エネルギー分散 XRD 測定による TT600 の内部応力変化のその場分析

土井 教史¹ 神崎 学² 正木 康浩³ 宮澤 知孝⁴ 佐藤 眞直⁵

¹新日鐵住金株式会社 先端技術研究所

²日鉄住金総研株式会社 西日本知的財産推進部

³新日鐵住金株式会社 鉄鋼研究所

⁴東京工業大学 物質理工学院

⁵公益財団法人 高輝度光科学研究センター 産業利用推進室

J. Japan Inst. Met. Mater. Vol. 83, No. 2 (2019), pp. 54-58

© 2019 The Japan Institute of Metals and Materials

In-Situ Measurement of the Internal Stress Distribution Change of TT600 by Energy-Dispersive X-ray Diffraction with White X-ray Micro Beam

Takashi Doi¹, Manabu Kanzaki², Yasuhiro Masaki³, Tomotaka Miyazawa⁴ and Masugu Sato⁵

¹Advanced Technology Research Laboratories, Nippon Steel & Sumitomo Metal Corporation, Amagasaki 660-0819

²West Japan Intellectual Property Department, Nippon Steel & Sumikin Research Institute Corporation, Amagasaki 660-0819

³Steel Research Laboratories, Nippon Steel & Sumitomo Metal Corporation, Amagasaki 660-0819

⁴Department of Materials Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology, Tokyo 152-8550

⁵Industrial Application Division, Japan Synchrotron Radiation Research Institute, Sayo-gun, Hyogo 679-5198

Under pressurized water reactor primary conditions, the intergranular stress corrosion cracking susceptibility of Ni base alloy is improved by chromium carbide precipitation in the grain boundaries. The effects of chromium carbide precipitation treatments are explained by the grain boundary strengthening mechanism, the intergranular corrosion prevention mechanism, and so forth. However, few studies demonstrate these mechanisms, and the effects on intergranular stress corrosion cracking susceptibility are not completely understood. Therefore, for the purpose of demonstrating the internal stress distribution change with or without grain boundary carbide precipitation treatment in alloy 600, *in-situ* measurements using the X-ray diffraction technique at BL28B2 of SPring-8 applying tensile stress were carried out. The results confirmed that there is a difference in the strain distribution in grain boundaries and inner grains. Intergranular stress corrosion cracking is suppressed by preventing stress concentration in grain boundaries due to carbides precipitated at grain boundaries. [doi:10.2320/jinstmet.J2018051]

(Received October 4, 2018; Accepted November 28, 2018; Published January 18, 2019)

Keywords: *in-situ*, X-ray diffraction, TT600, intergranular stress corrosion cracking (IGSCC)

1. 緒 言

加圧水型原子炉(Pressurized Water Reactor, 以下 PWR)では、蒸気発生器伝熱管(Steam Generation tube, 以下 SG 管)に Ni 基合金が適用されている。その SG 管にとっては、粒界応力腐食割れ(Intergranular Stress Corrosion Cracking, 以下 IGSCC)が、原子力発電所の安全・安定運転に影響を及ぼす重要な課題と認識されている^{1,2)}。その IGSCC 発生の抑制、進展の低減には、粒界炭化物析出処理(Thermal Treatment, 以下 TT 処理)³⁾とよばれる処理が有効な対策であることがよく知られている。この TT 処理は、結晶粒界に $M_{23}C_6$ や M_7C_3 型炭化物を析出させることにより高温水環境下での IGSCC 抵抗性を向上させる処理³⁾であり、それら処理を施された TT600, TT690 合金が多用されている。

この粒界炭化物析出処理による耐 IGSCC 性向上機構につ

いては、粒界炭化物析出にともなう Cr 欠乏を伴う鋭敏化との関係⁴⁾や、詳細な TEM 観察の結果からひずみ集中の分散化⁵⁾や粒界強化⁶⁾など、機械的特性向上効果などが指摘されている。しかしながら、TT690 合金使用が推奨され、問題が沈静化していることもあり、直接的な検証を含め、詳細な議論は活発ではない。今回、TT 処理による機械特性向上効果を検証すべく、SPring-8 で開発された EXDM 法(Energy Dispersive X-ray Diffraction Microscopy, 以下 EXDM)法⁷⁾を用い、TT 処理有無の 600 合金に対する組織内部の応力分布計測を試みた。

2. 実 験 方 法

2.1 試料

試料には、Table 1 で示す組成の材料を使用した。1150℃で 10 min 加熱後、水冷した。そのままの材料を TT 未処理

材とするとともに、切断後、一部試料を 700℃で 15 h 保持することで TT 熱処理を施した(以下、TT 処理材)。本処理を行うことで、粒界への Cr_{23}C_6 析出及び、耐 IGSCC 性が向上することはあらかじめ確認してある⁸⁾。

これらの過程で、結晶粒径は、100-200 μm 程度に調整されている。それら TT 未処理材と TT 処理材をそれぞれ、Fig. 1 に示すようにゲージ部の長さ 3 mm、幅 1 mm で引張試験片形状に加工した後、機械研磨およびコロイダルシリカ研磨により厚さ 100 μm の薄片試料とした。

2.2 ひずみ分布測定

微細組織に注目してのひずみ分布評価方法としては、電子後方散乱回折(Electron backscatter diffraction, 以下 EBSD)データから解析する Wilkinson らの開発した方法⁹⁾が金属材料に適用されることが多い。しかしながら、EBSD 法による検出深さは数-数 10 nm の極表面の状態のみに限定され、必ずしも、材料組織内部までのひずみ分布を評価できていないものと考えられる。そこで、最表面に限定されない組織のひずみ分布測定を行うため、SPring-8 で開発された EXDM 法⁷⁾を適用した。

EXDM 測定は、SPring-8 BL28B2 において、試料を透過配置で設置し、白色 X 線を結晶粒径に対して充分細かく、今回、X 線ビーム寸法を 10 μm $\times$ 10 μm に成形し、X 線照射部位からの回折パターンを計測することで、照射位置を単結晶としての扱いで解析し、得られる格子面間隔から測定部のひずみを計測する手法である。

Table 1 Chemical composition (mass%).

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Fe
0.03	0.27	0.29	0.010	0.001	72.90	16.20	Bal.

Fig. 1 The schematic view of tensile specimen.

作製した試料を無負荷の状態小型の引張試験機に据え付け、その引張試験機を SPring-8 BL28B2 の多軸回折計の試料ステージに設置した。X 線を試料に照射した状態で測定試料を X 線ビームに対して平行移動させながらラウエパターンを取得することで、粒界イメージ情報を得る¹⁰⁾。

TT 未処理材および TT 処理材それぞれの粒界イメージを、Fig. 2(a), (b) に示す。

Fig. 2(a), (b) から、それぞれの試料の粒界部と粒内部にわけ、測定点を抽出した。抽出した測定点を、Fig. 2 中に赤点として示す。TT 未処理材では、粒界から 36 点、粒内から 24 点の合計 60 点を、TT 処理材では、粒界から 25 点、粒内から 25 点の合計 50 点を選んだ。

得られた粒界イメージ像を参考に、任意の測定点を選ぶ。選んだ各測定位置に、再度 X 線を照射し、透過ラウエ像を取得する。ラウエ像上の強度の強いスポットから 20 点を選定し、半導体検出器を用いそれら 20 点からの回折パターンを得る。

各試料の、無負荷、及び引張の外力を印加した状態で、同様の計測を行う。試料に印加される外力は、同一形状に加工した試料を用いてあらかじめ取得した Stress-Strain カーブから、いずれも弾性範囲内での実施となるよう決定した。TT 処理を 0 h から 15 h まで施して作製した試料の応力-ひずみ曲線を Fig. 3 に示す。測定に用いた試料は、TT = 0 h の TT 未処理材及び、TT = 15 h と示した TT 処理材である。TT 未処理材では、64 MPa 及び 150 MPa、TT 処理材では、50 MPa、150 MPa の引張方向の外力を印加しながら EXDM 測定を行った。

照射位置に発生している応力状態の解析は以下の手順で行った⁷⁾。各照射位置で得られる回折ピークから各点あたり 3 つ以上の格子面について格子面間隔を求め、弾性ひずみを解析した。この時、弾性ひずみの解析に必要な無ひずみ状態の格子面間隔は外力を印加しない状態での全測定データから得られる格子定数の平均値を用いた。照射位置の応力状態のうち、ビーム方向に平行な、すなわち試料面に対して鉛直面方向の応力は、粒径と試料厚さがほぼ等しいため、解放されていると仮定し平面応力状態として応力テンソル解析を行った。

この時、解析に用いた弾性定数は、Ni の弾性定数、 $c_{11} = 25.08 \times 10^{10}$ Pa、 $c_{12} = 15.00 \times 10^{10}$ 、 $c_{44} = 12.35 \times 10^{10}$ を

Fig. 2 The grain boundary images visualized from the specimen. The grain boundary images include the measurement positions. Red lines are the grain boundaries. Red points indicate the measurement point. (a) the grain boundary image of untreated 600 alloy and (b) the grain boundary image of thermally treated 600 alloy.

Fig. 3 Thermally treated time dependence of the stress-strain curves for 600 alloy. Numerical values represent the time for thermal treatment.

用いた¹¹⁾.

3. 結果と考察

3.1 TT 未処理材の組織内部主応力の外力による変化

Fig. 4(a), (b), (c) には, TT 未処理材の外力無しおよび 64 MPa, 150 MPa における, EXDM 測定結果から得られたひずみ分布をテンソル解析されることで得られた各点の主応力を示す。ここで, 赤丸のみ表示され, ベクトル方向の表示の無い点は, 3 つ以上の格子面についての情報が得られず解析不可となった測定点である。無負荷の状態から, 外力を印加した状態まですべての状態で解析できたのは, 粒界 31 点, 粒内 19 点であった。

Fig. 4(a) に示すとおり, 外力の無い無負荷の状態においても測定各所で応力が観測された。取得した透過ラウエ像には, ひずんだスポットが多く検出されていたことから, おそらく, 試料作製時に形成された残留応力が検出されているものと考えられる。写真水平方向の引張外力を印加することで, 組織内部では, Fig. 4(b), (c) に示すとおり, 主応力方向がランダムに変化する傾向を示した。外力に応じて, 組織内部の各部への応力分配挙動が変化したことを示す。粒界, 粒内比較すると, 粒界近傍の測定点で応力が大きくなる傾向に見える。各外力における, 各解析点での最大主応力の平均と, 最大主応力が引張り応力を示した比率を, 粒界, 粒内に分け, Table 2 に示す。引張りの外力に応じて, 組織内部における応力が増加し, 粒内における引張りの最大主応力を示す点が顕著に増加するとともに, 粒界, 粒内問わず全体的に主応力は大きく増加する傾向が認められた。

3.2 TT 処理材の組織内部主応力の外力による変化

Fig. 5(a), (b), (c) には, TT 処理材の無負荷および 50 MPa, 150 MPa における, 各点の主応力を示す。赤丸のみ表示され, ベクトル方向の表示の無い点は, 解析不可の測定点

(a) 0 MPa

(b) 64 MPa

(c) 150 MPa

Fig. 4 The principal stresses from the external tensile stresses in a horizontal direction acting on the untreated specimen. Red arrows indicate tensile stress and blue arrows indicate compressive stress, respectively. The point represented the only red dot cannot be analyzed. (a) no external stress, (b) 64 MPa and (c) 150 MPa.

である。TT 処理有り材では, 解析不可点が増加した。この理由は, 回折パターンに, 粒界介在物のパターンが混じったことで, 解析に必要な 3 つ以上の異なる格子面間隔の値が得られなかったためである。無負荷の状態から, 外力を印加した状態まですべての状態で解析できたのは, 粒界 14 点, 粒内 17 点であった。

先に示した未処理材と同様, Fig. 5(a) に示すとおり, 外力の無い無負荷の状態においても測定各所で応力が観測された。試料作製時に形成された残留応力が検出されているものと考えられる。写真水平方向の引張外力を印加することで, 組織内部では, Fig. 5(b), (c) に示すとおり, 外力に応じて, 組織内部の各部への応力分配が変化した。主応力方向がランダムに変化した。

Table 3 には, 各外力における, 各解析点での最大主応力の荷重平均と, 最大主応力が引張り応力を示した比率を, 粒界, 粒内に分けて示した。TT 未処理材と比較すると, 写真水平方向の引張りの外力増加に伴い, 全体的に最大主応力が

Table 2 The breakdown of the maximum principal stresses with the grain boundary (GB) and the trans-grain (TG) on the untreated specimen.

External stress (MPa)	0		64		150	
Position	GB	TG	GB	TG	GB	TG
Ratio of tensile stress in maximum principal stresses (%)	89.3	94.1	96.4	88.2	89.3	100
Mean value of maximum principal stresses	391.9	386.2	522.3	413.4	784.6	760.7

(a) 0 MPa

(b) 50 MPa

(c) 150 MPa

Fig. 5 The principal stresses from the external tensile stresses in a horizontal direction acting on the Thermally treated specimen. Red arrows indicate tensile stress and blue arrows indicate compressive stress respectively. The point represented the only red dot cannot be analyzed. (a) no external stress, (b) 50 MPa and (c) 150 MPa.

引張り応力を示す点が増加した。内部の最大主応力は外力に応じて増加したが、粒内、粒界とも TT 未処理材に比べて低値になった。

3.3 組織内部の相当応力推移

TT 処理有無で、外力に対する内部組織のひずみ変化を EXDM 法で検出し、TT 処理の有無により、組織内部でのひ

ずみ分布が大きく異なることが確認された。テンソル解析されて得られた各部の主応力状態から、TT 未処理材において、粒界で応力が大きくなるとともに、粒内で引張りの最大主応力を示す傾向が強くなること、TT 処理材では、未処理材に比べて主応力の増加傾向が小さいこと、など TT 処理による組織内部での大まかな傾向が確認された。測定点の主応力ベクトル個別の挙動を見ると、Fig. 4, 5 に示すように、外力に応じて測定点ごとにその大きさ、方向がほぼランダムに変化する挙動が得られた。これは、組織に含まれる結晶粒子には個別の形状があり、3 次元的なその配列、接続性が粒子ごとに異なるため、組織内部では複雑に応力の方向が変化することが反映されているものと考えられる。ここでは、各部の応力状態を比較しやすくするため、方向性を持った複雑なベクトルである主応力から、スカラー値への変換を行い比較を試みる。

式(1)から、各点での Von Mises の相当応力を算出した。

$$\sigma_e = \sqrt{\frac{1}{2}((\sigma_1 - \sigma_2)^2 + \sigma_1^2 + \sigma_2^2)} \quad (1)$$

ここで、 σ_e は各点での相当応力、 σ_1 、 σ_2 はそれぞれ各点での最大主応力と最小主応力である。得られた相当応力から、粒界と粒内それぞれにおける相当応力の平均値、 $\sigma_e(GB)$ 、 $\sigma_e(TG)$ 、を算出し、式(2)に示す粒界・粒内応力比 α を求めた。Fig. 6 に、TT 未処理材、処理材の外力無し時を基準とした相当応力および α の外力依存性を示す。

$$\alpha = \frac{\sigma_e(GB)}{\sigma_e(TG)} \quad (2)$$

Fig. 6 に示すとおり、いずれの試料も、印加外力に呼応して、内部応力が増加する傾向を示した。その傾向は、TT 処理有無、部位ごとに異なる。TT 未処理材では、粒内に比べて粒界で、外力に応じて相当応力が大きくなる傾向であった。一方、TT 処理材では、外力に応じた変化は、粒内の相当応力が粒界に比べて大きい傾向であった。両試料を比較すると、粒界近傍での相当応力に大きな差異が確認され、TT 未処理材では TT 処理材に比べて大きく、粒界に応力が集中する傾向であった。この事は、 α の挙動においても明白で、TT 未処理材では、 α が外力に応じて増加していくのに対して、TT 処理材では、外力印加されても α はほぼ定値で推移した。すなわち、TT 未処理では材料の粒界近傍へ集中した応力が、TT 処理によりその応力集中が緩和された。応力が緩和された結果、TT 処理材で IGSCC 感受性が低下したものと判断できる。

Bruemmer ら⁵⁾、Miglin ら¹²⁾、河村ら¹³⁾は、詳細な粒界近

Table 3 The breakdown of the maximum principal stresses with the grain boundary (GB) and the trans-grain (TG) on the thermally treated specimen.

External stress (MPa)	0		50		150	
Position	GB	TG	GB	TG	GB	TG
Ratio of tensile stress in maximum principal stresses (%)	77.3	73.7	100.0	100.0	94.4	81.0
Mean value of maximum principal stresses	150.0	120.9	279.8	215.6	316.5	322.2

Fig. 6 The difference equivalent stress, $d\sigma_e$, of a difference from the equivalent stress without the external stress and the equivalent stress ratio, $\alpha = \frac{\sigma_e(GB)}{\sigma_e(TG)}$, as a function of the external stress from the grain boundary (GB) and the trans-grain (TG). (a) untreated specimen, (b) thermally treated specimen.

傍の TEM 観察結果から、組織内部において変形の主因となる転位の伝播を粒界介在物が分断することにより、粒界近傍での応力集中が抑制される可能性を指摘している。今回、TT 処理有無で粒界近傍での応力挙動に差が確認されたことは、TT 処理が、少なくとも粒界での応力伝播を分断するという予測に対して、明確な実験事実を与えたものである。

4. 結 言

TT 処理の材料組織機械特性への効果を明らかにするため、応力印加状態での内部応力変化を EXDM 法で検討した。その結果、

- (1) TT 未処理材では、粒内に比べ粒界近傍が外力変化に敏感であった
 - (2) TT 処理することで、応力は粒界近傍への集中から全体に分散する傾向にある
 - (3) EXDM 測定による内部応力解析は、有効なツールである
- が確認された。

TT 処理の効能は、TT 未処理では粒界にかたよるであろう応力を、粒界介在物の存在で応力により誘起される転位の進展を分断することで、組織内部にかかる応力を均一化するという考え方に矛盾しない。これまで、あまり議論されていなかった、TT 処理により粒界近傍の応力集中が緩和される確証を *in-situ* での応力分布計測を行うことで初めて明らかに

できた。

EXDM 測定は、高輝度光科学研究センター (JASRI) の共同利用研究課題 (2012B1207, 2013A1160, 2016A1543) として、SPRING-8 BL28B2 ビームラインで実施しました。

文 献

- 1) T. S. Bulischeck and V. Rooyen: Corrosion 80, Paper No.183, Chicago (1980).
- 2) R. C. Scarberry, S. C. Pearman and J. R. Crum: Corrosion **32** (1976) 401-406.
- 3) M. Kowaka, H. Nagano, T. Kudo, Y. Okada, M. Yagi, O. Takaba, T. Yonezawa and K. Arioka: Nucl. Tech. **55** (1981) 394-404.
- 4) D. V. Rooyan: Corrosion **31** (1975) 327-337.
- 5) S. M. Bruemmer, L. A. Charlot and C. H. Henager Jr.: Corrosion **44** (1988) 782-788.
- 6) T. Yonezawa, N. Sasaguri and K. Onimura: 1988 JAIF Int. Conf. on Water Chemistry in Nuclear Power Plants, vol.1, (1988), p. 490.
- 7) K. Kajiwara, M. Sato, T. Hashimoto, I. Hirose, T. Yamada, T. Terauchi, T. Fukumura and K. Arioka: Phys. Status Solidi A **206** (2009) 1838-1841.
- 8) M. Kanzaki, Y. Masaki and T. Kudo: Corrosion **71** (2015) 57-64.
- 9) A. J. Wilkinson, G. Meaden and D. J. Dingley: Mater. Sci. Technol. **22** (2006) 1271-1278.
- 10) K. Kajiwara, M. Sato, T. Hashimoto, T. Yamada, T. Terachi, T. Fukumura and K. Arioka: ISIJ International **53** (2013) 165-169.
- 11) The Japan Institute of Metals and Materials (Nippon-kinzoku-gakkai ed.): Kinzoku-Data-Book (Maruzen, Tokyo, 2004) p. 31.
- 12) E. P. Miglin and L. W. Sarver: EPRI Report, NP-3957M (1985).
- 13) H. Kawamura, H. Hirano, H. Takamatsu, T. Matsunaga, S. Shirai, K. Yamaoka, K. Ohshinden and K. Sakai: Zairyo-to-kankyo **48** (1999) 74-81.