

316系低炭素ステンレス鋼溶接金属の BWR炉水温度域における熱時効脆化の評価

Evaluation of aging embrittlement of low-carbon austenitic stainless steel
weld metal near the BWR operating temperature

東北大学 大学院工学研究科	阿部 博志	Hiroshi ABE	Member
東北大学 大学院工学研究科	渡辺 豊	Yutaka WATANABE	Member
東北大学 大学院工学研究科	寺尾 俊彦	Toshihiko TERAO	Nonmember

To evaluate the rate of thermal embrittlement of type 316 low-carbon stainless steel weld metal at BWR operating temperature, aging test at 310°C, 335°C, and 400°C was carried out. Hardness of each ferrite and austenite phase of specimens was measured selectively by microhardness tester. Hardness of ferrite was increased apparently with all three aging temperatures, whereas hardness of austenite was not changed. Changes in the microstructure of ferrite aged at 310°C for 11,000h and 18,000h were analyzed by TEM. It has been revealed that hardening of ferrite with aging at 310°C was result of spinodal decomposition. Arrhenius plot for hardening rate of ferrite at each three aging temperature was plotted, and apparent activation energy was estimated. Using the apparent activation energy, hardening rate at 288°C was discussed.

Keywords: Aging, Embrittlement, Stainless steel, Weld metal, Spinodal decomposition

1. 背景

2相ステンレス鋼の熱時効脆化は、軽水炉の高経年化対策上注視すべき経年劣化事象の一つである⁽¹⁾。δ相がスピノーダル分解することによってCrリッチα'相とFeリッチα相に分離し、硬化することが炉水温度域における熱時効脆化の主原因とされる⁽²⁾。沸騰水型軽水炉(BWR、運転温度 288°C)1次冷却系配管や管台などの溶接に用いられるオーステナイト系低炭素ステンレス鋼溶接金属は、溶接時の凝固割れ防止のため数～十数%のδ相を含むδ-γの2相組織を持つ。よって2相ステンレス鋼と同じく、スピノーダル分解による時効脆化を引き起こす可能性が以前から認識されていた。これに関連して、著者ら⁽³⁾は同系の材料であるSUS316L溶接金属の335°C時効を行い、時効によりδ相が硬化すること、時効硬化の原因となる微視組織変化がスピノーダル分解であることを示した。BWR炉水温度域において長時間の時効を受けたとき、オーステナイト系低炭素ステンレス鋼溶接金属が脆化する可能性ならびに脆化の程度が問題になり得るかどうかを定量的に判断するための知見が必要である。

2. 目的

BWR炉水温度域におけるオーステナイト系低炭素ステンレス鋼溶接金属の硬化挙動を予測し、当該温度域に

おいて長時間時効した場合の脆化を評価することを最終的な目的としている。具体的には、以下の二つの項目により一応の評価を行うが、本報では(1)に関する進捗を報告する。(2)については講演にて進捗の報告を行う。

(1) SUS316L溶接金属を310°C、335°Cおよび400°Cで等温熱時効試験し、実測された熱時効硬化データに基づいてBWR炉水温度を長時間経験した場合のフェライト相の硬化挙動を予測する。

(2) 溶接金属の各相の硬さ、組織分率などのパラメーターから溶接金属全体の衝撃値を推定する。

3. 実験方法

3.1 供試材準備

板厚25mmのSUS316L板材に、1層1パスで多層盛りTIG溶接による突き合わせ溶接を施すことにより供試材を作製した。板材およびフィラーの組成をTable1に、溶接金属の典型的な組織写真をFig.1に示す。フェライトスコープによる測定の結果、δ相率は平均12.7%であった。

3.2 時効および実験方法

供試材を310°C、335°Cおよび400°Cで、温度一定の条件で時効した。

電解研磨によって加工硬化層を除去した後、微小硬度計を用いてδ相とγ相をそれぞれ選択的に硬さ測定した。

硬さ試験を行うにあたり、供試材中の δ 相の幅は数 μm 程度と圧痕法による硬さ測定には不十分であるため、荷重変位曲線から押し込み硬さを得て ISO 14577 に則った補正を行い、ビッカース硬さを算出した。試験条件は、荷重速度 0.25mN/s で一定、最大荷重 5mN で 5 秒保持とし、同じ速度で除荷を行った。測定はそれぞれ 7 点以上を行い、最大と最小の値を除いた平均値を硬さとして評価した。

未時効試料、310°C時効試料(11,000h、18,000h)において TEM による組織観察を行い、 δ 相内および δ - γ 相界面の異相の有無を評価した。そのうえで、 δ 相内の相分離を観察するべく、組成情報を強調する条件で TEM による組織観察を行った。

Table1 Chemical composition (wt%)

material	Fe	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	Cu	C	N	P	S
SUS316L	Bal.	17.04	12.18	2.84	1.18	0.44	—	0.014	0.014	0.021	0.001
filler	Bal.	19.76	11.27	2.39	1.79	0.40	0.10	0.011	0.023	0.021	0.002

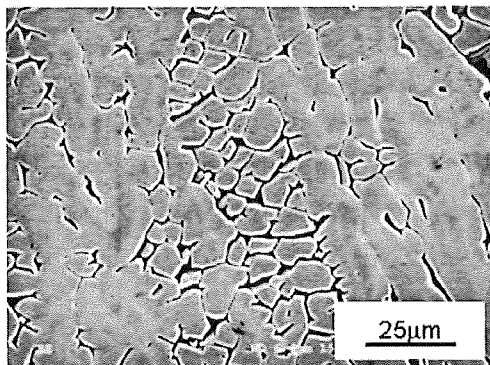


Fig.1 Microstructure of SUS316L weld metal

4. 実験結果および考察

4.1 微小硬さ測定結果

溶接試料中の δ 相の時効に伴う硬度変化を Fig.2 に示す。 γ 相の硬さはいずれの時効条件においても $H_V170 \pm 20$ 程度の一定値を示し時効硬化感受性は認められなかった。310°C時効試料の δ 相は 6,000h 時効で明確に硬化を始め、11,000h 近傍で硬さ最大値に達して、その後 18,000h まで保持してもさらなる硬度上昇は認められなかった。335°C時効試料の δ 相硬さ⁽³⁾は 13,200h までの時効により約 $H_V320\text{--}330$ に達し、飽和していると見ることができる。400°C時効試料は 1,000h まで硬化し、2,000h 時効において軟化が認められた。各温度時効試料にて確認された δ 相の最大硬さは 310°Cおよび 335°Cで約 $H_V320\text{--}330$ 、400°C

で約 H_V420 であった。

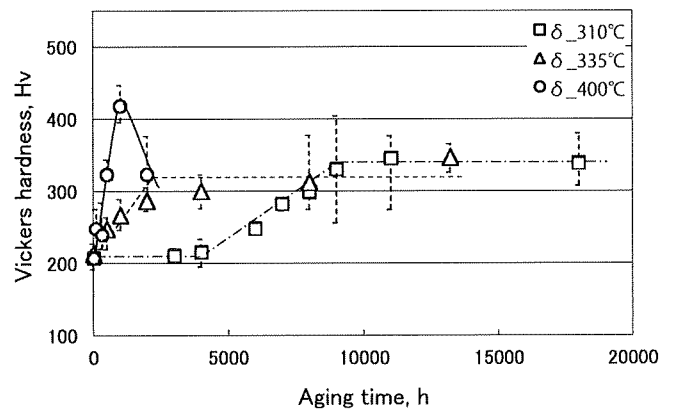


Fig.2 Vickers hardness of δ -phase as a function of aging time at 310°C, 335°C(3) and 400°C

4.2 硬化挙動に関する考察

硬化速度をアレニウスプロットして見かけの活性化エネルギーを算出することで 288°Cへの硬化速度の外挿を行った。また、最大硬さの温度依存性に関する考察を行った。

硬化速度比較のため、Fig.2 中の補助線のように硬化挙動を簡略化した。具体的には、溶接金属中の δ 相は時効温度に依存する一定の速度で硬化し、最大硬さに達した後はそれ以上硬化しないと見なした。Fig.2 より、310°C時効硬化曲線は、4,000h 近傍を境目として、潜伏期と硬化期に明確に分かれると見ることができる。潜伏期間の存在を支持する実験事実としては、铸造 2 相ステンレス鋼の 290°C時効において時効時間 8,760h~17,520h で硬化が顕在化した報告がある。⁽⁵⁾

硬化を引き起こす組織変化が試験温度条件の範囲内で共通であると仮定し、潜伏期を除いた硬化速度の比較を行った。最小二乗法を用いて算出した硬化速度を Table2 に示す。硬化速度を速度定数として Fig.3 のアレニウスプロットを作成した。硬化の見かけの活性化エネルギーは 335-400°Cで 69.6kJ/mol、310-335°Cで 84.8kJ/mol と温度依存性が小さく、400-310°Cで同一の活性化エネルギーを持つと仮定した。最小二乗近似を用いて 3 点を平均し活性化エネルギーを約 80.9kJ/mol と算出し、この値を用いて 288°Cへの硬化速度の外挿を行った。その結果、288°Cにおける硬化速度を 0.0120 H_V/h (105 H_V/y) と予測した。

また、Fig.3 より、310°C時効での飽和硬さは $H_V320\text{--}330$ 程度であるのに対し、400°C時効による最大硬さは約 H_V420 と大きな相違がみられた。

従来、鋳造 2 相ステンレス鋼における時効脆化の活性化エネルギーは、300-400°Cにおいて低い温度ほど大きい値をとる(300-325°Cで約 250kJ/mol)傾向⁽⁶⁾が報告されている。ただしこれは特定の靱性値に達するまでの時効時間の比較より計算した値であり、潜伏期間を考慮した活性化エネルギーではないため単純に比較することができない。本研究において得られた活性化エネルギーの値およびその温度依存性については、正しい解釈を行うべく今後検討を進める。

Table2 Hardening rate at 310°C, 335°C, and 400°C

Aging Temperature (°C)	Hardening rate (Hv/h)	Hardening rate (Hv/y)
310	0.0230	201.4
335	0.0415	363.4
400	0.210	1834

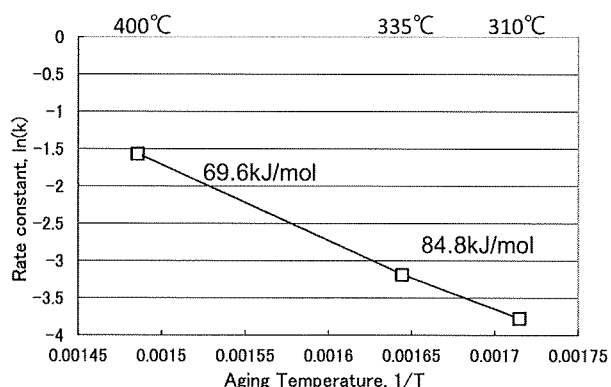


Fig.3 Arrhenius plot of δ -phase hardening rate

4.3 TEM 観察結果および考察

TEM を用いて未時効材および 310°C時効材(11,000h, 18,000h)中の δ 相の観察を行った結果、 δ 相および δ - γ 界面に介在物や析出物は確認されなかった。

組成情報を強調する条件で TEM 観察を行った。未時効試料および 310°C時効試料(11,000h、18,000h)の δ 相の TEM 写真を Fig.4 に示す。未時効試料および時効試料の δ 相に共通して表面性状などに由来するコントラストが見られた。一方で、11,000h ならびに 18,000h 時効試料中の δ 相において未時効試料には無いまだら模様を確認した。スピノーダル分解により δ 相が α' 相と α 相に分離した結果、組成の違いがまだら模様として観察されることが報告されている⁽⁷⁾。参考として 335°Cにて 8,000h 時

効した SUS316L 溶接金属の δ 相の TEM 写真⁽³⁾を Fig.5 に示す。Fig.4 より、未時効試料中の δ 相と比較して時効試料中の δ 相では組成分布を反映するまだら模様が生じていることから、310°C時効試料中の δ 相がスピノーダル分解によって硬化した可能性が高いと判断した。

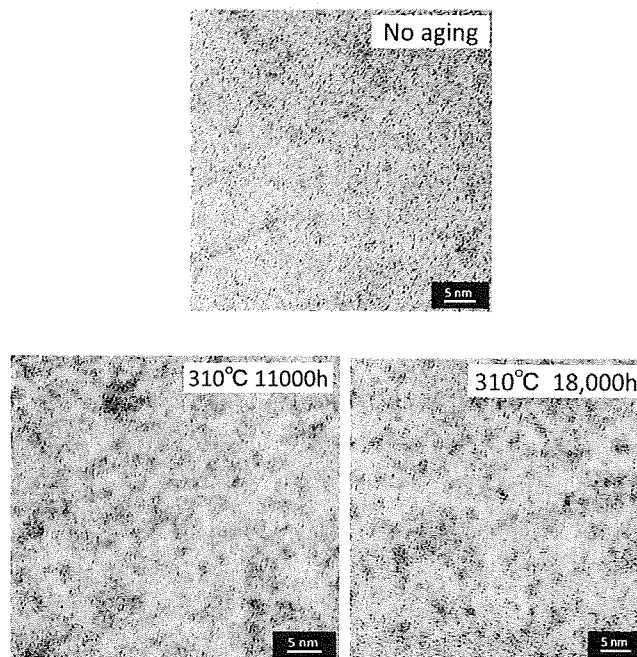


Fig.4 Bright TEM image of δ -phase aged at 310°C for 0h (no aging), 11,000h 18,000h

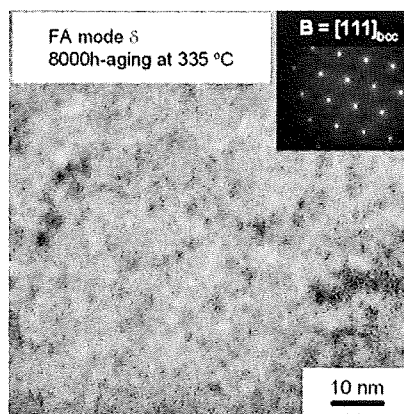


Fig.5 Bright TEM image of δ -phase aged at 335°C for 8,000h⁽³⁾

5. まとめ

12.7%の δ フェライト相を含む SUS316L 溶接金属を 310°C、335°Cおよび 400°Cで時効し、硬度測定および微視組織変化の観察を行った。以下に得られた知見を列記す

る。

・310°C時効試料中の δ 相はおおよそ4,000h経過後から硬度が上昇し始め、11,000hで最大硬さに達したのち18,000hまで保持してもさらなる硬度上昇は認められなかった。

400°C時効試料中の δ 相はH_v420に達した後軟化した。

・測定された δ 相の最大硬さあるいは飽和硬さは、310°Cおよび335°CにおいてH_v320~330程度、一方、400°C時効では約H_v420と大きく異なっていた。

・それぞれの温度における δ 相の硬化速度をアレニウスプロットして活性化エネルギーを算出し、288°Cにおける硬化速度を0.0120H_v/h (105H_v/y)と予測した。ただし、310°C時効においては、時効初期に比較的長い潜伏期間(硬度上昇が現れない期間)が認められた。この潜伏期間の解釈ならびに時効温度依存性については、今後引き続き検討が必要である。

・310°C時効(11,000h、18,000h)後の δ 相のTEM写真から組成のゆらぎを反映したと推察されるまだら模様が認められた。よって310°C時効試料中の δ 相がスピノーダル分解によって硬化した可能性が高いと判断した。

(7)Weng, K.L., Chen, H.R., and Yang, J.R., Materials Science and Engineering A, Vol.379, (2004), pp.119-132.

謝辞

本研究は科学研究費補助金(22760070)の助成を受けたものである。

参考文献

(1)“高経年化技術評価審査マニュアル 2相ステンレス鋼の熱時効” JNES-SS-0812-01, 平成21年4月3日, 原子力安全基盤機構,

http://www.jnes.go.jp/database/pdf_koukeinenka/ss0812.pdf
(参照日2012年3月2日).

(2)Chung, H. M., and Leax, T. R., Materials Science, Vol.6, (1990), pp.249-262.

(3)Hiroshi Abe, Yutaka Watanabe, Metallurgical and Materials Transactions A, 39A(2008), pp.1392-1398..

(4)Chung, H. M., and Chopra, O. K., Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, (1988), pp.359-370.

(5)Jelena Vojvodić-Tuma, Nuclear Engineering and Design, Vol. 238, Issue 7, (2008), pp.1511-1517.

(6)Bonnet, S., Materials Science and Technology, Vol. 6, (1990), pp.221-229.