

# 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 C, Nb 濃度の影響

Effects of C and Nb Contents 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 聰	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
大阪大学大学院工学研究科	曾我部 恵典	Keisuke SOGABE	
大阪大学大学院工学研究科	三上 欣希	Yoshiki MIKAMI	
大阪大学大学院工学研究科	望月 正人	Masahito MOCHIZUKI	Member

The SCC susceptibility of the weld metal was evaluated from the maximum depth and number of cracks occurring during the CBB (Creviced Bent Beam) test in high temperature pressurized water using plate specimens cut from shielded metal arc weld metals. When the specimen received a heat treatment consisting of stress relief annealing (SR) for 72 ks at 893 K and subsequent ageing (LTA) for 720 ks at 673 K, however, the significant influences of the increases in C and Nb contents on the SCC susceptibility were observed; the susceptibility of weld metals with higher C contents (~0.07mass%) decreased with increasing the Nb content up to ~2.6mass%, but a further increase in the Nb content enhanced the SCC susceptibility remarkably. The hardness increased remarkably with the Nb content, suggesting that the higher stress was applied to the specimen during the CBB test, as the Nb content was increased. Also, the weld metal that yield stress is high could be confirmed to high stress value at grain boundary by FEM analysis. This increase in the applied stress is a possible factor that contributes to the increase in the SCC susceptibility with the Nb content in the weld metal free from the grain boundary depletion of Cr.

**Keywords:** Stress corrosion cracking, Alloy 600 weld metal, C and Nb contents,  $\gamma'$  phase, stress, FEM analysis

## 1. 緒言

原子力発電プラントの原子炉炉内構造物の一部に用いられているニッケル基 600 合金の被覆アーク溶接金属における応力腐食割れ (SCC) の発生が、これまでに沸騰水型原子炉(BWR)<sup>1)</sup>および加圧水型原子炉(PWR)<sup>2)</sup>とともに定期検査等で検出されている。600 合金溶接金属はCrより炭化物形成傾向の強いNb, Tiを添加することで、これらの炭化物を形成させ、Cr炭化物となるCの固溶濃度を減少させてCr炭化物の粒界析出を抑制する。これにより、BWRにおいては、炉水環境下でSCC感受性を高める要因とされている粒界のCr欠乏層の形成<sup>3)</sup>を抑制している。このようなNb, Tiの効果を定量的に表わすために、山内ら<sup>4)</sup>はC, Nb, Ti濃度から構成される安定化パラメータを提案し、600 合金溶接金属のSCC発生を防止するためには、このパラメータを制御することが有効と述べている。しかしながら、個々の化学成分の含有量を単独で変化させた場合に、高温高圧純水環境下のSCC感受性がどのような影

響を受けるかについて、これまでにほとんど報告が見られない。近年では溶接金属のSCC予防対策としてNb濃度が従来材より高く、4mass%程度まで含まれる改良材が用いられる傾向がある。しかし、このような高濃度域まで高温高圧純水環境下でのSCC感受性とNb濃度との関係を系統的に調査した研究は少ない。特に溶接金属は凝固偏析により化学成分の不均一を生じるが<sup>5)</sup>、凝固偏析がSCC感受性に及ぼす影響に着目した研究は過去にほとんど報告が無い。

そこで本研究では、600 合金被覆アーク溶接金属において、粒界のCr欠乏層の形成に強い影響を及ぼすとされているC, Nb濃度を変化させた溶接金属を作製して、原子炉圧力容器の製造時の応力除去焼鈍を模擬した熱履歴と、長期間運転時の熱履歴の加速条件に相当する熱処理を施した。そして、高温高圧純水中のSCC感受性に及ぼすC, Nb濃度の影響をCBB試験により把握し、その原因について主に金属組織学的な観点から調査した。さらに、SCC感受性に及ぼす力学的要因について、FEM解析を用いて詳細に検討した。

## 2. 実験方法

### 2.1 評価試験体の作製

製作した試験体の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(Standard)の化学成分を基本として、SCC感受性に影響を及ぼすと考えられるC, Nb濃度を、被覆材の化学成分を調整して変化させた合計七種類の600合金用被覆アーク溶接試験体を作製した。ここで、低C材は原子力用の182合金を、低C/高Nb材は原子力用の改良182合金の化学組成を模擬している。溶接試験体の製作条件、および溶接後に施した熱処理(SR+LTA)条件は、別報<sup>6)</sup>と同じである。

**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(gpm)	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
Low C	0.030	0.48	5.75	0.011	0.005	69.28	14.85	6.64	1.32	0.42	-	-
High C	0.110	0.44	5.27	0.022	0.009	69.16	15.10	7.06	1.23	0.38	-	-
High Nb 1	0.074	0.49	4.97	0.016	0.005	60.92	14.08	7.21	2.59	0.61	-	-
High Nb 2	0.056	0.43	4.86	0.013	0.005	65.98	15.06	8.71	4.01	0.51	159	205
High Nb 3	0.076	0.55	4.87	0.017	0.004	68.39	14.32	7.23	4.39	0.50	234	239
Low C/high Nb	0.037	0.57	4.77	0.018	0.005	68.65	13.81	7.31	3.96	0.41	-	-
Base metal	0.120	0.36	0.28	0.005	0.008	72.89	17.37	6.93	-	0.21	11	5

### 2.2 応力腐食割れ試験

SCC試験は、試験片表面に1%曲げひずみを付与した隙間付き定ひずみ曲げ(Creviced bent beam:以下CBB)試験により評価した。試験条件は別報<sup>6)</sup>と同様とし、試験後の溶接金属における最大割れ深さ、深さ30μm以上の平均割れ個数を求めた。

### 2.3 硬さ測定

2.2節の応力腐食割れ試験後のCBB試験片表面近傍の硬さをマイクロビックカース硬さ計で測定した。測定荷重は0.098Nとした。

### 2.4 引張試験

製作した評価試験体から別報<sup>6)</sup>で示した小型の引張試験片を採取し、精密万能試験機を用いて大気中で試験温度561K、標点間ひずみ速度 $5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ で引張試験を行った。

### 2.5 金属組織評価

電界放出型透過型電子顕微鏡(FE-TEM)を用いて組織観察を行った。また、薄膜試験片による柱状晶粒界近傍の元素分析を行った。組織観察、および元素分析時の加速電圧は200kVで、元素分布の調査のためのEDS分析時のビーム径は約1nmである。また、次節に示すFEM解析に用いるため、CBB試験片表面をEBSD測定して結晶方位図を求めた。結晶方位は、電界放出型走査型電子顕微鏡(FE-SEM)に取り付けた結

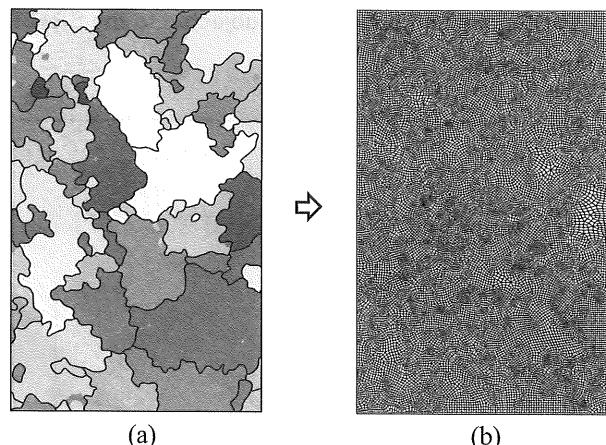
晶方位解析装置(Tex SEM Laboratory製)を用いて、加速電圧25kV、計測ステップ2μmで測定した。

### 2.6 FEM解析による微視的応力分布の導出

CBB試験時の試験片表面に負荷されている微視的応力分布を把握するため、三上ら<sup>7)</sup>が報告している手法で数値解析を行った。本研究では、応力が負荷されたときの各結晶のすべり変形の相違が微視的応力分布に影響を及ぼすと考え、結晶塑性論に基づいて各結晶のすべり変形をモデルに組み込み、解析を行った。

数値解析コードはABAQUSを用いた。 $5 \times 5 \times 5$ の立方体の形状を呈する要素モデルを作製し、2.5節のCBB試験片表面のEBSD測定で得られた結晶方位を各要素モデルにランダムに与え、さらに2.4節で求めた引張試験で得られた応力ひずみ関係を参照して、解析に必要な材料定数を求めた。

Fig. 1に微視的応力分布を求めるFEM解析モデルの一例を示す。(a)に示すCBB試験片表面のEBSD測定で得られた結晶方位図より、黒線で示す大傾角粒界の結晶粒形状に対応した(b)に示す二次元モデルを作製して、結晶方位に応じたすべり変形を各結晶粒に設定した。そして、CBB試験時の試験片表面に付与される1%の引張ひずみを負荷したときの応力分布を求めた。



**Fig. 1 Finite element model reflecting IPF map: (a) IPF map, (b) FEM model**

## 3. 実験結果及び考察

### 3.1 応力腐食割れ感受性

#### 3.1.1 C濃度の影響

Nb濃度が1.2mass%の溶接金属における最大割れ深さのC濃度に伴う変化をFig. 2に、平均割れ個数の変化をFig. 3に示す。発生するSCCのはほとんどは柱状晶粒界を起点として進展するIGSCCであった。溶接のま

ま (AW)の溶接金属は、C濃度の増加に対して最大割れ深さと割れ個数は大きな変化を示さない。しかし、SR+LTA処理を受けた溶接金属では、C濃度の増加に伴い著しく増加する傾向が見られ、C濃度が高いほどAWより最大割れ深さと割れ個数の差が顕著になった。これは、SR+LTA処理により柱状晶粒界にCrを主体とする $M_7C_3$ 炭化物が析出してCr欠乏層が形成され、耐粒界腐食性が低下したためと考えられる。

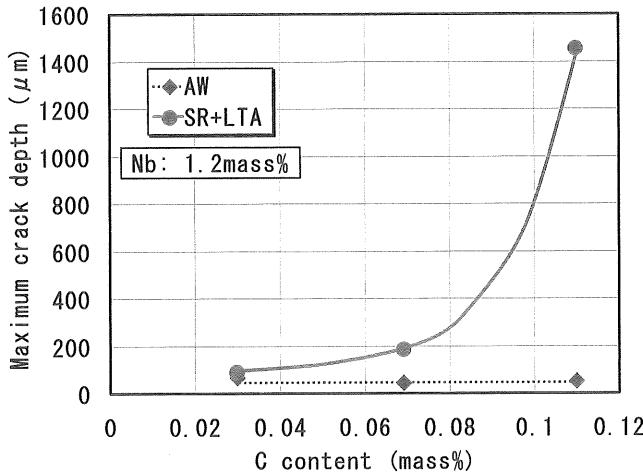


Fig. 2 Effect of C contents on the maximum crack depth observed after the CBB test in the as-welded specimens and specimens subjected to the SR+LTA treatment.

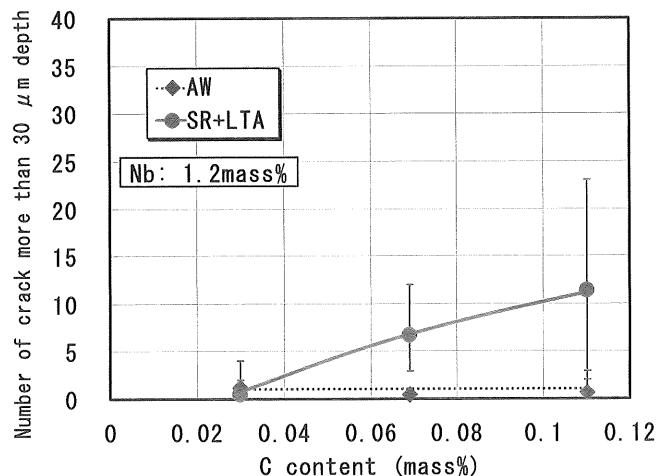


Fig. 3 Effect of C contents on the number of SCCs more than 30  $\mu\text{m}$  in depth observed after the CBB test in the as-welded specimens and specimens subjected to the SR+LTA treatment.

### 3.1.2 Nb濃度の影響

C濃度が0.07mass%の溶接金属における最大割れ深さのNb濃度による変化をFig. 4に、平均割れ個数の変

化をFig. 5に示す。なお、比較のため低C/高Nb材の結果も図中に記した。溶接金属の一部に深さ100  $\mu\text{m}$ 未満の浅いTGSCCやIDSCCと思われる割れが観察されたが、深さ100  $\mu\text{m}$ 以上の深い割れはIGSCCになる傾向が見られた。AWでは、Nb濃度の増加とともに最大割れ深さと割れ個数はわずかに増加する傾向を示した。

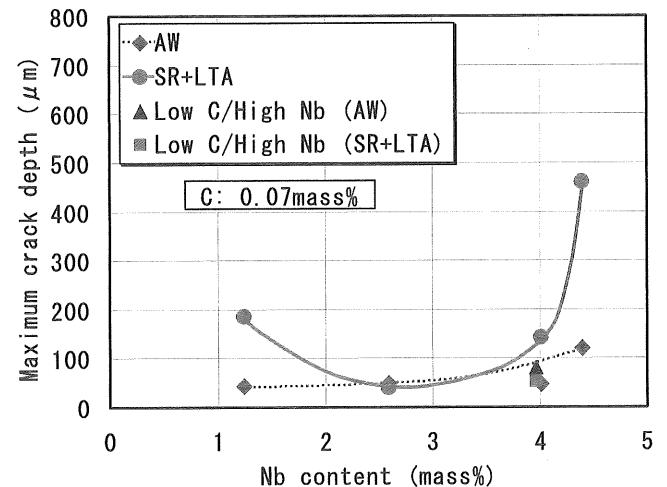


Fig. 4 Effect of Nb contents on the maximum crack depth observed after the CBB test in the as-welded specimens and specimens subjected to the SR+LTA treatment.

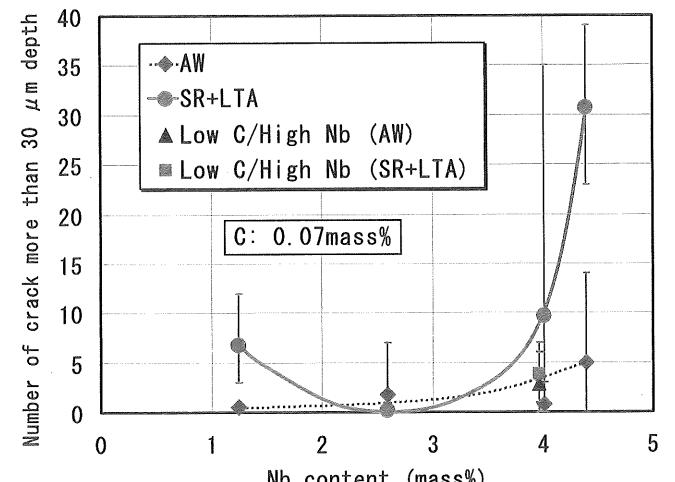


Fig. 5 Effect of Nb contents on the number of SCCs more than 30  $\mu\text{m}$  in depth observed after the CBB test in the as-welded specimens and specimens subjected to the SR+LTA treatment.

一方、SR+LTA処理をした溶接金属では、Nb濃度の増加とともに2.6mass%までは最大割れ深さと割れ個数は減少したが、これ以上に濃度が高くなると、逆に最大割れ深さと割れ個数は増加し、Nb濃度が4.4mass%

の高 Nb 材 3 では標準材よりも SCC 感受性が大幅に上昇した。すなわち、Nb 濃度の増加は Cr 欠乏層の形成を抑制して SCC 感受性を低下させると言われているが、2.6mass%以上では逆に SCC 感受性の上昇を招く可能性が示唆された。ただし、Fig. 4、および Fig. 5 に示されるように Nb 濃度が 4mass%程度であっても、C 濃度が 0.03mass%の低 C/高 Nb 材では SCC 感受性が低下しており、C 濃度を低下させることにより Nb の高濃度化による SCC 感受性の増加は抑制できた。

以上より、実プラントに用いられている原子力用の 182 合金と原子力用の改良 182 合金の化学成分を模擬した低 C 材と低 C/高 Nb 材は、AW、および SR+LTA 处理を受けた場合でも SCC 感受性は低いと言える。

### 3.2 Nb 濃度が 2.6mass%以上で SCC 感受性が高くなる理由

Nb 濃度が 2.6mass%以上で SCC 感受性が高くなる理由を明らかにするため、柱状晶粒界近傍の Cr 濃度分布を測定した。Fig. 6 に SR+LTA 处理を受けた標準材、高 Nb 材 1、および高 Nb 材 3 の Cr 濃度分布を、FE-TEM により EDS 分析した結果を示す。標準材では、柱状晶粒界からおよそ 150 nm の領域で Cr 欠乏層が形成され、柱状晶粒界では Cr 濃度が 3mass%と、マトリックスの Cr 濃度の 1/5 にまで低下していた。しかし、Nb 濃度が 2.6mass%の高 Nb 材 1 は、明瞭な Cr 欠乏層は見られなかった。これは、山内ら<sup>4)</sup>が指摘しているように、Nb 濃度の増加で Nb 炭化物の量が増えて固溶 C 濃度が低下し、これに伴い Cr 炭化物の析出量が減少して Cr 欠乏層の形成が抑制されたためと考えられる。そして、Nb 濃度が 4.4mass%の高 Nb 材 3 では、高 Nb 材 1 と同

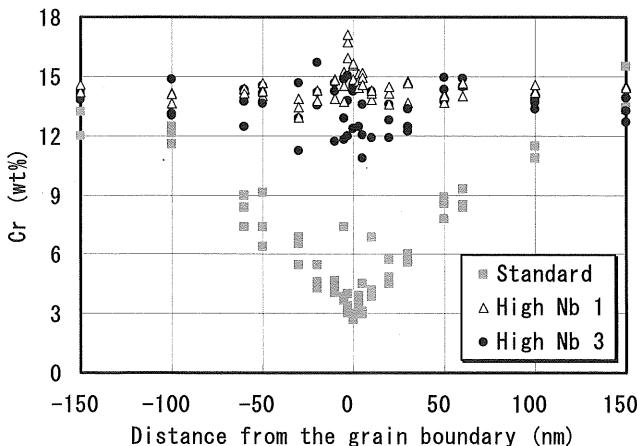


Fig. 6 Distribution of Cr contents across a grain boundary in weld metals subjected to the SR+LTA treatment of a standard, a high Nb 1 and a high Nb 3.

様に明瞭な Cr 欠乏層は見られなかった。したがって、SR+LTA 处理を受けた高 Nb 材 3 が標準材より SCC 感受性が大幅に高くなったのは、柱状晶粒界の Cr 欠乏層に起因する耐粒界腐食性の低下によるものではなく、それ以外の要因が影響を及ぼしていると言える。この点を明らかにするため、溶接金属の機械的性質を金属組織との関係に着目しながら調査した。

### 3.3 機械的性質と金属組織との関係

CBB 試験時に試験片表面に負荷されていた応力を把握するため、引張試験を行った。Fig. 7 に SR+LTA 处理を受けた標準材、高 Nb 材 1、高 Nb 材 3、および AW での高 Nb 材 3 について、561 K で行った引張試験結果を示す。CBB 試験時の試験片表面は 1%の引張ひずみが付与されており、SR+LTA 处理を受けた高 Nb 材 3 は 502 MPa であるが、AW ではそれより大幅に低い 287 MPa であった。また、SR+LTA 处理を受けた標準材は 273 MPa で、高 Nb 材 3 の 54%であった。一般に、600 合金は負荷応力が高いほど SCC 感受性が高くなることが示されている<sup>3)</sup>。したがって、SR+LTA 处理を受けた高 Nb 材 3 が標準材より高い SCC 感受性を示した一因として、CBB 試験時の負荷応力が高いことを挙げることができる。なお、高 Nb 材 1 の 1%ひずみでの応力は 343 MPa であり、高 Nb 材 3 より標準材に近い応力値であった。そのため、Nb 濃度が 2.6mass%までの増加で SCC 感受性が低下したのは、CBB 試験時の試験片表面に負荷される応力の上昇に伴う SCC 感受性の増加よりも、Fig. 6 で示した Cr 欠乏層の形成が抑制されることに伴う SCC 感受性の低下の方が大きいためと考えられる。

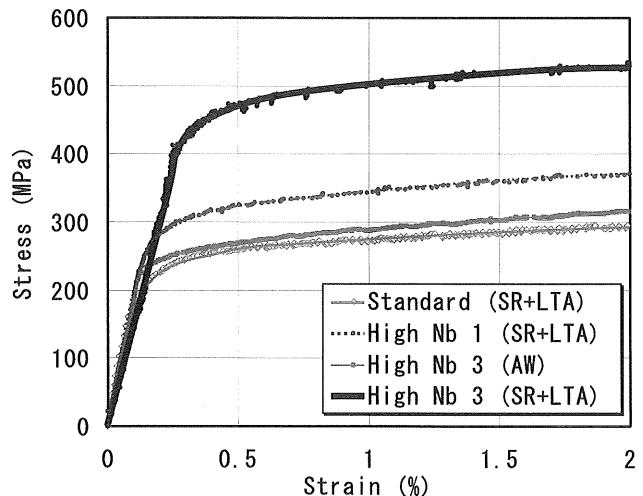


Fig. 7 Stress-strain curves of weld metals at 561 K in air atmosphere.

SR+LTA 处理を受けると高 Nb 材 3 の応力が上昇する理由を明らかにするため、硬さ測定を行った。Fig. 8 に高 Nb 材 3 のデンドライトとデンドライト境界部の硬さ測定結果を示す。デンドライトの硬さは、SR+LTA 处理を受けてもほぼ同じであるが、デンドライト境界部の硬さは上昇した。したがって、高 Nb 材 3 が SR+LTA 处理を受けると負荷応力が上昇するのは、デンドライト境界部の硬さが上昇するためと考えられる。デンドライト境界部の硬さが SR+LTA 处理により上昇する理由を明らかにするため、組織観察を行った。Fig. 9 に SR+LTA 处理を受けた高 Nb 材 3 の柱状晶粒界の TEM 観察結果を示す。実線の矢印に示すように、10 nm 程度の微細な析出物が観察され、電子線回折像より  $\text{Ni}_3\text{Nb}$  ( $\gamma'$  相) と同定された。高 Nb 材 3 の AW、および SR+LTA 处理を受けた標準材に  $\gamma'$  相は観察されないことから、SR+LTA 处理により  $\gamma'$  相が微細析出したために硬さが上昇したものと考えられる。しかし、 $\gamma'$  相の分布には不均一性があり、Fig. 9 の点線で示すように析出している領域としている領域とに分かれていた。Ni-Nb 状態図によれば、 $\gamma'$  相は Nb 濃度が約 5 mass% 以上で、かつ 808 K 以上で析出することから、凝固偏析により Nb が濃化したデンドライト境界部に SR 处理が施されて  $\gamma'$  相が析出したと考えられる。高 Nb 材 3 の Nb 濃度は 5 mass% に達してはいないが、凝固偏析により Nb 濃度が 5 mass% 以上の領域が生じ、893 K で施した SR 時に  $\gamma'$  相が析出したと考えられる。

以上より、SR+LTA 处理を受けた高 Nb 材 3 が標準材より SCC 感受性が高くなる要因の一つに、CBB 試験時に負荷されていた応力が高くなることが考えられた。

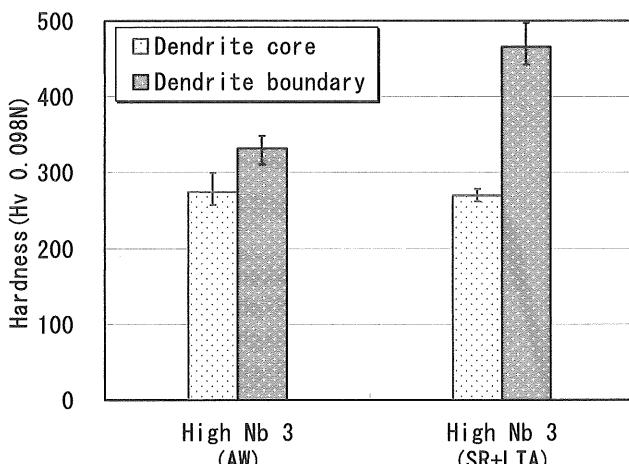


Fig. 8 Vickers hardness of the dendrite core and the dendrite boundary in weld metals.

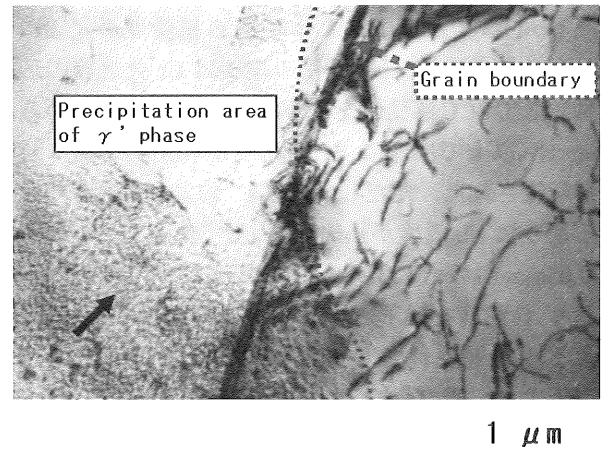


Fig. 9  $\text{Ni}_3\text{Nb}$  ( $\gamma'$ ) of a high Nb 3 weld metal subjected to the SR+LTA treatment by TEM observation.

### 3.4 柱状晶粒界の微視的応力に関する検討

SCC 感受性に及ぼす負荷応力の影響は、Fig. 7 で示した引張試験によるマクロ応力の差異で説明できた。しかし、3.1 節で述べたように、発生する SCC のほとんどは IGSCC になることから、本節では CBB 試験時において各溶接金属の柱状晶粒界に負荷されるミクロ応力に着目し、SCC 感受性との関係について検討した。

Fig. 10 に、SR+LTA 处理を受けた標準材と高 Nb 材 3 の 1% 引張ひずみでの FEM 解析による微視的残留応力分布を示す。引張試験では、1% ひずみでの負荷応力は標準材より高 Nb 材 3 の方が高いため、全体的に標準材より高い応力が負荷されている。また、柱状晶粒界近傍に応力集中する傾向が見られた。一般的に、柱状晶は母材結晶粒から [100] を優先方位としてエピタキシャル成長するため、各溶接金属の結晶方位分布は、広

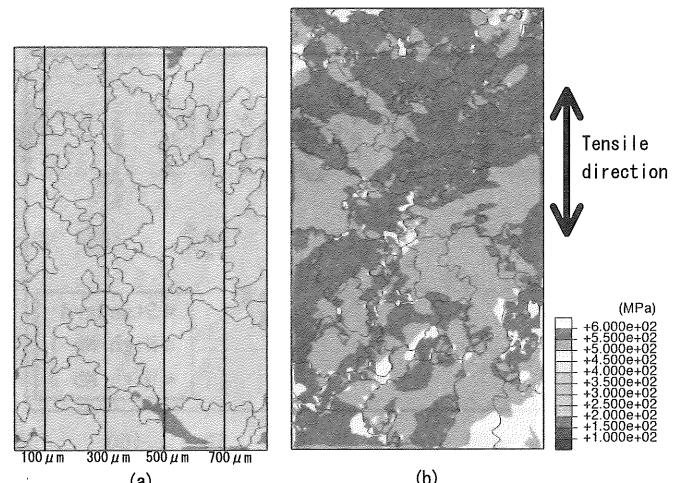
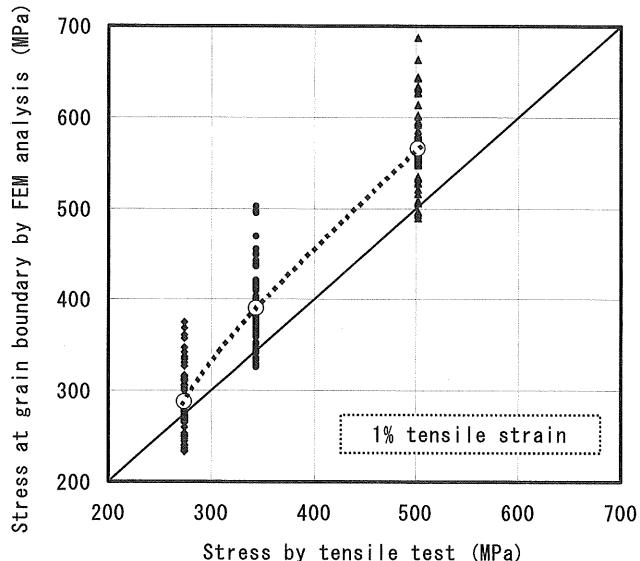


Fig. 10 Stress distribution of tensile direction by FEM analysis weld metals subjected to the SR+LTA treatment : (a) a standard, (b) a high Nb 3.

範囲で見た場合に顕著な差は無いものと考えられる。そこで、標準材の結晶方位モデルを代表例に用いて、引張特性を SR+LTA 处理を受けた高 Nb 材 1, および高 Nb 材 3 とした場合の 1%ひずみでの微視的残留応力分布を求めた。そして、Fig. 10(a)に示す左端から 100, 300, 500, 700  $\mu\text{m}$  離れた線上における柱状晶粒界の応力値を導出した。Fig. 11 に引張試験の 1%ひずみでの応力と、そのときに柱状晶粒界に負荷される応力との関係を示す。標準材（引張試験で 274 MPa）の柱状晶粒界に負荷される応力の平均値は、マクロ応力と比較して特に大きな差は見られない。しかし、マクロ応力の上昇に伴い柱状晶粒界に負荷される応力の平均値は上昇し、高 Nb 材 3（引張試験で 502 MPa）はマクロ応力より 63 MPa 高く、ほとんどの粒界にマクロ応力以上の応力が負荷されていた。このため、マクロ応力が上昇した場合、柱状晶粒界に負荷される応力の平均値はマクロ応力の上昇量以上に高くなることが示唆された。

以上より、高 Nb 材 3 の SCC 感受性がより顕著に上昇（Fig. 4,5）するのは、CBB 試験時に負荷されていた平均応力が高く、SCC の起点である柱状晶粒界はこれよりさらに高い応力が負荷されたためと推察される。



**Fig. 11 Relationship between stress during 1% tensile strain by testing and stress at grain boundary by FEM analysis.**

#### 4. 結論

- AW では C, Nb 濃度の増加で SCC 感受性に大きな変化は見られないが、SR+LTA 处理を施した場合は C, Nb 濃度の増加で SCC 感受性は著しく変化する。

- SR+LTA 处理を施した場合は、Nb 濃度の増加により 2.6mass%までは Cr 欠乏層の形成抑制のために SCC 感受性は低下するが、さらに Nb 濃度が増加して 4.4mass%になると、明瞭な Cr 欠乏層が形成されていないにもかかわらず SCC 感受性が大幅に上昇した。これは、凝固偏析でデンドライト境界部の Nb 濃度が高くなり、SR+LTA 处理で Ni<sub>3</sub>Nb(γ'相)が微細析出して材料が硬化し、SCC 試験時に負荷されていた応力が高くなるためと考えられる。
- マクロ応力が上昇した場合、柱状晶粒界に負荷される応力の平均値はマクロ応力の上昇量以上に高くなることが FEM 解析により示唆された。このことが、Nb 濃度が 4.4mass%になると SCC 感受性が大幅に高くなる要因の一つだと考えられた。

#### 参考文献

- 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).
- 福村卓也, 戸塚信夫, “原子炉容器上蓋管台部の 1 次冷却材漏洩経路等調査,” Journal of the Institute of Nuclear Safety System, 15, 113-124(2008).
- 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).
- 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).
- J. S. Ogborn, D. L. Olson and M. J. Cieslak, “Influence of Solidification on the Microstructural Evolution of Nickel Base Weld Metal,” Materials Science and Engineering, A203, 134-139(1995).
- 西川聰, 大北茂, 山口篤憲, 池内建二, “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,” 保全学会第 7 回学術講演会要旨集(2010).
- 三上欣希, 曽我部恵典, 浦口良介, 望月正人, “結晶方位分布を考慮した数値解析による応力腐食割れ試験片における微視的応力分布の評価,” 第 197 回溶接冶金研究委員会資料.