

ニッケル基 600 合金用被覆アーク溶接金属の高温高圧純水中の 応力腐食割れ感受性に及ぼす Cr 濃度の影響

Effect of Chromium Content on Stress Corrosion Cracking of Shielded Metal Arc Weld Metal
for 600 Type Alloy in High Temperature Pressurized Pure Water

(財) 発電設備技術検査協会	西川 聡	Satoru NISHIKAWA	Member
(財) 発電設備技術検査協会	大北 茂	Shigeru Okita	Member
(財) 発電設備技術検査協会	山口 篤憲	Atsunori YAMAGUCHI	Member
大阪大学接合科学研究所	池内 建二	Kenji IKEUCHI	

When their Cr contents were increased to the same level as those of the alloy 82(18-22mass%Cr), the weld metals of alloy 182(13-17mass%Cr) sustained only slight SCCs in the as-welded state, and no crack was detected after the post weld heat treatment (SR+LTA) of stress relief annealing at 893 K followed by aging at 673 K. These results suggest that the higher Cr content of the alloy 82 is responsible for its higher resistance to SCC than that of the alloy 182. The carbide, $\text{Ni}_{16}(\text{Mn}, \text{Cr})_6\text{Si}_7$ (G phase) was precipitated at the grain boundary in the alloy 182 containing 18.5mass% Cr when the SR+LTA treatment was applied. TEM-EDS analyses suggested that the G phase was enriched in P, and so could decrease the P content in the grain boundary region. Probably, the decreased P content at the grain boundary due to the precipitation of G phase contributed to the enhancement of the SCC resistance of the Cr-added alloy 182 by the SR+LTA treatment.

Keywords: Stress corrosion cracking, Alloy 600 weld metal, Cr content, G phase, Phosphorus, SR+LTA

1. 緒言

近年、沸騰水型原子炉(BWR)の炉内構造物の一部に用いられているニッケル基 600 合金溶接金属に、応力腐食割れ (SCC) が定期検査で検出されている¹⁾。BWR に用いられる 600 合金溶接金属は、主として被覆アーク溶接金属である 182 合金と、ティグやサブマージアーク溶接金属等の 82 合金がある。しかし、これまでに国内の BWR で SCC が検出されているのは 182 合金であり、82 合金では SCC の発生は報告されていない。また、過去の研究においても 82 合金は 182 合金より SCC の発生寿命が長いことが報告²⁻⁴⁾されているため、最近の BWR プラントの炉内構造物では SCC の発生を防止する目的で、182 合金に替わり 82 合金が多く用いられる傾向にある。SCC は「材料」、「環境」、「応力」の三要因が重なったときに生じることが知られている。BWR 炉水環境下の 600 合金溶接金属では、材料要因の一つとして Cr 炭化物の粒界析出に伴う Cr 欠乏層の形成が挙げられている³⁾⁻⁵⁾。182 合金と 82 合金では溶接方法以外に規格成分範囲も異なり、JIS 規格の Cr 濃度

範囲は、182 合金 (JIS Z3224 DNiCrFe-3) で 13-17mass% の濃度範囲であるのに対し、82 合金 (JIS Z3334 YNiCr-3) では 18-22mass%であり、82 合金の方が 182 合金より Cr 濃度が高く規定されている。また、Nb 濃度においても、182 合金では 1-2.5mass%であるのに対し、82 合金では 2-3mass%と JIS で規定されており、溶接金属では 82 合金の方が 182 合金より Nb 濃度が高い場合が多い。Saito ら³⁾は、82 合金における柱状晶粒界の Cr 濃度は、182 合金と比較して高いことを示している。しかし、この原因が 82 合金の Cr 濃度が高いことによるものか、または Nb 濃度の上昇により Cr 炭化物の粒界析出に伴う Cr 欠乏層の形成が抑制されたためか、どちらが有効かは明らかにされていない。

そこで本研究では、溶接金属の Cr 濃度に着目し、Cr 濃度が 82 合金相当の 182 合金を作製して BWR 環境を模擬した高温高圧純水中において、Cr 濃度と SCC 感受性との関係を調査した。そして、その原因について主に金属組織学的な観点から検討を加えた。

2. 実験方法

2.1 評価試験体の作製

溶接金属の化学組成を供試母材とともに Table 1 に示す。標準材、および Cr 濃度が 82 合金の規格範囲の

連絡先:西川 聡、〒230-0044 神奈川県横浜市弁天町 14-1、
溶接・非破壊検査技術センター、電話: 045-511-1376、
e-mail:nishikawa-satoru@japeic.or.jp

下限側である高 Cr 材 1 と上限側の高 Cr 材 2 の 600 合金被覆アーク溶接試験体を製作した。製作した溶接継手の外観写真を Fig. 1 に示す。開先加工した 600 合金板に多重熱サイクルの影響を避けるため、1 パスで溶接を行った。溶接条件は溶接棒をプラス極として、直流で電流 130 A、電圧 25 V、溶接速度 1 mm/s とした。溶接試験体に 893 K で 72 ks 保持の熱処理 (SR) と 673 K で 720 ks 保持の低温熱時効 (LTA) を行った。前者の 893 K の SR は、原子炉圧力容器の製造時の応力除去焼鈍中にニッケル基合金溶接金属が受ける熱履歴を模擬したもので、後者の 673 K で実施した LTA^{6), 7)} は、実機運転温度下で受ける熱履歴の加速条件である。

Table 1 Chemical compositions of the weld metals and the base metal used (mass%).

Materials	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Fe	Nb	Ti	N(ppm)	O(ppm)
Standard	0.069	0.48	5.39	0.012	0.005	69.33	14.80	6.59	1.24	0.62	120	228
High Cr 1	0.059	0.43	5.33	0.011	0.005	66.57	18.50	7.11	1.38	0.49	118	218
High Cr 2	0.057	0.38	4.84	0.011	0.005	64.37	21.44	7.14	1.23	0.38	126	269
Base metal	0.120	0.36	0.28	0.005	0.008	72.89	17.37	6.93	-	0.21	11	5

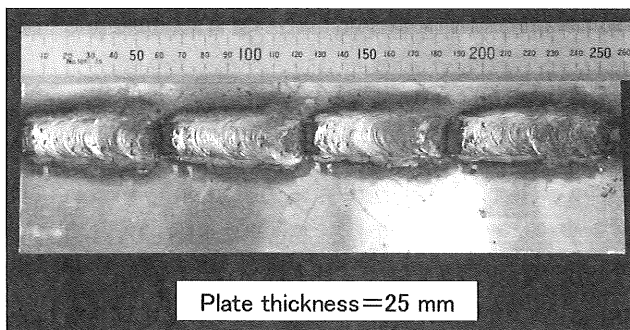


Fig. 1 Appearance of welded joint of the Ni-base alloy from which specimens for the CBB test were cut.

2.2 応力腐食割れ試験

隙間付き定ひずみ曲げ (Crevice bent beam: 以下 CBB) 試験により SCC 感受性を評価した。製作した試験体の溶接始末端部を避け、ビード表面に近い位置から板厚 2 mm、幅 10 mm、長さ 50 mm の試験片を、溶接線垂直方向に溶接金属が中心となるよう採取した。10 mm×50 mm の面を鏡面に仕上げ、この面を試験面とした。Fig. 2 に試験片を治具にセットした時の模式図を示す。600 合金製の治具を用いて、試験片表面に 1% の曲げひずみが一様に付与されるようセットした。CBB 試験片数は、各条件につき 6 枚とした。セットした治具を BWR の運転温度に相当する 561 K で、試験圧力を 8 MPa として 3.6 Ms 浸漬した。ここで、入口側の水質は溶存酸素量 8ppm、導電率 0.1 μS/cm 以下とし

た。浸漬後、試験片に 5% の曲げひずみを付与して割れを開口させた後、溶接金属の割れ深さを測定して、試験片 6 枚中の最大深さを求めた。さらに、深さが 30 μm 以上の割れを十分に進展した SCC と判断し、試験片 1 枚当りの平均割れ個数を求めた。

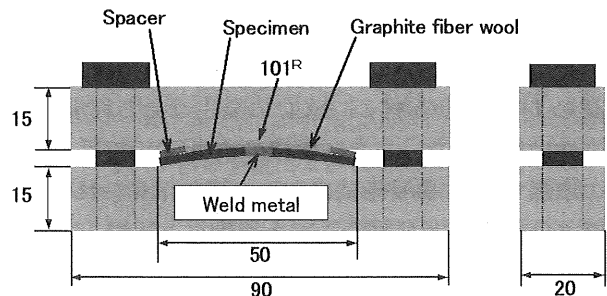


Fig. 2 Schematic set up of the CBB test.

2.3 引張試験

溶接試験体より、溶接線直交方向が荷重引張方向となるように Fig. 3 に示す引張試験片を採取した。標点間の領域全てが溶接金属になるよう試験片を作製した。精密万能試験機を用いて大気中で試験温度 561 K、標点間ひずみ速度 $5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ で引張試験を行った。

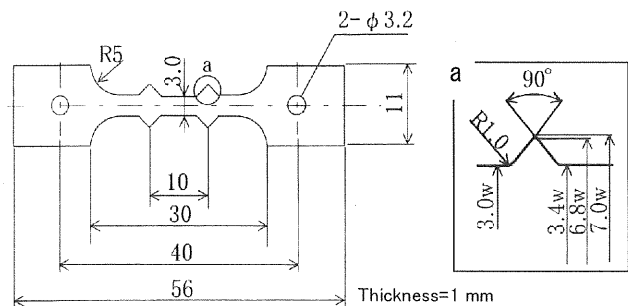


Fig. 3 Schematic diagram of the tensile test specimen.

2.4 硬さ計測

2.2 節の応力腐食割れ試験後の CBB 試験片表面近傍のマイクロビッカース硬さを荷重 9.8 N で計測した。

2.5 金属組織評価

溶接金属部の組織観察は光学顕微鏡、および電界放出型透過型電子顕微鏡 (FE-TEM) を用いて行った。FE-TEM の加速電圧は 200 kV で、EDS 元素分析時のビーム径は約 1 nm である。また、熱力学的平衡状態計算ソフトウェア Thermo-Calc⁸⁾ Ver.S と SGTE 固溶体データベース Ver.4 (SSOL4) を用いて状態図を作成し、観察された金属組織の評価を行った。

3. 実験結果および考察

3.1 応力腐食割れ感受性に及ぼす Cr 濃度の影響

Fig. 4 に AW での高 Cr 材 1 に発生した SCC を示す。

発生した SCC は柱状晶粒界を起点として、柱状晶粒界に沿って進展する IGSCC であり、AW での高 Cr 材 2 に発生した SCC も同様の傾向を示した。Cr 濃度の変化に伴う最大割れ深さを Fig. 5 に、試験片 1 枚当りの平均割れ個数を Fig. 6 に示す。SR+LTA 処理を受けた溶接金属では、Cr 濃度が 14.8mass% の標準材で高い SCC 感受性を示した。しかし、82 合金相当の Cr 濃度を有する高 Cr 材 1 と高 Cr 材 2 に SCC の発生は見られず、SCC 感受性は低かった。また、溶接のまま(AW)では Cr 濃度の増加で SCC 感受性にほとんど変化は見られず、割れ深さは SR+LTA 処理を受けた標準材と比較して浅く、個数も少なかった。したがって、182 合金も 82 合金と同等の Cr 濃度にすれば AW、SR+LTA 処理を受けた場合ともに SCC 感受性は低いと判断できることから、82 合金の SCC 感受性が 182 合金より低い理由の一つとして、Cr 濃度が 182 合金より高いことが考えられる。

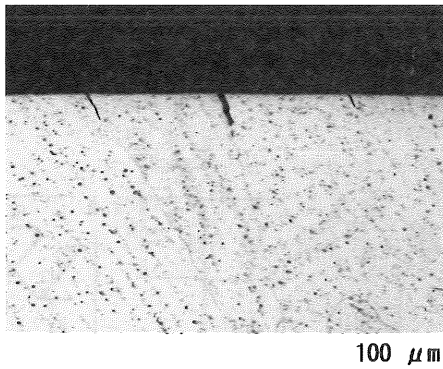


Fig.4 Optical micrographs of SCCs observed in a cross section of a CBB test specimen (high Cr 1 weld metals in the as-welded state).

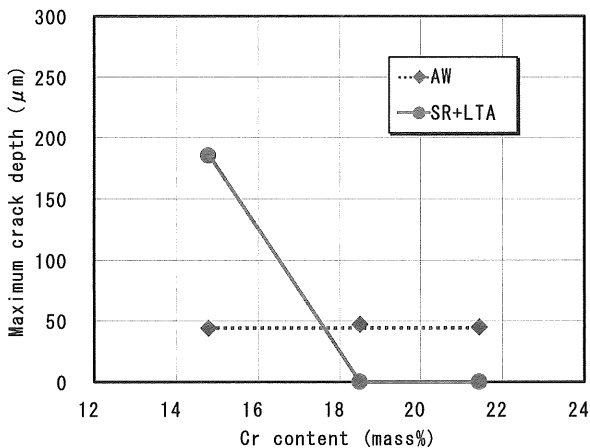


Fig. 5 Effect of Cr contents on the maximum crack depth observed after the CBB test in the as-welded specimens and specimens subjected to the SR+LTA treatment.

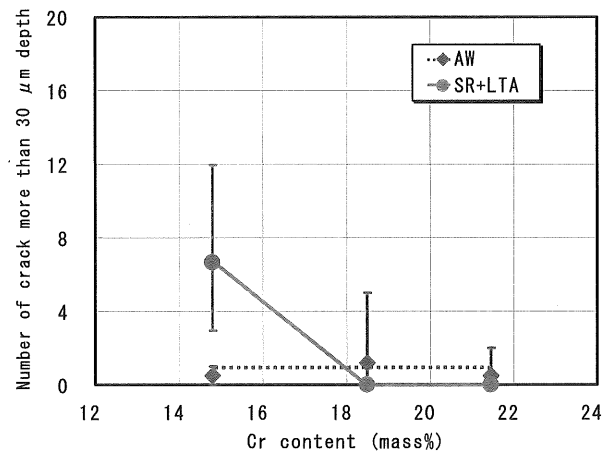


Fig. 6 Effect of Cr contents on the number of SCCs more than 30 μm in depth observed after the CBB test in the as-welded specimens and specimens subjected to the SR+LTA treatment.

3.2 応力腐食割れ感受性と金属組織との関係

3.1 節より、SR+LTA 処理を受けた高 Cr 材 1 と高 Cr 材 2 はほぼ同じ SCC 感受性を有していたことから、標準材と高 Cr 材 1 とを比較して、SR+LTA 処理を受けた高 Cr 材 1 の SCC 感受性が低い理由を検討した。一般に SCC は「材料」、「環境」、「応力」の三要因が重なったときに発生することが知られている。環境は一定の条件で試験しているため、「応力」が SCC 感受性に及ぼす影響について検討する。Fig. 7 に SR+LTA 処理を受けた標準材と高 Cr 材 1、および AW での高 Cr 材 1 の 561 K での引張試験結果を示す。SR+LTA 処理を受けた高 Cr 材 1 の 1%ひずみでの負荷応力は 253 MPa であり、SR+LTA 処理を受けた標準材の 273 MPa と比較して、その差は僅か 20 MPa 程度であった。そのため、SR+LTA 処理を受けた標準材と高 Cr 材 1 の 1%ひずみでの負荷応力に有意な差は無く、CBB 試験時の試験片表面に負荷されていた応力はほぼ同じと判断できる。なお、AW の高 Cr 材 1 は 1%ひずみでの負荷応力が 239 MPa であり、高 Cr 材 1 は SR+LTA 処理を受けた場合、1%ひずみでの負荷応力に大きな変化は見られなかった。Fig. 8 に溶接金属の Cr 濃度と硬さとの関係を示す。Cr 濃度の増加、および SR+LTA 処理の有無に関わらず硬さに大きな変化は見られなかった。硬さがほとんど同じであれば、1%のひずみを付与するのに要する応力はほぼ同じになることが想定されるため、CBB 試験時の試験片表面に負荷される応力に有意な差は無いと思われる。

以上より、SR+LTA 処理を受けた高 Cr 材 1 と高 Cr 材 2 の SCC 感受性が低いのは、CBB 試験時の試験片表

面に負荷される応力が特に低いためでは無いと思われることから、SCCの三要因である「材料」の要因から検討した。Fig. 9にSR+LTA処理を受けた高Cr材1の柱状晶粒界のTEM観察結果を示す。SR+LTA処理を受けた高Cr材1は、柱状晶粒界に大きさが0.1~0.5 μmの析出物が緻密に析出しているのが観察され、EDS分析と電子線回折像より、Crを主体としたM₂₃C₆と同定された。標準材ではCrを主体としたM₇C₃が観察されたことから、SR+LTA処理を受けた高Cr材1の柱状晶粒界に析出する炭化物は、標準材と種類が異なり、Cr濃度が炭化物の種類に影響を及ぼすことが示唆された。Fig. 10にSR+LTA処理を受けた標準材と高Cr材1の柱状晶粒界近傍におけるCr濃度分布を、FE-TEMによりEDS分析した結果を示す。なお、両溶接金属のCr濃度差を明確に示すため、30mass%までを表示している。高Cr材1はM₂₃C₆が柱状晶粒界で緻密に析出し、分析領域に炭化物が含まれたために柱状晶粒界のCr濃度が上昇し、最大で72.9mass%を示した。柱状晶粒界近傍の最低Cr濃度は、SR+LTA処理を受けた標準材で3mass%、高Cr材1では10mass%になっており、高Cr材1の方が標準材より柱状晶粒界近傍の最低Cr濃度が高くなる傾向が見られた。したがって、SR+LTA処理を受けた溶接金属がCr濃度の増加でSCC感受性が低下した理由として、柱状晶粒界近傍の最低Cr濃度が上昇したことが考えられる。

以上より、本研究のSCC試験条件では硬さがFig. 8で示した程度であれば、柱状晶粒界近傍のCr濃度が10mass%以上でSCCの発生は抑制され则认为られる。

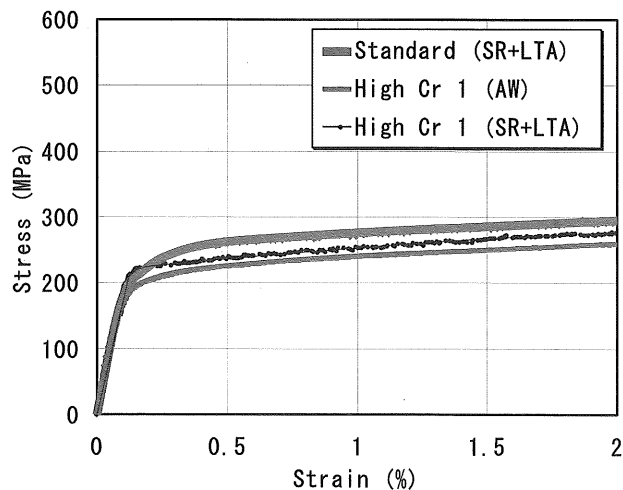


Fig. 7 Stress-strain curves of weld metals at 561 K in air atmosphere.

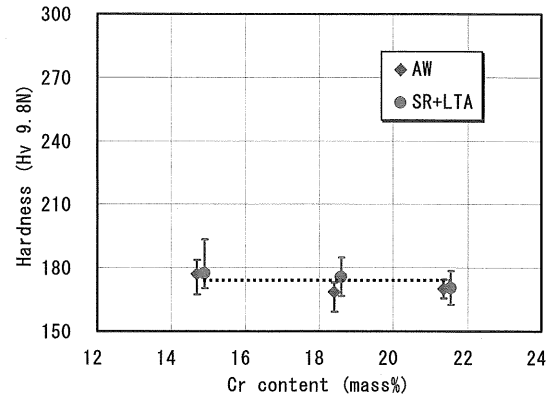


Fig. 8 Effect of Cr contents on the hardness of the specimens in the as-welded state and those subjected to the SR+LTA treatment.

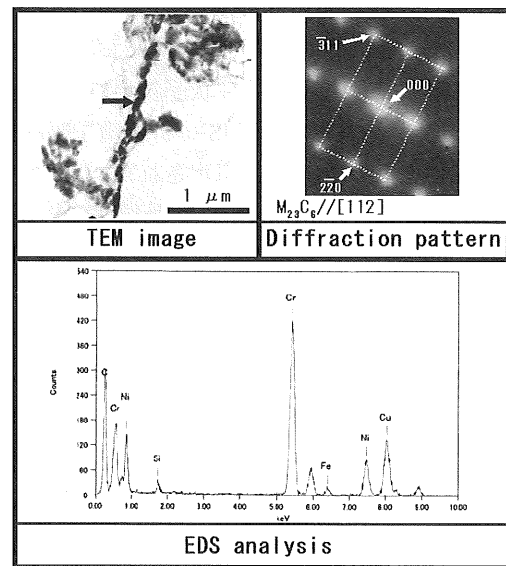


Fig. 9 TEM micrograph observed in a high Cr 1 weld metal subjected to the SR+LTA treatment.

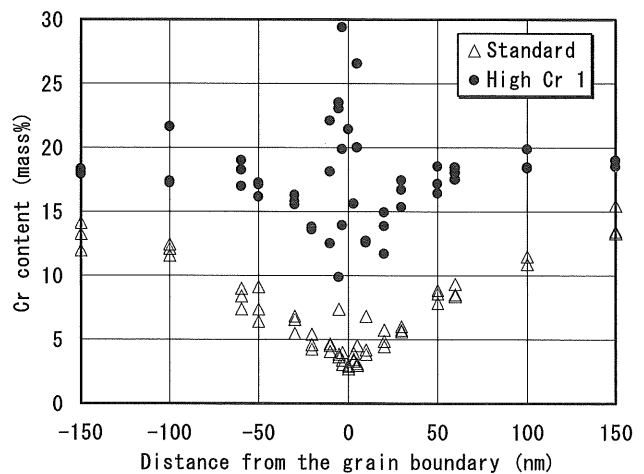


Fig. 10 Distribution of Cr contents across grain boundaries in standard and high Cr 1 weld metals subjected to the SR+LTA treatment.

3.3 SR+LTA 処理を受けた高 Cr 材 1 と高 Cr 材 2 の SCC 感受性が AW より低い理由

Fig. 5 と 6 で示したように、高 Cr 材 1 と高 Cr 材 2 は AW において SCC の発生がわずかに認められたが、SR+LTA 処理を受けた場合に SCC は発生せず、SCC 感受性は AW よりさらに低下する傾向が見られた。Fig. 7 より、高 Cr 材 1 の CBB 試験時の試験片表面に負荷される応力は AW、および SR+LTA 処理を受けた場合ともにほぼ同じと見なせるため、柱状晶粒界近傍の Cr 濃度に着目した。Fig. 11 に高 Cr 材 1 の AW における柱状晶粒界近傍の Cr 濃度分布を、FE-TEM により EDS 分析した結果を示す。柱状晶粒界から 10 nm の領域で Cr 欠乏が生じ、柱状晶粒界の平均 Cr 濃度は 12.9mass% であった。Fig. 12 に高 Cr 材 1 の AW における柱状晶粒界の TEM 観察結果を示す。柱状晶粒界に大きさが 0.1 μm の析出物が観察され、EDS 分析と電子線回折像より、Cr を主体とした M_{23}C_6 と同定された。したがって、高 Cr 材 1 は溶接時に M_{23}C_6 が柱状晶粒界に析出し、その周囲に Cr 欠乏が生じて柱状晶粒界の Cr 濃度が 12.9mass% まで低下したと考えられる。しかし、3.2 節で示したように、柱状晶粒界の Cr 濃度が 10mass% 以上であれば SCC は抑制されることから、高 Cr 材 1 の AW では SCC の発生を抑制するのに十分な Cr 濃度を有している。そのため、高 Cr 材 1 が SR+LTA 処理を受けると AW よりさらに SCC 感受性が低下するのは別の要因が考えられることから、SCC が発生しなかった SR+LTA 処理を受けた高 Cr 材 1 の柱状晶粒界を詳細に観察して、その理由を明らかにすることを試みた。Fig. 13 に SR+LTA 処理を受けた高 Cr 材 1 の柱状晶粒界の TEM 観察結果を示す。柱状晶粒界に M_{23}C_6 とほぼ同じ大きさである 0.1~0.5 μm の析出物が M_{23}C_6 の近傍で析出しているのが観察され、EDS 分析と電子線回折像より、この析出物は $\text{Ni}_{16}(\text{Cr}, \text{Mn})_6\text{Si}_7$ (G 相) と同定された。そして、EDS 分析より G 相から高濃度の P が検出された。Fig. 14 に高 Cr 材 1 の AW での柱状晶粒界近傍における P 濃度分布を、FE-TEM により EDS 分析した結果を示す。AW では柱状晶粒界で P 濃度がわずかに高くなり、柱状晶粒界に P が偏析する傾向が見られた。また、AW では柱状晶粒界近傍に G 相の析出は見られなかったことから、柱状晶粒界に偏析した P が SR+LTA 処理を受けて析出した G 相に取り込まれたものと考えられる。これまでに、溶接金属中の P 濃度の増加により SCC の進展速度が速まることが報告⁷⁾され

ていることから、柱状晶粒界に偏析した P は SCC 感受性に対して悪影響を及ぼす可能性がある。したがって、柱状晶粒界の Cr 濃度が 10mass% 以上であるにも関わらず高 Cr 材 1 の AW に SCC がわずかに発生したのは、柱状晶粒界に偏析した P の寄与が考えられる。そして、柱状晶粒界に偏析した P が SR+LTA 処理を受けて析出した G 相に取り込まれたため、SR+LTA 処理を受けた高 Cr 材 1 の SCC 感受性は AW よりさらに低下したものと考えられる。また、Fig. 5 と Fig. 6 で示したように、高 Cr 材 2 の SCC 感受性は AW、SR+LTA 処理を受けた場合ともに高 Cr 材 1 とほとんど同じであることから、SR+LTA 処理を受けた高 Cr 材 2 は高 Cr 材 1 と同じ機構で SCC 感受性が AW より低下したと考えられる。

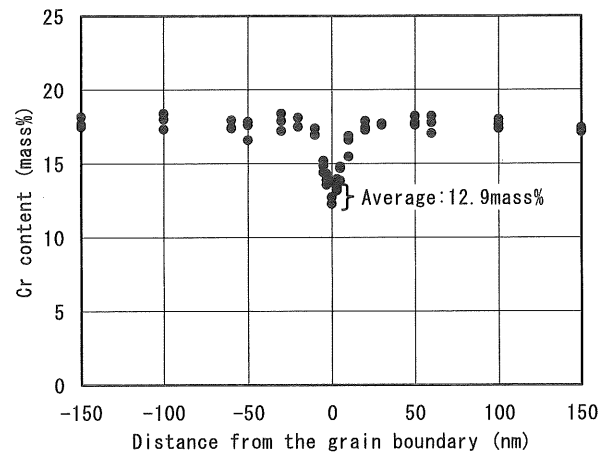


Fig. 11 Distribution of Cr contents across a grain boundary in a high Cr 1 weld metal of the as-welded state.

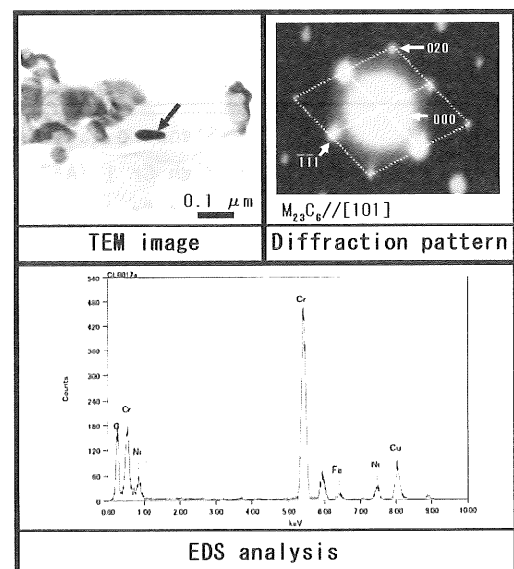


Fig. 12 TEM micrograph observed in a high Cr 1 weld metal of the as-welded state.

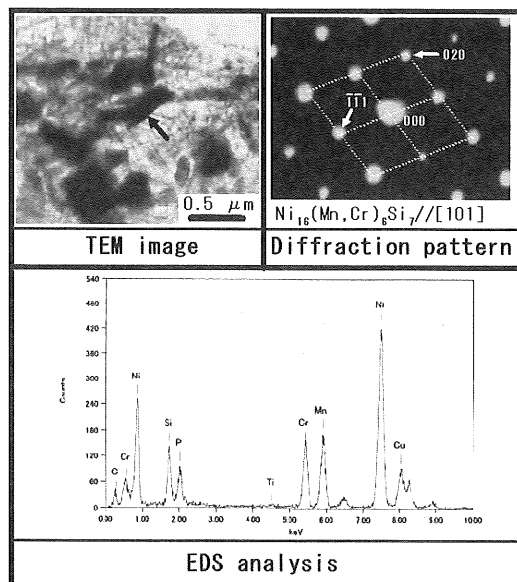


Fig. 13 TEM micrograph observed in a high Cr 1 weld metal subjected to the SR+LTA treatment.

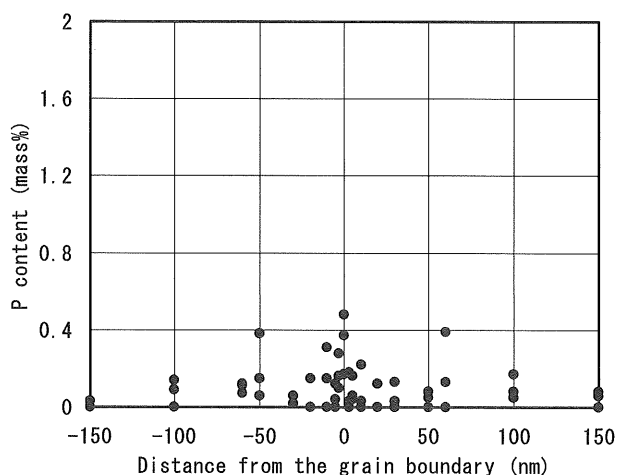


Fig. 14 Distribution of P contents across a grain boundary in a high Cr 1 weld metal of the as-welded state.

以上より、G相は柱状晶粒界に偏析するPを取り込む効果があり、G相の析出でSCC感受性はさらに低下することが明らかとなった。

4. 結論

- 1) 182合金も82合金と同等のCr濃度にすればAW, SR+LTA処理を受けた場合ともにSCC感受性は低かった。したがって、82合金のSCC感受性が低い理由の一つとして、Cr濃度が182合金より高いことが挙げられる。
- 2) Cr濃度の増加でSCC感受性が低下した理由として、柱状晶粒界近傍の最低Cr濃度が上昇したことが考

えられた。

- 3) SR+LTA処理を受けたCr濃度が18.5mass%の溶接金属の柱状晶粒界では、 $M_{23}C_6$ とともに $Ni_{16}(Cr, Mn)_6Si_7$ (G相)が析出した。G相から高濃度のPが検出されたことから、柱状晶粒界に偏析したPがSR+LTA処理を受けて析出したG相に取り込まれたため、SR+LTA処理を受けたCr濃度が18.5mass%の溶接金属はAWよりさらにSCC感受性が低下したと考えられる。

参考文献

- 1) 青木孝行, 服部成雄, 安齋英哉, 住本秀樹, “BWR環境下で長期間使用されたニッケル基合金の応力腐食割れ,” 保全学, 4[1], 34-41(2005).
- 2) R. A. Page, “Stress Corrosion Cracking of Alloy 600 and 690 and Nos.82 and 182 Weld Metals in High Temperature Water,” Corrosion, 39[10], 409-421(1983)
- 3) N. Saito, S. Tanaka and H. Sakamoto, “Effect of Corrosion Potential and Microstructure on the Stress Corrosion Cracking Susceptibility of Nickel-Base Alloys in High-Temperature Water,” Corrosion, 59[12], 1064-1074(2003).
- 4) 鈴木俊一, 福田俊彦, 国谷治郎, 山内清, 中城憲行, “高温純水中におけるAlloy600, 182及び82の粒界型応力腐食割れ挙動,” 材料と環境 2000 講演集, 87-90(2000).
- 5) 山内清, 浜田幾久, 岡崎朝彰, 横野智美, “安定化パラメータのコントロールによるニッケル基溶接金属の耐粒界腐食性並びに耐粒界型応力腐食割れ性の向上,” 防食技術, 35, 605-615(1986).
- 6) P. L. Andresen, “Observation and Prediction of the Effects of Water Chemistry and Mechanics on Environmentally Assisted Cracking of Inconels 182 Weld Metal and 600,” Corrosion, 44[6], 376-385(1988).
- 7) L. G. Ljungberg and M. Stigenberg, “Stress Corrosion Cracking Propagation in Low-strength Nickel-base Alloys in Simulated BWR Environments,” 8th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems -Water Reactor, 704-711(1997).
- 8) B. Sundman, B. Jansson and J-O. Andersson, “The Thermo-Calc databank system,” CALPHAD, 9[2], 153-190(1985).