015).

- 4) Y.Takeda, Yuji Ozawa, Masashi Saito, Tetsuo Shoji, "Applicability of the Contoured Double Cantilever Beam Specimen for Crack Growth Tests under Constant Stress Intensity Factor", Proceedings of the 17th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors-, Ottawa, Canada, 査読有, Aug. 9-13, (2015).
- 5) 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 June Vol.46, 査読有, (2015), pp.2766-2780.
- 6) S.Yaguchi, T.Yonezawa, "Intergranular Stress Corrosion Cracking growth perpendicular to fatigue pre-cracks in T-L oriented compact tension specimens in simulated Pressurized Water Reactor primary water", Corrosion Science 86, 査読有, (2014), pp.326-336.
- 7) S.Yaguchi, T.Yonezawa, "Metallurgical Study on IGSCC on the Plane Perpendicular to the Pre-Fatigue Crack Plane of DCB and CT Specimens in High Temperature Water", Proceedings of the 16th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors-, Asheville, NC,USA, 査読有, Aug. 11-15, (2013).
- 8) T.Yonezawa, Y.Miyahara, A.Hashimoto, "Stress Corrosion Cracking Susceptibility of Strain Hardened Type 316 Stainless Steel in Simulated PWR Primary Water", Proceedings of the 16th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors-, Asheville, NC, USA, 査読有, Aug.11-15, (2013).

[学会発表] (計 22 件)

- 1) T.Yonezawa, "Residual Strain and Dilution Zone of CRDM Tube J-Weld Mock Up", EPRI Alloy 690/52/152 PWSCC Research Collaboration Meeting, Tampa, FL, USA, Dec. 1- 4, (2015).
- 2) T.Yonezawa, "Residual Strain and Dilution Zone of CRDM Tube J-Weld Mock Up", EPRI Alloy 690/52/152 PWSCC Research Collaboration Meeting, Tampa, FL, USA, Dec. 1- 4, (2015).
- 3) T.Yonezawa, M.Watanabe, A.Hashimoto, "Effects of work hardened inner surface on stress corrosion cracking growth for 316 stainless steel and TT Alloy 690 in Simulated PWR Primary Water", 17th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors, Ottawa, Ontario, Canada, Aug. 9-13, (2015).
- 4) T.Yonezawa, M.Watanabe, A.Hashimoto, "The effect of metallurgical factors on stress corrosion cracking growth rate in simulated PWR primary water for cold worked TT Alloy 690", 17th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors, Ottawa, Ontario, Canada, Aug. 9-13, (2015).
- 5) T.Yonezawa, "Stress Corrosion Cracking of Austenitic Stainless Steels in High Temperature Water and Alternative Stainless Steel", 11th National Conference on Nuclear Science and Technology, Da Nang, Vietnam Aug. 5-7, (2015).
- 6) T.Yonezawa, "Evaluation on the effect of cold working on SCC initiation and propagation for Alloy 690/52/152 in actual PWR plant", PWSCC CGR Expert Panel Meeting Washington DC, USA, July 14-15, (2015).
- 7) T.Yonezawa, "SCCGR evaluation of TT Alloy 690 and its weld metal from the practical view points", PWSCC CGR Expert Panel Meeting Washington DC, USA, July 14-15, (2015).
- 8) T.Yonezawa, M.Watanabe, "Effect of work hardened inner surface layers on stress corrosion cracking of 316 stainless steel and TT Alloy 690 in simulated PWR primary water", (ICG-EAC)Meeting 2015, Ann Arbor, MI, USA, May 18-22, (2015).
- 9) T.Yonezawa, S.Yaguchi, "Off-Plane Cracking of Austenitic Stainless Steels and Ni-Base Alloys in High Temperature Water", EPRI Alloy 690/52/152 Primary Water Stress Corrosion Cracking Research Collaboration Meeting, Tampa, USA, Dec. 2-5, (2014).
- 10) T.Yonezawa, "Stress Corrosion Cracking Growth Rate of TT Alloy 690 and Its Weld Joint in Simulated PWR Primary Water", EPRI Alloy 690/52/152 Primary Water Stress Corrosion Cracking Research Collaboration Meeting, Tampa, USA, Dec. 2-5, (2014).
- 11) T.Yonezawa, "Stress Corrosion Cracking Growth Rate of TT Alloy 690 and Its Weld Joint in Simulated PWR Primary Water", Contribution of Investigations to improve the Safety and Performance of LWRs, Avignon, France, Sept.15-18, (2014).
- 12) T.Yonezawa, M.Watanabe, Y.Miyahara, A.Hashimoto, "The Effect of Cold Working on SCC Growth Rate of 316 Stainless Steels in Simulated PWR Primary Water", Contribution of Investigations to improve the Safety and Performance of LWRs, Avignon, France, Sept. 15-18, (2014).

- 13) T.Yonezawa, M.Watanabe, “The effect of cold working on SCC Growth Rate of 316 Stainless in Simulated PWR Primary Water”, (ICG-EAC) Meeting 2014, Prague, Czech Republic, Apr. 6-11, (2014).
- 14) T.Yonezawa, “The Effects of Fabrication Process and Cold Working on PWSCCGR of TT Alloy 690 in Simulated PWR Primary Water”, (ICG-EAC) Meeting 2014, Prague, Czech Republic, Apr. 6-11, (2014).
- 15) T.Yonezawa, “The Effects of Fabrication Process and Cold Working on PWSCCGR of TT Alloy 690 in Simulated PWR Primary Water”, EPRI Alloy 690/52/152 Primary Water Stress Corrosion Cracking Research Collaboration Meeting, Tampa, USA, Dec. 3-6, (2013).
- 16) T.Yonezawa, Y.Miyahara, “The Possibility of IGSCC for Cold Worked 316 Stainless Steel and TT Alloy 690 in PWR Primary Water”, International Symposium on Proactive Materials Degradation Management and Long Term Operation, STATION CONFERENCE TOKYO, Tokyo, Japan, Oct. 24-25, (2013).
- 17) S.Yaguchi, T.Yonezawa, “Metallurgical Study on IGSCC on the Plane Perpendicular to the Pre-fatigue Crack Plane of DCB and CT Specimens in High Temperature Water”, 16th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors, Asheville, NC, USA, Aug. 11-15, (2013).
- 18) T.Yonezawa, “The Effects of Metallurgical Factors on PWSCC Crack Growth Rate in Simulated PWR Primary Water for TT Alloy 690”, 16th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors, Asheville, NC, USA, Aug. 11-15, (2013).
- 19) T.Yonezawa, Y.Miyahara, A.Hashimoto, “Stress Corrosion Cracking Susceptibility of Strain Hardened Type 316 Stainless Steel in Simulated PWR Primary Water”, 16th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors, Asheville, NC, USA, Aug. 11-15, (2013).
- 20) M.Watanabe, T.Yonezawa, T.Shobu and T. Shoji, “Synchrotron X-ray measurements under in-situ environment on the oxide film of Type 316 austenitic stainless steel in simulated PWR primary water”, Proceedings of the International Cooperative Group on Environmental Assisted Cracking (ICG-EAC) Meeting 2013, MAMPEI HOTEL, Karuizawa, May 19-24, (2013).
- 21) T.Yonezawa, Y.Miyahara, “Stress Corrosion Cracking Susceptibility of Strain Hardened 316 Stainless Steels in Simulated PWR Primary Water”, Proceedings of the International Cooperative Group on Environmental Assisted Cracking (ICG-EAC) Meeting 2013, MAMPEI HOTEL, Karuizawa, May 19-24, (2013).
- 22) T.Yonezawa, A.Hashimoto, “The Effects of Metallurgical Factors on PWSCC Crack Growth Rate for Highly Cold Worked TT Alloy 690 in Simulated PWR Primary Water”, Proceedings of the International Cooperative Group on Environmental Assisted Cracking (ICG-EAC) Meeting 2013, MAMPEI HOTEL, Karuizawa, May 19-24, (2013).

【その他】

ホームページ等

<http://db.tohoku.ac.jp/whois/detail/0e3da2c802a52bd5c3895e2920380cf4.html>

<http://www.fri.niche.tohoku.ac.jp/yonezawa/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

米澤 利夫 (YONEZAWA, TOSHIO)
 東北大学・
 未来科学技術共同研究センター・産学官
 連携研究員
 研究者番号：10422081

(2)研究分担者

渡邊 真史 (WATANABE, MASASHI)
 東北大学・
 未来科学技術共同研究センター・
 准教授
 研究者番号：60312659

竹田 陽一 (TAKEDA, YOICHI)
 東北大学・
 工学研究科
 准教授
 研究者番号：40374970

(3)連携研究者

菖蒲 敬久 (SHOBU, TAKAHISA)
 国立研究開発法人日本原子力研究開発
 機構 原子力科学研究部門
 量子ビーム応用研究センター
 主任研究員
 研究者番号：90425562