

ステンレス鋼溶接金属の酸素を含む高温水中の SCC 進展挙動 — 熱時効と鋼種の影響 —

SCC Growth Behavior of Stainless Steel Weld Metals in Oxygenated High-Temperature Water -Influence of Thermal Aging and Steel Type-

山田卓陽 (Takuyo Yamada) * 1 寺地巧 (Takumi Terachi) * 1

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

要約 加圧水型原子炉 (PWR) の 1 次冷却材環境下では、通常、水素脱気により腐食電位が十分に下げられた環境となっているが、限定的ではあるものの腐食電位が高くなる可能性がある部位が存在する。この PWR の 1 次冷却材で高腐食電位を想定した SCC 進展挙動評価をする場合、水質の影響も考慮に入れる必要がある。また、高温に長期間曝される場合には、熱時効の影響評価も必要と考えられる。そこで我々の研究グループでは、PWR の 1 次冷却材環境下におけるステンレス鋼溶接金属の SCC 進展挙動を、熱時効の影響に着目し、第 1 隔離弁の外側の安全注入系の水質を代表例として 2900 ppm B を含む水質条件での SCC 進展挙動を調べてきた。前報では、316L 溶接金属の SCC 進展速度に及ぼす 400°C10kh までの熱時効は、あまり影響しないが、400°Cで 20kh の熱時効材では、未時効材に比べて SCC 進展速度が増加する傾向があり、長時間熱時効の影響が示唆された。本研究では、308L 溶接金属の長時間熱時効材について、SCC 進展に及ぼす熱時効の影響を調べ、また 316L 溶接金属との比較により鋼種の影響を調べた。

その結果、308L 溶接金属の SCC 進展速度は、400°C20kh までの長時間熱時効後もあまり変わらず、むしろ減少傾向であった。この傾向は、316L 溶接金属 400°Cで 20kh の熱時効材では、未時効材に比べて SCC 進展速度が増加する傾向と異なる。未時効条件におけるステンレス鋼溶接金属中のフェライト相は、SCC を生じず SCC 進展抑制因子として働くことが示唆された。フェライト相が熱時効硬化することにより、粒内型 (TG) SCC を起こすようになった場合に、SCC 進展速度が増加するものと考えられ、一方、熱時効後も TGSCC を生じない場合には SCC 進展は増加しないものと考えられた。フェライト相が TGSCC を起こすようになる熱時効条件については、鋼種の影響が示唆された。

キーワード ステンレス鋼溶接金属、高温水中応力腐食割れ (SCC)、SCC 進展速度、熱時効、加圧水型原子炉

Abstract Pressurized water reactor (PWR) primary water is normally controlled at a low corrosion potential by hydrogen injection into the water. But primary water with a high corrosion potential exists outside the pressure boundary, because there are pipelines filled with aerated water. To evaluate the stress corrosion cracking (SCC) behavior in such high corrosion potential conditions in PWR plants, water chemistry should also be considered because the B and Li concentrations in the water depend on its location in the plants. And when the materials have been used at high temperature conditions, influence of thermal-aging on SCC should also be considered. In our research program, the SCC growth behaviors of unaged and aged stainless steel (SS) weld metals were investigated in oxygenated high-temperature water with 2900 ppm B water as an example for the safety injection system line water. In our previous report, the effect of thermal-aging up to 10 kh at 400°C on the SCC growth rate of 316L weld metal was not significant, but the SCC growth rate after aging for 20 kh at 400°C tended to increase compared to that of unaged material, suggesting the effect of long-term thermal-aging. In this report, the effect of long-term thermal-aging on SCC growth of 308L weld metal was investigated, and the effect of steel type was compared with that of 316L weld metal.

As a result, the SCC growth rate of the 308L weld metal did not change significantly after thermal-aging at 400°C for up to 20kh, but rather it showed a decreasing trend. This trend was different from that of 316L weld metal aged at 400°C for 20kh, where the SCC growth rate tended to increase compared to that of the unaged material. It is suggested that the ferrite phase in SS welds under unaged conditions does not cause SCC and rather acts as a factor to inhibit SCC growth. The SCC growth rate was considered to increase when thermal age-hardening of the ferrite phase caused trans-granular (TG) SCC, while SCC growth did not increase when TGSCC did not occur even after thermal-aging. It is suggested that the effect of steel type on the thermal-aging conditions under which the ferrite phase undergoes TGSCC.

Keywords stainless steel welds, stress corrosion cracking (SCC) in high-temperature water, SCC growth rate, thermal-aging, pressurized water reactor (PWR)

1. はじめに

高温水中でのステンレス鋼溶接金属部の (stress corrosion cracking, SCC) 事例として、沸騰水型原子炉 (boiling water reactor, BWR) の再循環配管で、溶接部近傍で強い加工を受けたステンレス鋼母材部で発生した SCC が溶接金属部に達している事例が報告されている⁽¹⁾。その後、ステンレス鋼溶接金属部の SCC 進展挙動に関する研究では、BWR の通常水質 (Normal water chemistry, NWC) のような酸素を含む 288°C の高温純水中での SCC 進展速度データが取得、報告され⁽²⁻⁹⁾、またマサチューセッツ工科大学 (MIT) の研究グループによれば、316L 溶接金属は 400°C5kh の熱時効により SCC 進展速度が増加する傾向が報告される⁽⁵⁻⁸⁾など、熱時効の影響についても検討されている。ステンレス鋼やステンレス鋼溶接金属の熱時効の影響については、材料中に含まれるフェライト相が長期間の使用により熱時効硬化し、靱性等の機械的性質が低下することが知られている。この熱時効による材料特性変化については多くの報告⁽¹⁰⁻¹³⁾があり、靱性、シャルピー衝撃値等の機械的性質に関する経年劣化過程はほぼ明らかになっている。一方で、熱時効後に材料特性が変化したことによる高腐食電位環境下の SCC 挙動や腐食疲労への影響に関して、MIT 以外の研究報告例もある^(3, 14-16)が、熱時効は影響しないか、むしろ SCC 進展速度を減少するとする報告例^(3, 14, 15)もあり、この熱時効の SCC 進展への影響については必ずしも明確ではない。

一方、加圧水型原子炉 (pressurized water reactor, PWR) の 1 次冷却材環境下では、通常、水素脱気により腐食電位が十分に下げられた環境となっており、このような低腐食電位環境下においては、ステンレス鋼溶接金属およびステンレス鋼は優れた耐 SCC 進展性を示し、またその耐 SCC 進展性は 400°C40kh の長時間熱時効後も維持されることが、著者らにより報告されている⁽¹⁶⁾。しかし、PWR の系統においても限定的ではあるものの腐食電位が高くなる可能性がある部位が存在し、初期の PWR プラントではキャノピーシール溶接部での (Inter-granular, IG) SCC 事例

⁽¹⁷⁾や、安全注入系第 1 隔離弁近傍での SCC 事例⁽¹⁸⁾など、酸素が滞留したと考えられる配管などの閉塞部で、高い腐食電位が影響したと思われるステンレス鋼の SCC 事例が報告されている⁽¹⁷⁻²⁰⁾。また、第 1 隔離弁の外側を想定した場合には、大気開放系の水が満たされており、PWR においても酸素を含む高腐食電位を想定する必要がある。第 1 隔離弁の外側は、主配管の温度に比べて十分に低い温度が想定されるが、キャビティフローが発生した場合には、主配管の温度に近い高温に曝されるケースも考えられる。また安全注入系の水質では、1 次冷却材に比べて高濃度のホウ素 (B) を含み、その濃度はプラントや系統によって異なる。したがって、第 1 隔離弁の外側での SCC 挙動評価のためには、この水質と温度の影響について考慮に入れる必要がある。

上記のような状況を背景とし、前々報⁽²¹⁾では、PWR でのステンレス鋼溶接金属部の酸素を含む高温水中の SCC 進展挙動に及ぼす水質と温度の影響について、安全注入系の水質の B 濃度を想定し、2900 ppm B でリチウム (Li) の添加はない水質を選定し、比較的高温側 (290 と 320°C) の SCC 進展挙動を調べ、水質の影響により SCC 進展速度が増加する傾向や、290°C は 320°C に比べて SCC 進展が抑制される傾向を報告した。さらに前報⁽²²⁾では、316L 溶接金属の SCC 進展速度に及ぼす熱時効の影響について、400°C10kh までの熱時効はあまり影響しないが、400°C で 20kh の熱時効した 316L 溶接金属は、未時効材に比べて SCC 進展速度が増加する傾向があり、長時間熱時効の影響が示唆されることを報告した。本報告では、鋼種の異なる 308L 溶接金属の 400°C 20kh までの長時間熱時効材について、SCC 進展に及ぼす熱時効の影響を調べた結果を報告する。また、フェライト相の熱時効挙動評価としてアトムプローブ分析を実施し、熱時効程度と SCC 感受性の関係を評価した結果も報告する。

2. 実験方法

2.1 供試材

表 1 ステンレス鋼溶接金属の化学組成 (カタログ値) (wt.%)

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Fe
NC-36L (316L)	0.024	0.42	1.56	0.025	0.002	19.26	12.11	2.20	Bal.
NC-38L (308L)	0.032	0.35	1.45	0.024	0.002	19.53	9.79	-	Bal.

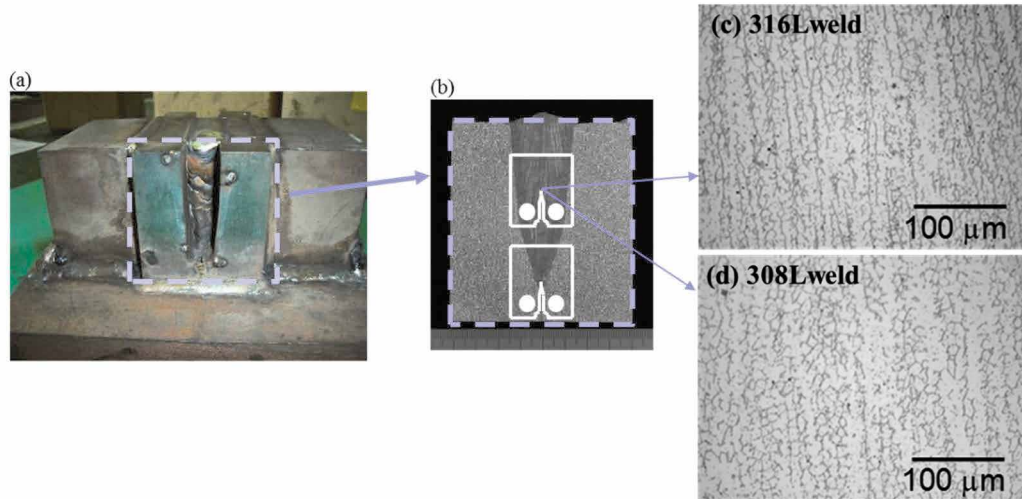


図1 ステンレス鋼溶接金属の(a) 溶接時の外観, (b) 断面マクロと試験片採取位置 (代表例), (c) (d)ミクロ組織

ステンレス鋼溶接金属は、市販の 316L および 308L 組成の溶接棒を用い、それぞれ SUS316 と SUS304 ステンレス鋼に V 開先を施し、初層部をティグ (Tungsten inert gas, TIG)、中間部を被覆アーク溶接 (shielded metal arc welding, SMAW) による多層盛りで製作した。一部、U 開先のものや母材にステンレス鋳鋼を使用したもの、初層部から採取した試験片や、狭開先にて全層 TIG 溶接したものも使用した。表 1 に溶接棒の化学組成の代表例 (カタログ値) を示す。図 1 (a) に溶接完了時の外観を示す。図のように、溶接にあたっては溶接熱歪による変形を避けるため、母材を拘束台に固定した状態で行った。溶接材のマクロ組織を図 1 (b) に示す。SCC 進展領域近傍のミクロ組織の代表例を図 1 (c) と (d) に示す。図 1 (c) 316L 溶接金属、図 1 (d) 308L 溶接金属ともに、オーステナイト相地にデンドライト状のフェライト相が分布する組織を呈し、コンパクトテンション (compact tension, CT) 試験片の亀裂進展方向が、溶接デンドライト方向とほぼ同一となるように採取した。中間層のフェライト含有量は、最大で 15% 程度であった。熱時効温度は、温度加速を意図し 400°C とし、大気中電気炉に

て最長 20kh まで熱時効処理後、同様に CT 試験片を採取した。

2.2 SCC 進展試験と試験後の評価

SCC 進展試験は、2900 ppm B を添加した水を基本水質とし、酸素を (8 ppm DO) 含む溶存酸素条件で実施した (以降 2900B(DO) 水質と記す)。なお、Li の添加はない。試験温度は 320°C とした。全ての荷重条件は一定荷重とし、応力拡大係数の目標値は $K=30\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ とした。試験時間は約 500h を目安として実施した。

SCC 進展試験終了後、図 2 に示した模式図のように、皮膜観察用に CT 底面を厚さ 1.6 mm、SCC 断面観察用に CT 側面を 3 mm 厚さで切断した。破面観察用の残部試験片は大気中疲労試験機で開放し、デジタルマイクロスコープおよび走査型電子顕微鏡 (scanning electron microscopy, SEM) で観察し、破面形態と SCC 進展深さを評価した。SCC 深さは、板厚方向に 5~10 点計測しその平均値とした。SCC 進展速度 $CGR(\text{mm}/\text{sec})$ は、SCC 進展深さ $a(\text{mm})$ を試験時間 $t(\text{sec})$ で除して求めた。SCC 亀裂断面は、3 mm 厚さでの断面をバフ (コロイダルシリカ仕上げ) 研磨後、SEM 観察や電子線後方散乱回折 (electron back scattering diffraction, EBSD) 測定により、SCC 進展経路を評価した。一部、破面開放前の試験片については、この 3 mm 断面の SCC 深さも SCC 進展速度の評価に用いた。酸化皮膜観察は、表面あるいは (Focused ion beam, FIB/SEM 加工装置) による断面加工後、SEM 観察により、その性状確認を実施した。

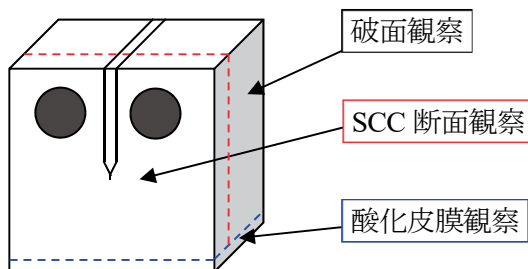


図2 CT 試験片の分析用切断模式図

2.3 熱時効材の微細組織評価

熱時効による微細組織の評価は、316L と 308L 溶接金属の熱時効 (400°C20kh) 材を対象として、アトムプローブ (Atom probe tomography, APT) 分析を行った。APT 測定には、CAMECA 社製の局所電極型 3 次元アトムプローブ (LEAP4000XHR) を用いた。測定は、レーザーパルスモードで行った。標準の測定条件は、試料温度 35K とした。収集したデータは、専用ソフトウェア上で元素の種類を決定し、Fe, Cr, Ni, Si, Mn, Mo, P, C の 3 次元像形成処理 (測定したデータからアトムマップを再構築するコンピュータ処理) を行った。なお、3 次元像形成処理においては、アトムマップの z 方向長さを最適化するために、電解蒸発場 (Evaporation Field) = 30.0V/nm とアトムマップの伸縮係数 (Image Compression Factor) = 1.65 を用いた。スピノーダル分解の程度を定量的に調べるために、第

一近接分布解析法⁽²³⁾を用いて Cr 濃度の分布解析を実施した。また、解析において Ni, Si, Mn のクラスターは除外した領域で実施した。第一近接分布解析法では、Cr について第一近接間距離計算して頻度分布を求め、ランダム配置を仮定した分布と差をとった。第一近接分布解析法ではこの差の積分値で INN (1st nearest neighbor) パラメータの値が定義される。スピノーダル分解が進行すると、頻度分布とランダム分布の差が大きくなり、INN パラメータも大きくなるので、これをスピノーダル分解の指標とした。

3. 実験結果

3.1 SCC進展速度に及ぼす鋼種と熱時効の影響

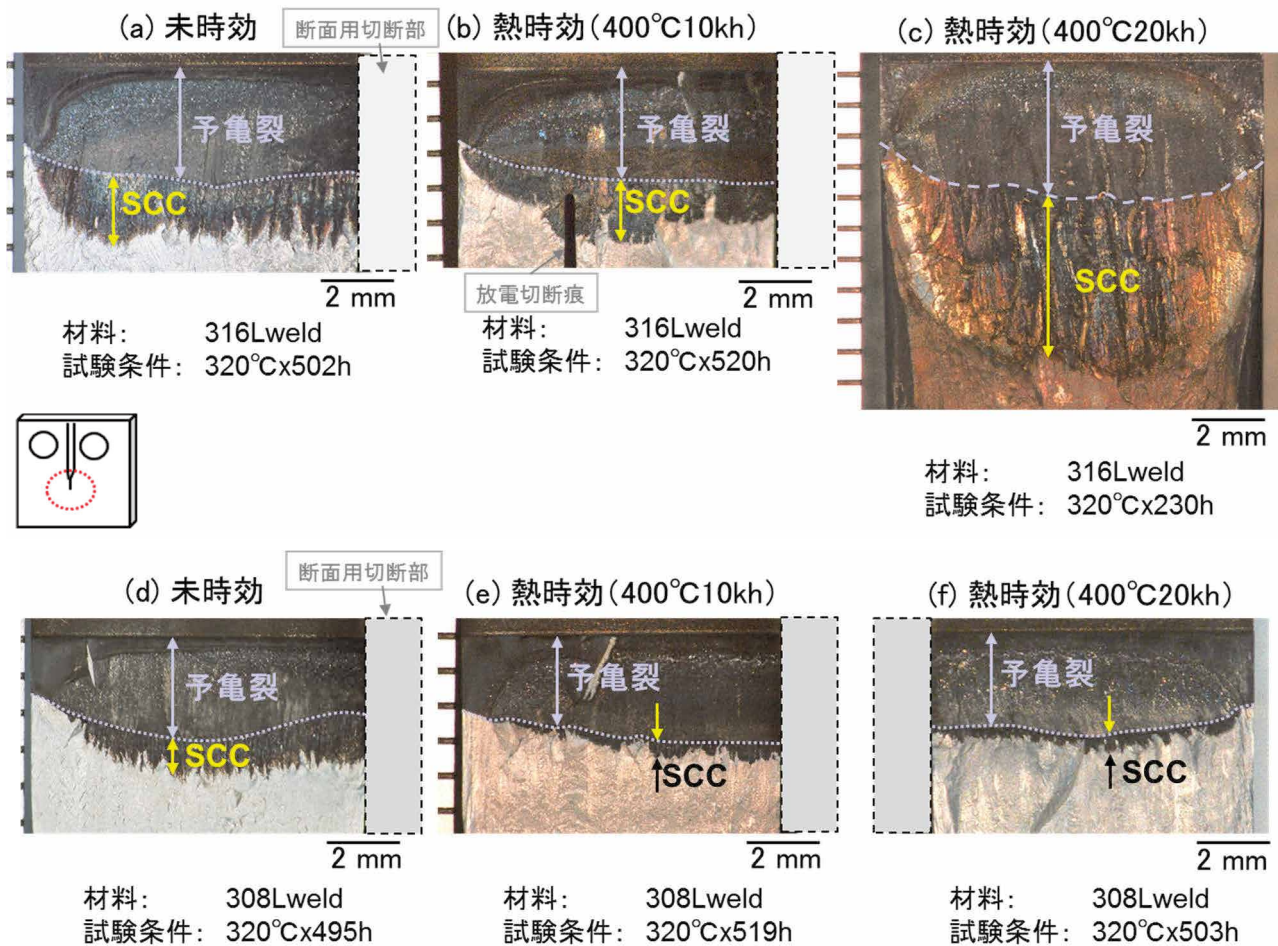


図3 ステンレス鋼溶接金属の SCC 進展試験後の破面 (鋼種と熱時効の比較)

316L: (a) 未時効, (b) 熱時効 (400°C10kh), (c) 熱時効 (400°C20kh)

308L: (d) 未時効, (e) 熱時効 (400°C10kh), (f) 熱時効 (400°C20kh)

SCC 試験条件: 320°C, 2900B(DO), K=30MPa√m

図3に320°CのSCC進展試験後の破面観察結果を、銅種、熱時効時間毎に示した。308L溶接金属の熱時効(400°C20kh)材以外は、前報の再掲である。図3上段(a),(b),(c)は316L溶接金属材で、熱時効条件(a)未時効、(b)熱時効(400°C10kh)材、(c)熱時効(400°C20kh)材と比較すると、未時効と400°C10khまでの熱時効でSCC深さに大きな差は見られないが、400°C20khでは、試験時間230hで破断し、より深いSCC進展が観察された。同様に図3下段(d),(e)は308L溶接金属材で、熱時効条件(d)未時効、(e)熱時効(400°C10kh)材、(f)熱時効(400°C20kh)材と比較すると、熱時効による増加は観察されず、むしろ熱時効が長くなるにつれて次第に浅くなる傾向であった。

316L溶接金属未時効材のSEMによるSCC破面形態の代表例を図4(a)に示した。図に示したように破面形態はデ

ンドライト境界型(inter-dendritic, ID)SCCと(trans-granular, TG)SCC破面を呈し、拡大観察結果からは、オーステナイト(γ)相の γ -TGSCC破面が観察されるとともに、フェライト相(δ)については延性的な特徴(図(a))が観察された。316L溶接金属熱時効(400°C20kh)材のSCC破面形態の代表例を図4(b)に示す。この熱時効材では、フェライト相でも δ -TGSCC破面が観察され、長時間の熱時効により破壊モードが変化したことが示唆された。

SCC進展速度を定量的に比較するために、SCC深さから求めたSCC進展速度を図5に示した。比較のため、既報告の320°Cで酸素を含むPWR標準(500 ppm B + 2 ppm Li + 8 ppm DO)水質(以降、標準(DO)水質と記す。)での結果⁽¹⁶⁾とKimらのBWRのNWCでの結果⁽⁷⁾を併せて示した。また、水素を含むPWR(500 ppm B + 2 ppm Li + 30 cc

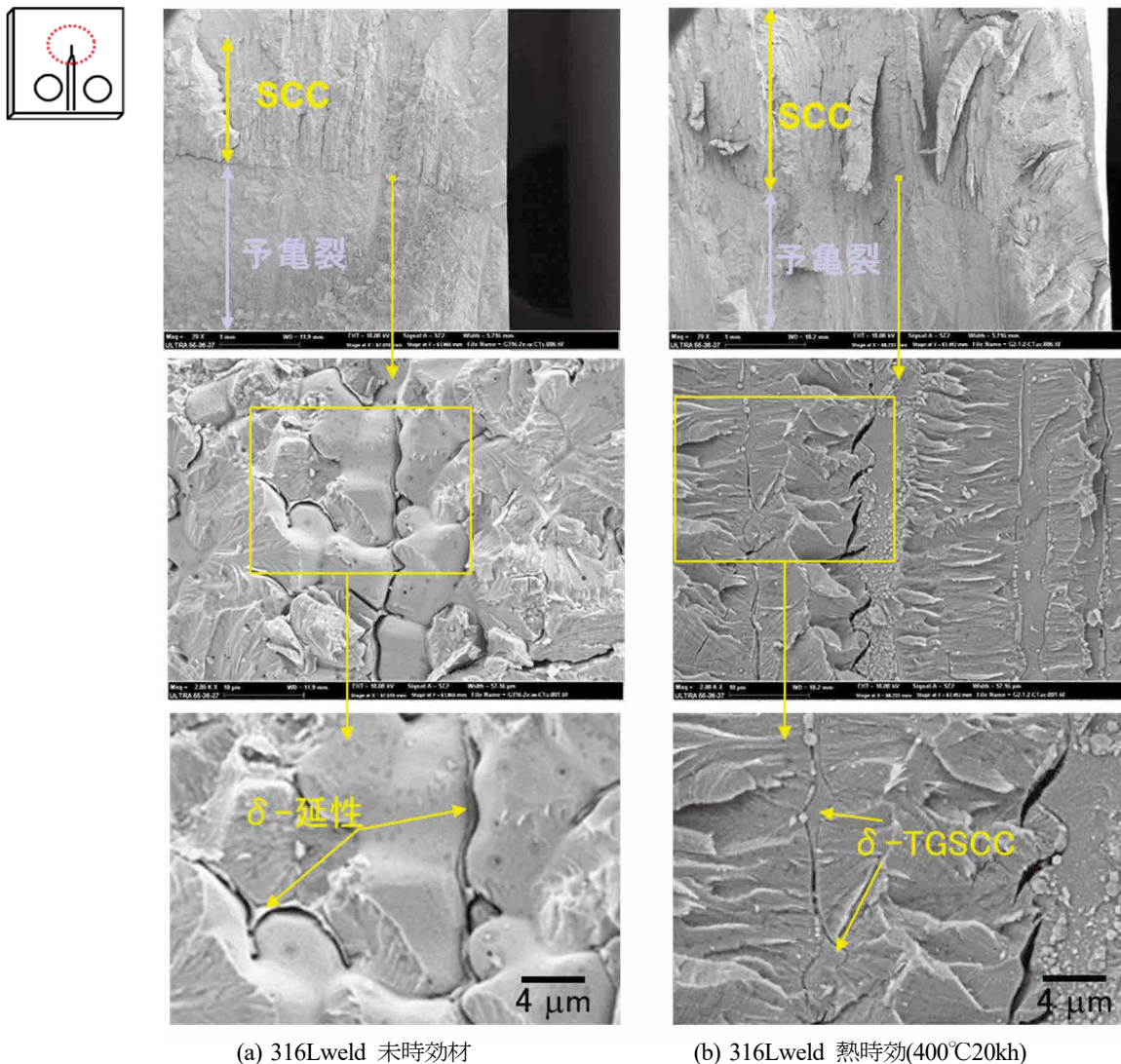


図4 SCC進展破面の代表例
試験条件は図3の(a)と(c)に対応

DH) (以降, PWR 標準水質と記す.) の結果⁽¹⁶⁾も参考に示した. 図から 316L 溶接金属の 2900B(DO)水質中での SCC 進展速度は, 400°C10kh までの熱時効では, あまり影響がないが, 400°C20kh の熱時効材では SCC 進展が増加する傾向が認められた. 308L 溶接金属の 2900B(DO)水質中での SCC 進展速度は, 400°C20kh までの熱時効で未時効に比べてむしろ SCC 進展が減少する傾向であり, フェライト含有量や鋼種の影響など熱時効以外の影響が示唆された. 比較のため示した標準(DO)水質での 316L/308L 溶接金属では, 両者ともに 400°C10kh までの熱時効は, SCC 進展速度にあまり影響しない結果であった. Kim らの BWR の NWC の SCC 進展速度では, 400°Cで 5kh の熱時効で SCC 進展が増加するとの見解が報告されている⁽⁷⁾が, 図に示したように増加量は数倍程度であった. 図中緑で示した水素を含む PWR 標準水質の結果でも, 316L/308L 溶接金属は, 未時効および 400°C10kh 熱時効材の両者で SCC 進展が観察されず, 400°C10kh までの熱時効は, 低腐食電位の PWR 水質においても SCC 進展に影響しないことを報告済である⁽¹⁶⁾. 一連の結果から 400°C10kh までの熱時効による SCC 進展への影響は, 鋼種および環境条件にかかわらず限定的と考えられた. 一方で, 316L 溶接金属の熱時効 (400°C20kh) 材の場合は, 未時効材に比べて SCC 進展速度の増加傾向が確認され, 破面形態においても δ -TGSCC が確認されるなど熱時効の影響が確認された. ただし, 308L 溶接金属の熱時効 (400°C20kh) 材では, 熱時効による SCC 進展速度の増加は確認されず, 熱時効の影響の観点で, 308L と 316L の鋼種差が確認された. この熱時効と鋼種の影響については, 3.2 項の熱時効評価結果を含めて, 考察の項で議論する.

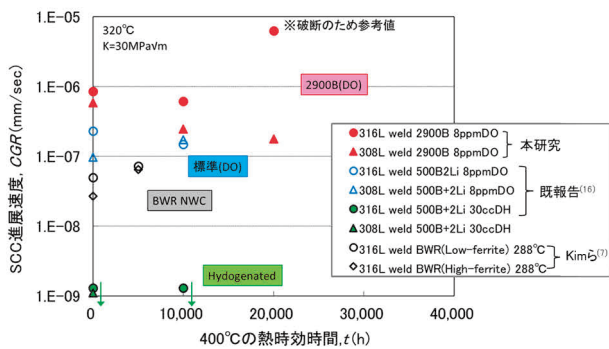
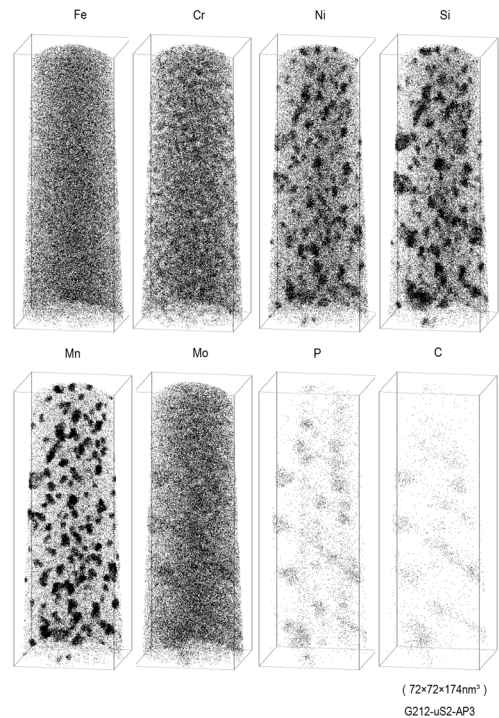


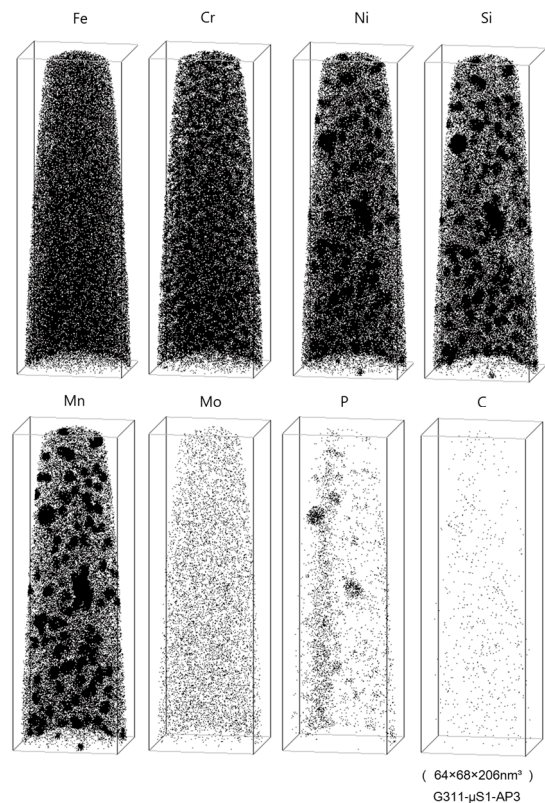
図5 SCC 進展速度の熱時効時間依存性

3.2 熱時効評価

図6に 316L(a)と 308L(b)溶接金属熱時効(400°C20kh)



(a) 316L 熱時効 (400°C20kh) 材



(b) 308L 熱時効 (400°C20kh) 材

図6 フェライト相のアトムマップ (代表例)

材のアトムマップの代表例を示した。両者ともにCrのマップからはスピノーダル分解に起因する濃度変調が確認され、またNi, Si, Mnを主体としたG相と思われるクラスタの生成も両者ともに確認された。この熱時効の進行度を定量評価するために、1NNパラメータの評価を実施し、図7に示した。比較のため、316系ステンレス鋼であるSCS14A (F8, 8%フェライト)の数值も同時にプロットした。SCS14Aの1NNパラメータは、400°C10kh熱時効材では0.3程度で、このSCS14Aの熱時効条件はスピノーダル分解が反応の終盤まで進行し、フェライト相の硬さもHV(0.25)=600程度に到達した進行度である^(24,25)。したがって、308L/316L溶接金属の400°C20khの1NNパラメータは、それぞれ約0.3と0.25であり、両者ともにスピノーダル分解は反応の終盤に近い進行度と考えられる。

表2に、316L(a)と308L(b)溶接金属熱時効(400°C20kh)材のクラスタ解析結果を示した。クラスタの数密度は、308Lの方がわずかに少ない傾向であった。316系のSCS14Aの熱時効材を用いた酸素を含む高温水中のSCC進展に及ぼす熱時効評価では、400°C40khの熱時効でSCC進展が増加を確認している^(24,25)ので、本研究のSCC進展速度を含めて、未時効材に対する増加の有無についても表に記載した。

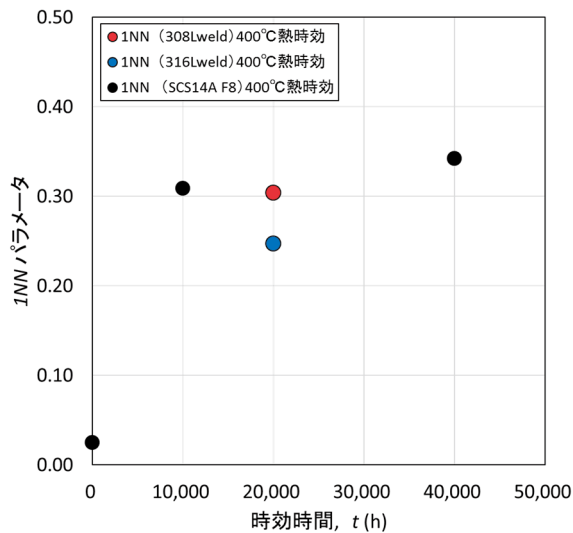


図7 1NNパラメータの熱時効依存性

表2 フェライト相のクラスタ解析結果

鋼種	熱時効条件	クラスタ直径(nm)	クラスタ数密度	CGRの変化
308L溶接金属 ^{※1}	400°C20kh	7.1	1.8E+23	増加なし
316L溶接金属 ^{※2}	400°C20kh	5.6	3.6E+23	増加あり
SCS14A (F8) ^{※1}	400°C10kh	6.6	4.4E+23	—
	400°C40kh	7.6	6.8E+23	増加あり ⁽¹⁶⁾

※1: 2測定の平均値、※2: 1測定の結果

4 考察

4.1 SCC進展に及ぼす熱時効の影響

図5に示したように、ステンレス鋼溶接金属のSCC進展速度は、316L/308L溶接金属ともに400°C10khまでの熱時効材では、明確な増加はなかった。316L溶接金属の熱時効(400°C20kh)材でのみSCC進展が増加する傾向が確認され、鋼種により熱時効の影響が異なる可能性が示唆された。そこで両者のSCC進展速度について、亀裂進展経路の観点で考察する。

前報までの亀裂断面観察でも示した通り316L溶接金属未時効材の主要な亀裂進展経路は、オーステナイト相のTGSCCとフェライト相/オーステナイト相の相境界であり、フェライト相のTGSCCは観察されなかった。図8に308L溶接金属熱時効(400°C20kh)材の亀裂断面観察結果を示した。亀裂断面の酸化は、オーステナイト相の粒内で優先的に生じ、図中矢印で示したフェライト相は、あまり酸化されず、主要な亀裂進展経路は、オーステナイト相のTGSCCとフェライト相/オーステナイト相の相境界であった。この熱時効条件でもフェライト相のTGSCCはほぼ観察されず、そのためSCC進展速度が増加しなかったものと思われる。なお、316L溶接金属の未時効材については、本報告で新たに詳細破面観察を実施したところ図4(a)に示したように、フェライト相は延性的な破面を呈しており、ステンレス鋼溶接金属中のフェライト相は、本環境中において

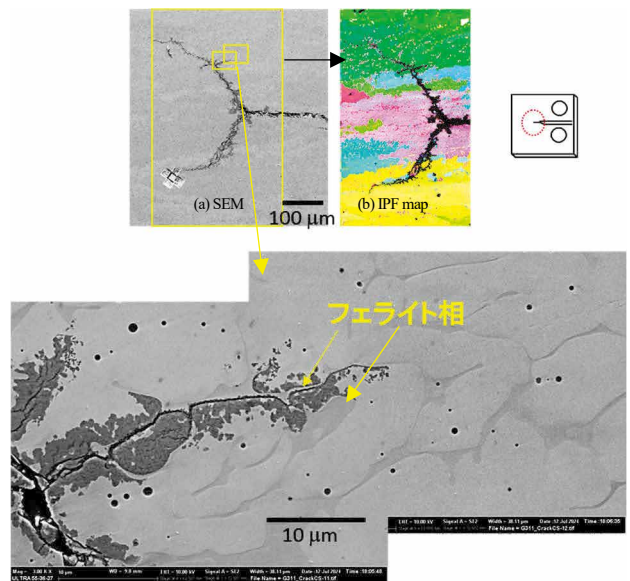


図8 SCC進展試験後の亀裂断面観察結果
308L溶接金属熱時効(400°C20kh)材
試験条件は図3の(f)に対応

SCC進展の抑制因子として働くものと考えられた。このようなフェライト相がSCC進展抑制因子として働く傾向は、我々の研究報告である標準(DO)水質中でステンレス鋼溶接金属およびステンレス鋳鋼での亀裂進展経路の報告例⁽⁶⁾とも類似であった。また、BWRのNWC水質中においても、阿部らは316Lステンレス鋼溶接金属中のフェライト相がSCC進展に対して抑制的に働くとして報告⁽³⁾しており、そのような解釈はWangらの308L溶接金属のSCC挙動評価結果でも報告^(14,15)されており、酸素を含む高温水中のSCC挙動として共通しているものと考えられる。一方で、図4(b)に示したように、316L溶接金属熱時効(400°C20kh)材のフェライト相はTGSCCを呈しており、この熱時効条件ではフェライト相のSCC進展抑制効果は消失し、そのためSCC進展速度も未時効材に比べて増加したのと考えられる。

4.2 フェライト相が酸素を含む高温水中でTGSCCを生じる熱時効条件

4.1項では、フェライト相が熱時効によりTGSCCを生じることになることが、SCC進展速度が未時効材に比べて増加する条件であるものと考えた。ここでは、フェライト相がTGSCCを生じることになる熱時効条件について、本研究の熱時効評価結果と過去の研究例を含めて考察する。

標準(DO)水質中での316系のステンレス鋳鋼(SCS14A)熱時効材のSCC進展経路の観察結果では、400°C30khの長時間熱時効材で明瞭なフェライト相のTGSCCを確認している⁽²⁴⁾。従って、ステンレス鋼溶接金属のフェライト相においても長時間熱時効後に顕著に硬化した場合には、フェライト相がTGSCCを生じることになる可能性があるものと考えられる。ただし、本報告の316L/308Lステンレス鋼溶接金属の熱時効(400°C10kh)材では、SCC進展速度が未時効材に比べて増加していないこと、SCC進展経路に明確なフェライト相のTGSCCがないことから、この熱時効条件での硬化では、フェライト相のTGSCCはあまり生じず、SCC進展への寄与は、むしろ抑制的であったものと思われる。

SCS14Aステンレス鋳鋼の熱時効硬化の評価結果では、400°C10khの熱時効では、そのフェライト相中のスピノーダル分解は状態図上で想定される反応終盤にまで進行し、その硬さはHV(0.25)=600に到達する。またそれ以降の長時間熱時効条件においては、G相の析出に伴い、さらに硬化する^(24,25)。図7のINNパラメータの評価から、316L/308L溶接金属熱時効(400°C20kh)材においても、フェライト相中

のスピノーダル分解は、状態図上で想定される反応終盤にまで進行したことが示唆された。しかし、この熱時効条件において、316L溶接金属熱時効(400°C20kh)材では、SCC進展速度が増加したが、308L溶接金属熱時効(400°C20kh)材では、未時効材に比べてSCC進展の増加は見られず、フェライト相のTGSCCも観察されなかった。以上の結果から、フェライト相が酸素を含む高温水中でTGSCCを生じることになる熱時効条件は、スピノーダル分解による硬化のみでは生じない場合があることが示唆された。さらに長時間の熱時効後には、G相の析出量が増加し、それによりさらに硬化することよりフェライト相のTGSCC生じる可能性があるが、その熱時効条件は少なくとも400°C20kh以上の長時間条件と考えられる。なお、これまで示してきた400°Cの熱時効条件は加速熱時効条件であり、実機温度条件でのSCC挙動予測が必要である。仮に熱時効によるシャルピー衝撃値の活性化エネルギーとして報告されている100kJ/molを用いると、400°Cで1~4万時間の熱時効は実機ホットレグ使用温度近傍の320°Cの熱時効で約13~51年に相当する(稼働率80%の場合約16年~63年)。ただし、ここで用いた活性化エネルギー100kJ/molは、シャルピー衝撃値の変化から経験的に求められた数値⁽¹⁰⁾であり、様々な材料条件によって65~250 kJ/molまで幅のある値を持つことも指摘され⁽²⁶⁾、またG相の析出量や熱時効後の硬化量は、鋼種の影響等により変わる可能性が指摘されている⁽²⁷⁾。そのため、308L溶接金属の場合、あるいは304系のステンレス鋳鋼であるSCS13Aステンレス鋳鋼では、400°C20kh以上の更なる長時間熱時効後もSCC進展が増加しない可能性も想定される。いずれにせよ、SCC進展に及ぼす熱時効の影響評価の際には、亀裂進展経路評価や破面解析により、フェライト相のTGSCCの有無や高温水中の腐食挙動を直接確認することが望ましい。

4.3 その他のSCC進展影響因子

本報告の溶接金属は、比較的希釈の影響の少ない位置で、且つデンドライト方向に沿うような試験片採取をしている。しかし、ステンレス鋼溶接金属のSCC進展挙動を網羅的に考慮するためには、その他の影響因子についても考慮に入れることが望ましい。例えば、Abeらは凝固モードが異なる316L系溶接材のフェライト相では、SCC進展の熱時効後の挙動がむしろ抑制する傾向にあることを報告する⁽⁹⁾とともに、熱時効による硬化挙動にも差が出ると指摘している⁽²⁸⁾。これは、SCC進展に対して抑制要因として働くフェライト相の量やそのCr濃度などの化学組成の違い

なども、SCC進展挙動に影響する可能性が考えられる。凝固モードが腐食特性に与える影響については、井上らは凝固モードにより相境界の炭化物生成の有無などが変わるとともに腐食挙動も変わる可能性を指摘している⁽²⁹⁾。またCuiら⁽³⁰⁾によれば、309Lステンレス鋼溶接金属では相境界の炭化物がSCC進展の促進に影響するとの報告もあることから、熱時効条件だけでなく、鋼種、凝固モードや希釈の影響などその他の影響因子についても、今後明確化されることが望ましい。

5 まとめ

ステンレス鋼溶接金属 (316L, 308L) の酸素を含む高温水中での SCC 進展挙動に及ぼす熱時効の影響を、400°C20kh までの長時間熱時効材を用い、320°Cの2900B(DO)水質条件で調べた。また、長時間熱時効材のフェライト相の微細組織をアトムプローブで定量評価し、以下の知見を得た。

- (1) 316L/308L 溶接金属の 400°C10kh までの熱時効は SCC 進展速度の増加にあまり影響しなかった。一方、316L 溶接金属の 400°Cで 20kh 熱時効材では未時効材に比べて SCC 進展速度が増加する傾向が確認され、2900B(DO)水質中で長時間熱時効が SCC 進展に影響する可能性が示唆された。
- (2) 一方で、308L 溶接金属熱時効 (400°C20kh) 材の SCC 進展速度は、未時効材に比べて同程度か、むしろ減少する傾向が確認され、316L 溶接金属の熱時効 (400°C20kh) 材の SCC 挙動と異なる傾向が確認された。
- (3) 未時効材から 400°C10kh 熱時効までの熱時効条件では、熱時効により硬化したフェライト相も TGSCC を十分には生ぜず、2900B(DO)水質中で SCC 進展の抑制因子として働くため SCC 進展速度の増加に寄与しないものと考えられた。一方、一部の長時間熱時効 (316L 溶接金属の熱時効 (400°C20kh)) 材では、フェライト相がより硬化し、フェライト相においても TGSCC が生じるようになったため、SCC 進展速度が増加したものと考えられた。
- (4) 316L/308L 溶接金属の熱時効 (400°C20kh) 材のフェライト相の微細組織を定量評価し比較した結果、スピノーダル分解は両者ともに反応終盤であり差が無かった。G 相の数密度は 308L でやや少ない傾向であったが、これらの差が SCC 進展にどの程度影響す

るかは明瞭ではなかった。今後このフェライト相においても TGSCC が生じる熱時効条件をより明確にすることが、高経年化した材料の高信頼性確保のために重要である。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、腐食試験等の実施や各種の試験準備にあたっては、(株)原子力安全システム研究所高経年化研究グループ 村上公治氏、黒崎登氏、また種々のデータ整理においては、同グループ船野みゆき氏の多大な協力があった。この場を借りて謝意を表します。

引用文献

- (1) 経済産業省 原子力安全・保安院, 「炉心シユラウドおよび原子炉再循環系配管の健全性評価について—検討結果の整理—」, 経済産業省白書・報告書, (2004) .
- (2) 石橋良, 加藤隆彦, 国谷治郎, 藤森治男, 橋内裕寿, 鳥丸忠彦, 児玉光弘, 低炭素ステンレス鋼溶接金属での応力腐食割れに及ぼす経年変化の影響, 第 52 回材料と環境討論会講演集, (2005), B-208
- (3) 阿部博志, 清水圭太, 渡辺豊, 凝固モードの異なる 316L 鋼溶接部の時効組織評価と高温水中き裂進展特性, 第 53 回材料と環境討論会講演集,, (2006), D-204
- (4) K. Kumagai, S. Suzuki and K. Asano, “DETAILED EXAMINATIONS OF PLR WELD JOINTS FOR THE EVALUATION OF REASONABLE SCC GROWTH RATE”, Fontevraud 6, (2006). 2a-084
- (5) J. R. Hixon, J. H. Kim, R. G. Ballinger, “EFFECT OF THERMAL AGING ON SCC AND MECHANICAL PROPERTIES OF STAINLESS STEEL WELD METALS”, 13th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems, Whistler, British Columbia, August 19 - 23, (2007).
- (6) J. H. Kim, R. G. Ballinger, P. W. Stahle, “SCC Crack Growth in 316L Weld Metals in BWR Environments”, Corrosion/2008, Paper No.08600.
- (7) J. H. Kim, R. G. Ballinger, “Stress Corrosion Cracking Crack Growth Behavior of Type 316L Stainless Steel

- Weld Metals in Boiling Water Reactor Environments”, *CORROSION*, Vol.64, No.8, (2008).
- (8) T. Lucas, R.G. Ballinger H. Hanninen and T. Saukkonen, “Effect of Thermal Aging on SCC, Material Properties and Fracture Toughness of Stainless Steel Weld Metals”, 15th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems—Water Reactors, Colorado Springs, Colorado, August 7-11, 2011, p.883, TMS (2011).
- (9) Y. Maruno, J. Kaneda, R. Obata, M. Koshiishi, M. Ando and K. Nakata, “Influence of Microstructure on Crack Propagation Paths of L-grade Stainless Steel Weld Metals in High Temperature Water”, *Proceedings of JSCE Materials and Environments*, (2009) A-201
- (10) A.Trautwein and W.Gysel, “Stainless Steel Castings, ASTM STP 756, pp.165-189 (1982).
- (11) O.K.Chopra, “Estimation of mechanical properties of cast austenitic stainless steels during thermal aging in LWR systems”, *SMiRT 13*, pp.349-354(1995).
- (12) T.Tanaka, S.Kawaguchi, N.Sakamoto and K.Koyama, “Thermal Aging of Cast Duplex Stainless Steels”, *ASME, PVP-Vol.318*,pp.141-146 (1995).
- (13) L.Mraz, F.Matsuda, Y.Kikuchi, N.Naruo and S.Kawaguchi, “Temper embrittlement of cast duplex stainless steels after long-term aging”, *Trans. JWRI*, Vol.23, No.2, pp.213-222 (1994).
- (14) Jiamei Wang, Tianyu Zhu, Yaolei Han, Jinna Mei, Fei Xue, Kai Chen, Donghai Du, Peter L. Andresen, Lefu Zhang, Miaomiao Zhang, “Environment assisted cracking of 308L weld metal in high temperature water”, *Journal of Nuclear Materials*, Volume 557, August 2021, Article Number 153275
- (15) Jiamei Wang, Yule Wu, Tianyu Zhu, Kai Chen, Jinna Mei, Fei Xue, Haitao Sun, Wujiang Ma, Yuanhua Wang, Peter L. Andresen, Lefu Zhang, “Effect of thermal aging on the environmental assisted cracking behavior of 308L weld metal in high temperature water”, *Corrosion Science*, Volume 211, December 2022, Article Number 110902
- (16) T. Yamada, T. Terachi, T. Miyamoto and K. Arioka, “Influence of long-term thermal aging on SCC Behavior of stainless steel weld metals and cast stainless steels”, *Proc. of ICAPP 2017*, Fukui and Kyoto, Japan, (2017).
- (17) W.J. Singley, and I.H. Welinsky, “Stress corrosion of stainless steel and boiler water treatment at Shippingport Atomic Power Station,” *Proceedings of the American Power Conference*, XXI, p.748 (1959).
- (18) Ph. Berge, F. de Keroulas, J.M. Gras, D. Noel and M. da Cunha Belo, “Corrosion and Cracking of Stainless Steels and Cobalt Alloys in Primary Circuit Piping of Light Water Reactors”, 4th International Conference on Environment Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, Jekyll Island, USA (1989).
- (19) G. O. Ilevbare, F. Cattant and N. K. Peat, “SCC of Stainless Steels under PWR Service Conditions”, *Fontevraud 7*, A115 T03, (2010).
- (20) Francois Cattant, *HANDBOOK DESTRUCTIVE ASSAYS*, EDF and MAI (2014).
- (21) 山田卓陽, 寺地巧, 岡本マキエ, 有岡孝司, “ステンレス鋼溶接金属/鋳鋼の酸素添加高温水中の SCC 進展挙動-水質と温度の影響”, *INSS JOURNAL Vol.26*, pp.136-143, (2019).
- (22) 山田卓陽, 大厩徹, 國谷耕平, 有岡孝司, “ステンレス鋼溶接金属の酸素を含む高温水中の SCC 進展挙動-熱時効, 温度,水質の影響”, *INSS JOURNAL Vol.29*, pp.139-148, (2022).
- (23) M. Kato, “Hardening by spinodally modulated structure in b.c.c. alloys”, *Acta Met.*, 29 (1981) 79.
- (24) T. Yamada, S. Okano, H. Kuwano, “Mechanical property and microstructural change by thermal aging of SCS14A cast duplex stainless steel”, *Journal of Nuclear Materials*, 350, pp. 47-55. (2006).
- (25) T. Yamada, T. Terachi, M. Okamoto, “Influence of long-term thermal aging on SCC behavior of stainless steel weld metals and cast austenitic stainless steels in high temperature water”, *FONTEVRAUD 9*, (2018).
- (26) NUREG/CR-4513, ANL-93/22 Rev.1, “Estimation of Fracture Toughness of Cast Stainless Steels during Thermal Aging in LWR Systems”
- (27) R. Badyka, G. Monnet, S. Sallet, C. Domain, C. Pareige, “Quantification of hardening contribution of G-Phase precipitation an spinodal decomposition in aged duplex stainless steel: APT analysis and micro-hardness measurements”, *Journal of Nuclear Materials* 514 (2019) 266-275
- (28) H. Abe, Y. Watanabe, “Role of d-ferrite in stress corrosion cracking retardation near fusion boundary of 316NG welds”, *METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS A VOLUME 39A*, JUNE 2008

- (29) 井上裕滋, “溶接金属の腐食挙動と組織形成”, 生産技術, 第 69 卷, 第 4 号, (2017).
- (30) Tongming Cui, Xinhe Xu, Deng Pan, Zhanpeng Lu, Jiarong Ma, Shuangliang Yang, Hui Zheng, Zhimin Zhong, Tetsuo Shoji, “Correlating oxidation resistance to stress corrosion cracking of 309L and 308L stainless steel claddings in simulated PWR primary water”, Journal of Nuclear Materials 561 (2022) 153509