

ステンレス鋼溶接金属の PWR1 次冷却水模擬環境中の腐食特性 への熱時効と照射の影響

Effects of Thermal Aging and Irradiation on Corrosion Behavior of Austenitic Stainless Steel Weld Metals in Simulated PWR Primary Water

藤井 克彦 (Katsuhiko Fujii)^{*1} 山田 卓陽 (Takuyo Yamada)^{*1}
國谷 耕平 (Kohei Kokutani)^{*1} 福谷 耕司 (Koji Fukuya)^{*1}

要約 热時効したオーステナイト系ステンレス鋼溶接金属にFeイオン照射してフェライト／オーステナイトの相境界の組成変化を調べるとともに、PWR1次冷却水模擬環境中の腐食特性を調べた。热時効後に照射した試料で相境界に顕著な偏析が生じ、耐食性の低下に関係するCr濃度の低下とSi濃度の増加が確認された。さらに、相境界で偏析が生じた試料で相境界に沿った選択的な酸化の進行が確認され、照射に伴い相境界の耐食性が低下することがわかった。

キーワード ステンレス鋼溶接金属、熱時効、照射、相境界の照射誘起偏析、相境界の選択酸化

Abstract The thermal-aged austenitic stainless steel weld metals were irradiated with Fe ions to investigate the composition change of the phase boundary of ferrite / austenite, and the corrosion behavior of the weld metals in a simulated PWR primary water were investigated. Significant segregation occurred at the phase boundary in the specimens irradiated after thermal aging, and it was confirmed that the Cr concentration decreased and the Si concentration increased, which were related to the decrease in corrosion resistance. Furthermore, it was confirmed that selective oxidation progressed along the phase boundary in the specimens in which segregation occurred at the phase boundary, and it was found that the corrosion resistance of the phase boundary decreased with irradiation.

Keywords stainless steel weld metal, thermal aging, irradiation, radiation induced segregation at phase boundary, selective oxidation along phase boundary.

1. はじめに

応力腐食割れ (stress corrosion cracking, SCC) に対して高い耐性を有するオーステナイト系ステンレス鋼においては、加圧水型原子炉 (pressurized water reactor, PWR) の1次冷却水環境でのSCC発生の報告は、酸素滞留域での事象と照射誘起応力腐食割れ (irradiation assisted stress corrosion cracking, IASCC) を除き非常に少ない^{(1)～(5)}。

SCC進展については、非銳敏化ステンレス鋼において、PWR1次冷却水模擬環境の高温B-LiOH溶液環境で冷間加工度依存性とその電位の影響、温度依存性とその冷間加工度の影響、応力依存性とその冷間加工度の影響が調べられている^{(6)～(9)}。その結果、SCC形態は粒界型SCC (intergranular SCC, IGSCC) であり、電位の低い高温水中でもIGSCCの進展が認められている。一方で、銳敏化ステンレス鋼においては、PWR1次冷却水模擬環境ではIGSCC進展は認められない⁽⁶⁾。

また、ステンレス鋼溶接金属においても、PWR1次冷却水模擬環境ではSCC進展は認められない⁽¹⁰⁾。しかし、沸騰水型軽水炉 (boiling water reactor, BWR) の標準水環境や酸素添加高温B-LiOH溶液環境ではデンドライト境界に沿ったSCC進展が生じ、非銳敏化ステンレス鋼のSCC進展速度に近い値も報告されている⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾。さらに、熱時効によりSCC進展速度は増加する傾向が認められている。ステンレス鋼溶接金属はオーステナイト相とフェライト相からなる2相組織であり、それぞれの腐食特性の変化とSCC進展挙動の相関が調べられているが⁽¹⁰⁾⁽¹²⁾、熱時効によるSCC進展の促進機構のみならず、電位依存性についてもその機構はよくわかっていない。

*1 (株)原子力安全システム研究所 技術システム研究所

軽水炉条件を想定した熱時効では、スピノーダル分解とG相の析出によりフェライト相が硬化し、延性脆性遷移温度の上昇や破壊靭性値の低下を生じる。PWR炉内構造物のステンレス鋼溶接部では、中性子照射の寄与を考慮する必要がある。中性子照射によっても熱時効と同様にフェライト相が硬化するが、その微視的な変化は熱時効とは同じではない。さらに、中性子照射によりオーステナイト相も硬化するとともに、相境界の構造や組成も変化すると考えられる。このようなミクロ組織やミクロ組成の変化はステンレス鋼のIASCC研究から明らかかなようにSCCの発生や進展に影響する。また、その変化は時間、中性子照射量の増加とともに大きくなるため、長期間のプラントの供用を想定した場合には、熱時効効果を加味した照射ステンレス鋼溶接金属のSCC評価が必要となる可能性がある。しかし、ステンレス鋼溶接金属のPWR1次冷却水模擬環境での腐食特性への熱時効と照射の影響、それらの重畳影響はほとんど調べられていない。そこで、長期間の中性子照射によるステンレス鋼溶接金属のミクロ組織変化を把握するとともに、腐食およびSCC特性を調べて照射ステンレス鋼溶接金属のIASCC挙動を検討することが必要である。

本研究では、熱時効およびFeイオンで模擬照射したステンレス鋼溶接金属をPWR1次冷却水模擬環境で腐食試験して、照射ステンレス鋼溶接金属の腐食特性を調べた。

2. 実験方法

2.1 供試材

400°Cで100時間、1,000時間、10,000時間それぞれ時効した308Lおよび316L溶接金属とその未時効材を供試材として用いた。以下、それぞれ100h時効材、1kh時効材、10kh時効材、未時効材と呼ぶ。

表1に化学組成を示すとともに、図1に308L溶接金属を例として未時効材の代表的な金相組織を示

した。フェライト相の含有量は12~15%である。フェライト相はオーステナイト下地に幅数μmの樹枝状に分散しており、連続的に存在していた。また、316L溶接金属も同様な組織であり、フェライト相の含有量は約15%である。なお、400°Cの時効による金相組織の変化はともに認められていない。

未時効材および時効材に対して、京都大学イオン照射設備DuETでイオン照射試験を実施した。照射には、6.4 MeVのFe³⁺イオンを用いた。照射温度は300°Cであり、深さ600 nmでの照射量0.2 dpa（損傷速度3.3×10⁻⁵ dpa/s）、照射量1 dpa（損傷速度1.0×10⁻⁴ dpa/s）、照射量5 dpa（損傷速度3.3×10⁻⁴ dpa/s）の照射を行った。なお、損傷量の計算にはSRIM2006を用い、はじき出しエネルギーをE_d=40 eVとして行った⁽¹³⁾。注入されたFeイオンの600 nm深さ位置での量は最大0.005 at%である。時効材と未時効材に対してイオン照射した試料をそれぞれ時効0.2dpa照射材、時効1dpa照射材、時効5dpa照射材、未時効0.2dpa照射材、未時効1dpa照射材、未時効5dpa照射材と呼ぶ。

フェライト相およびオーステナイト相の硬さの変化ならびにアトムプローブ(atom probe tomography, APT)測定によるスピノーダル分解および溶質原子クラスタの形成に関するデータは既に報告済みである⁽¹⁴⁾。以下にその概要を示す。

- 熱時効により増加したフェライト相の硬さは照射により減少する。その原因是熱時効によるスピノーダル分解が低減するためである。

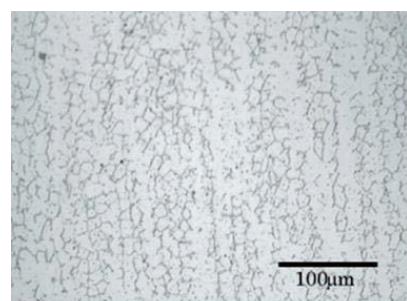


図1 308L溶接金属の組織

表1 308Lおよび316L溶接金属の化学組成 (wt%)

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

- ・イオン照射のように速い損傷速度条件下では照射がスピノーダル分解への熱時効影響を加速しない。
- ・照射により形成するクラスタは熱時効の有無によらず類似しており、クラスタ形成に対する熱時効と照射の重畠影響は小さい。
- ・Mo はスピノーダル分解を抑制するのに対して、クラスタ形成を促進する効果がある。

2.2 フェライト/オーステナイトの相境界のAPT分析

集束イオンビーム (focus ion beam, FIB) 加工装置を用いてフェライト相とオーステナイト相の境界を含む試験片を採取し、APT 測定用の針状の試料を作製した。針状の試料は軸がイオン照射面に平行で、深さ 600 nm になるように作製した。これにより、APT 測定された領域はほぼ一定の照射量と見なすことができる。

APT 測定には、CAMECA 社製の LEAP3000XHR を用いた。測定には電圧パルスモードを用い、試料温度 50 K、パルス比 0.15 とした。APT 測定で収集したデータは、質量／電荷比ごとに元素の種類を決定し、Fe, Cu, Ni, Fe/Ni-58, Mn, Si などの 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成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、電界蒸発場 (Evaporation Field) 33.0 V/nm とアトムマップの伸長係数 (Image Compression Factor) 1.1 を用いた。また、Fe と Ni の化学組成の割合から質量 58 の原子の多くが Ni と考えられることから、以下の評価では質量 58 の原子は Ni として取り扱った。

2.3 腐食試験

腐食試験は、温度 320°C の PWR1 次冷却水模擬環境 (500 ppmB + 2 ppmLi + 30 cc/kg·H₂O) 中で 1,000 時間浸漬して実施した。なお、すべての試料は 1 つのオートクレーブで一度に浸漬した。これは、表面酸化層のうち腐食生成物は試験に使用するオートクレーブや腐食試験のバッチにより影響を受けることがあるため、その影響を極力排除するためである。

2.4 表面酸化層の観察

腐食試験後、表面をデジタルマイクロスコープ (キーエンス製 VHX) と走査型電子顕微鏡 (scanning electron microscope, SEM : Zeiss 製 ULTRA55) で観察して腐食生成物の形成を調べた。また、クロスセクションポリッシャー (日本電子製 IB-19530CP) を用いて試験片の断面を加工して、SEM で断面組織観察を行い、内層酸化を調べた。

3. 結果

3.1 フェライト/オーステナイトの相境界

図 2(1) と (2) に 308L 溶接金属のフェライト/オーステナイトの相境界のアトムマップを示した。上側がフェライト相であり、下側がオーステナイト相である。図 2(1) は時効前の試料であり、相境界でわずかな Ni と Mn の偏析と顕著な P と C の偏析が認められる。Cr についてはフェライト相で濃度が高いが、相境界での変化は認められない。図 2(2) は 400°C で 10,000 h の熱時効後の試料であり、フェライト相にスピノーダル分解による Cr 濃度分布が認められる。これに対して、オーステナイト相では均一な元素分布である。相境界では Ni と Mn, Si, P, C の偏析が認められるが、Cr に偏析は認められない。熱時効に伴う相境界での偏析の変化は小さいことがわかった。

図 2(3) と (4) に 316L 溶接金属のフェライト/オーステナイトの相境界のアトムマップを示した。上側がフェライト相であり、下側がオーステナイト相である。図 2(3) は 400°C で 1,000 h の熱時効後の試料であり、フェライト相にスピノーダル分解による Cr 濃度分布と Ni, Mn, Si が集積した溶質原子クラスタが認められる。これに対して、オーステナイト相では均一な元素分布である。相境界では Ni と Mo, Mn, Si, P の偏析が認められるが、Cr に偏析は認められない。図 2(4) は 400°C で 1,000 h の熱時効後に 300°C で 5 dpa 照射した試料である。照射によりフェライト相においては、スピノーダル分解が緩和されているが、Ni と Si が集積した溶質原子クラスタは照射前と同様なものが認められる。これに対して、オーステナイト相では照射により形成したと考えられる Si クラスタが認められる。相境界では Ni と Si, P の偏析が認められるが、照射前にあった Mo と Mn の濃化は認められず、逆に相

境界にて欠乏する傾向が認められる。さらに、相境界では Cr の著しい欠乏が認められ、照射に伴い相境界で濃度変化が生じることがわかった。

図 3 に相境界での濃度変化をまとめて示した。相境

界からマイナス側がフェライト相であり、プラス側がオーステナイト相である。図 4 に相境界での組成の比較を示した。熱時効による相境界での組成の変化は大きくないが、照射により Cr 濃度は 20 %より低下する

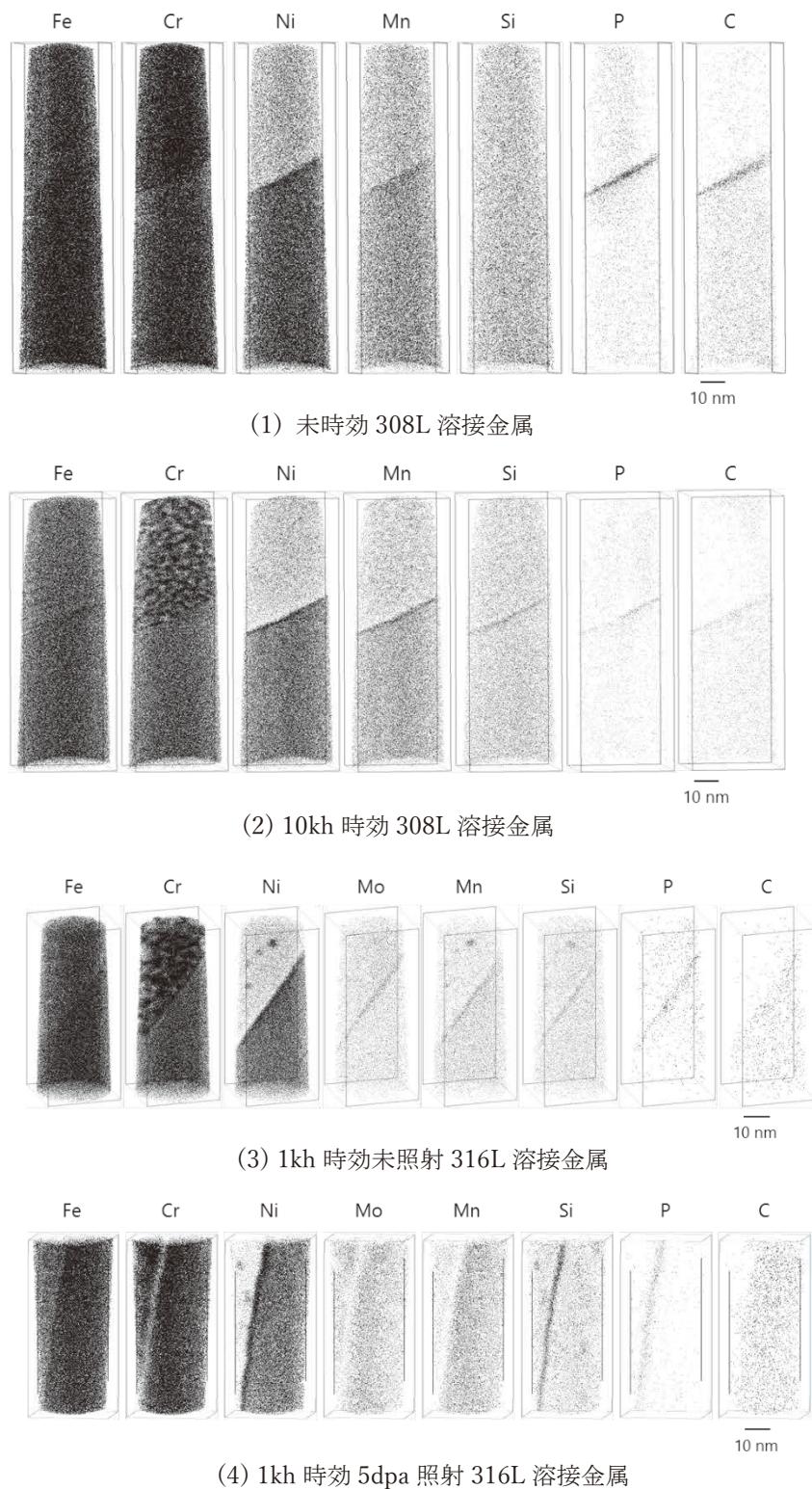


図 2 フェライト/オーステナイト相境界のアトムマップ

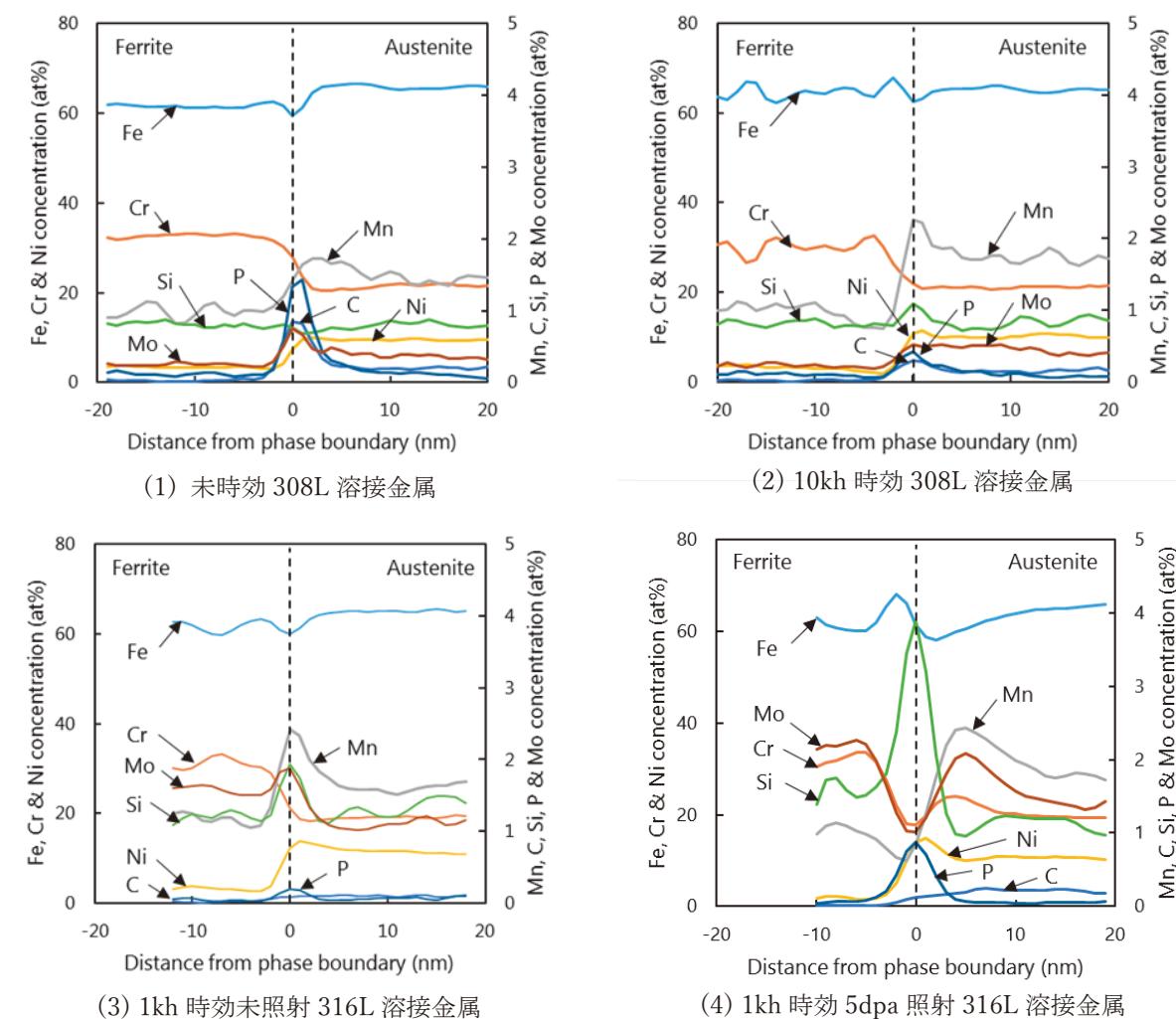


図3 フェライト/オーステナイト相境界での濃度変化

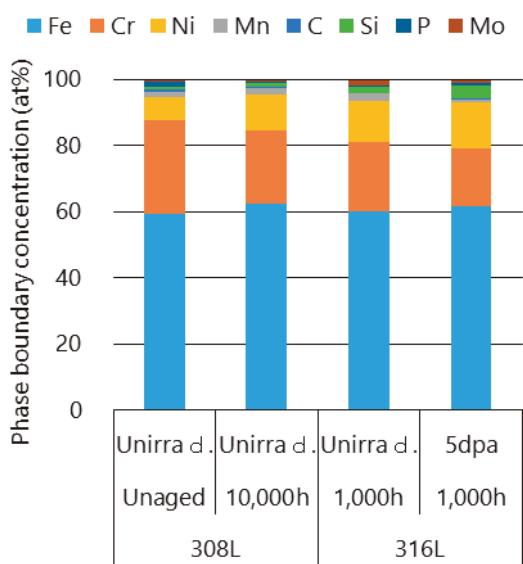


図4 热時効および照射によるフェライト/オーステナイト相境界の組成の変化

とともに、Si 濃度は母相の 4 倍程度まで濃化することがわかった。

3.2 表面酸化層

腐食試験後に表面をデジタルマイクロスコープで観察した結果を図5に示した。比較的厚く腐食生成物が存在することを示唆する茶色と青色の部分と比較的薄いことを示唆する金色の部分が表面に観察されるが、熱時効時間や照射量に依存した傾向は認められない。

図6と7に腐食試験後の表面をSEM観察した結果を示した。熱時効のみの試料および照射量の少ない試料では島状に腐食生成物が形成していることがわかる。これに対して、照射量が増加すると熱時効の有無にかかわらず腐食生成物が分散して均一に形成する傾向

が認められる。高倍での観察の結果、腐食生成物は大きさによらずファセットを有しており、粗大な腐食生成物はフェライト相とオーステナイト相の界面に形成していることがわかった。また、フェライト相は微細な腐食生成物で緻密に覆われていることがわかった。

図8に316L溶接金属試料に対してSEMで断面組織観察を行った結果を示す。未時効材、10kh時効材、未時効5dpa照射材、10kh時効5dpa照射材を代表例として観察を行った。暗く細い組織がフェライト相である。すべての試料で内層酸化はオーステナイト相で生じており、フェライト相はほとんど酸化されていないことが確認された。このような相による酸化挙動の違いは、オーステナイトとフェライトの2相からなるステンレス鉄鋼のCF8M鋼でも報告されており、低電位の高温水中ではオーステナイト相が優先的に酸化され、フェライト相はほとんど酸化されない⁽¹⁵⁾。

フェライト/オーステナイトの相境界に着目すると、未時効材ではオーステナイト相からフェライト相に向かって内層酸化膜が薄くなる傾向がある。熱時効材でも同様な傾向であり、熱時効による相境界の腐食挙

動への影響は認められない。これに対して、照射材では相境界でのオーステナイト相の腐食が促進される傾向が確認され、熱時効後に照射した試料では顕著な酸化が認められた。

4. 考察

フェライト/オーステナイトの相境界に着目したミクロ組成分析の結果、熱時効のみでは相境界で組成に顕著な変化は生じないが、照射を受けると著しい偏析が相境界で生じることが明らかになった。同様な相境界での偏析が3 dpaプロトン照射された308L溶接金属で報告されている⁽¹⁶⁾。

顕著な組成変化は、Cr濃度の低下とSi濃度の増加であり、ともに耐食性が低下する方向に作用する変化である。腐食試験後の表面の断面SEM組織観察により、相境界に偏析が生じた試料で相境界に沿った酸化の進行が観察された。この結果は照射によりオーステナイトステンレス鋼溶接金属の耐食性は低下し、IASCC感受性が発現する可能性を示唆する。

これまでの長時間熱時効した溶接金属によるSCC

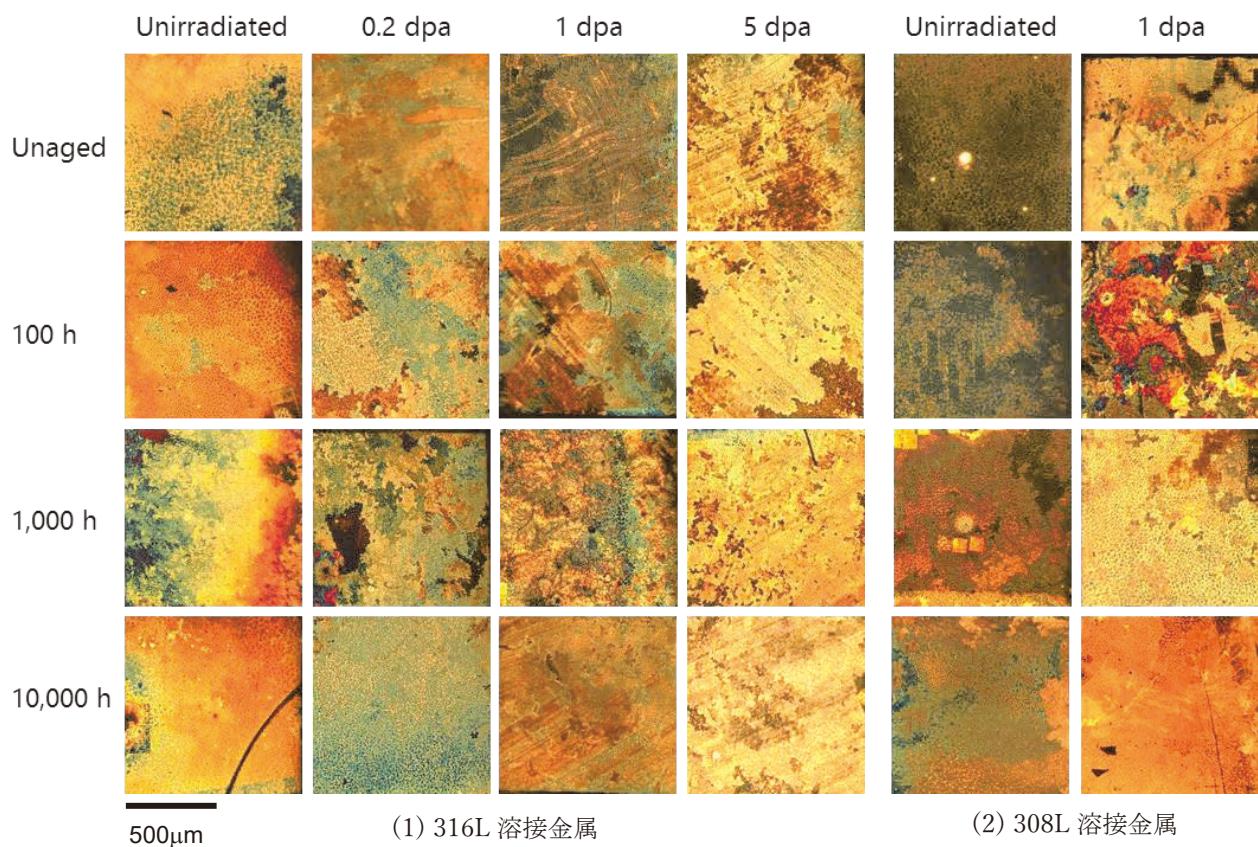


図5 腐食試験後の試料表面のデジタルマイクロスコープ観察結果

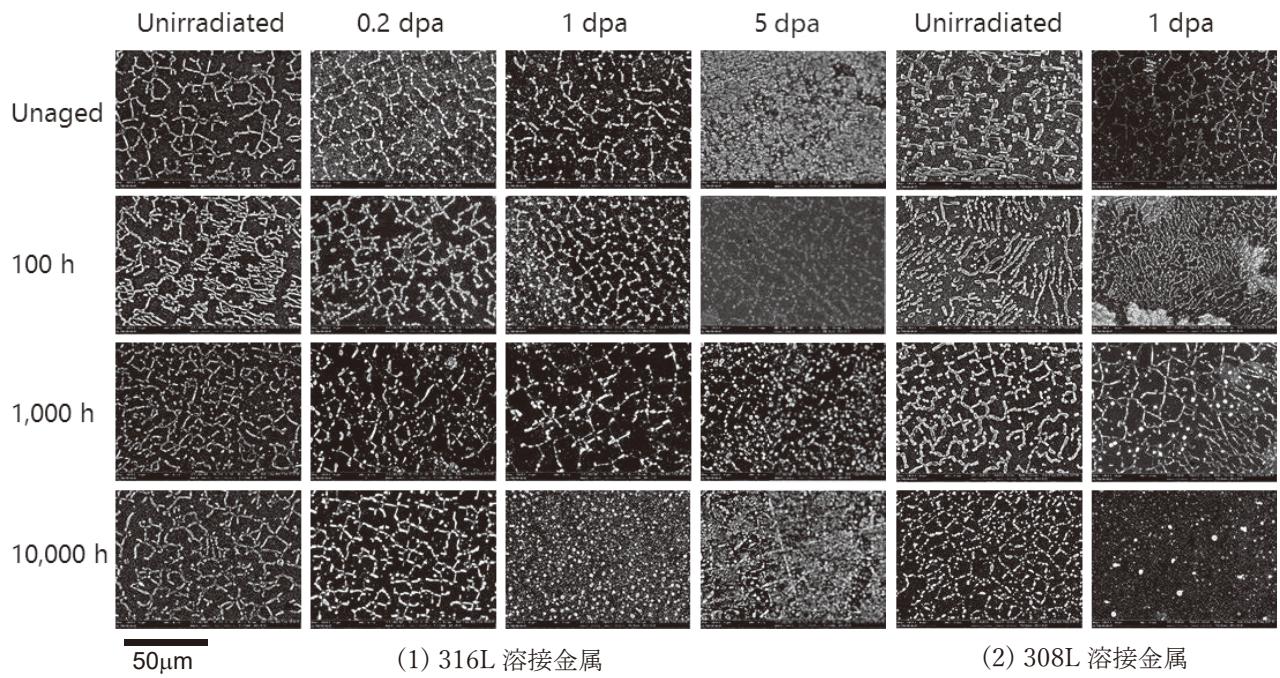


図6 腐食試験後の試料表面のSEM観察結果(×1,000)

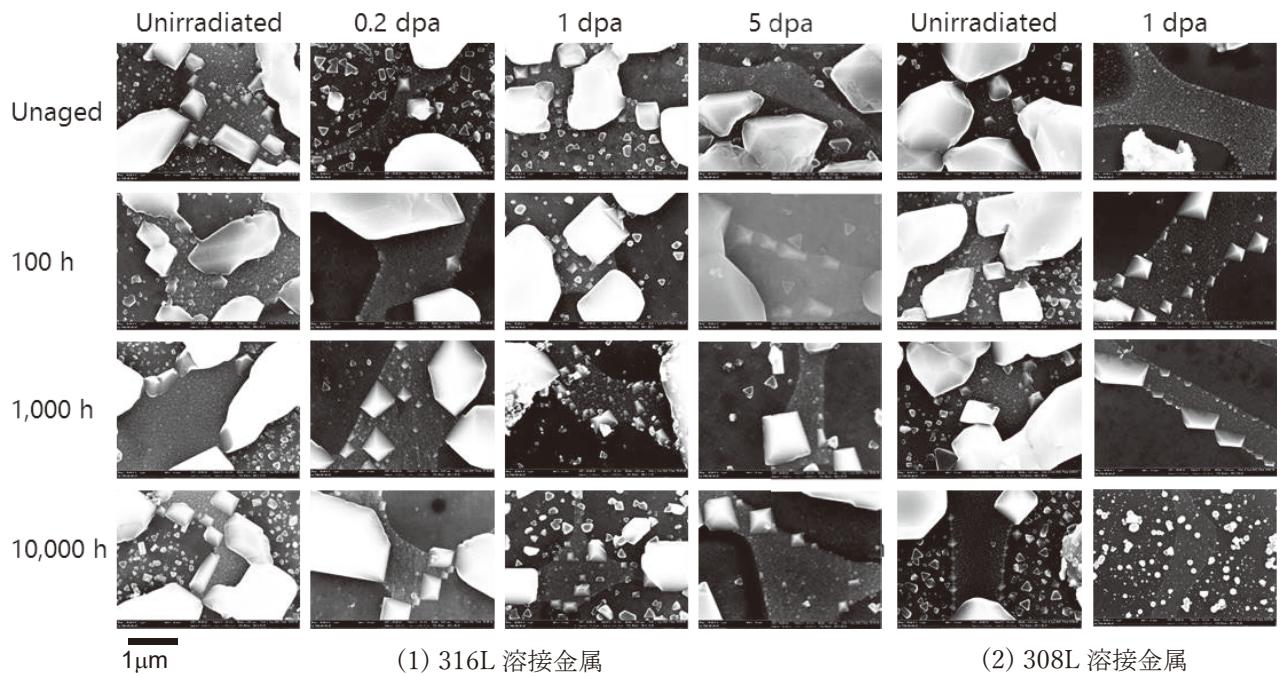


図7 腐食試験後の試料表面のSEM観察結果(×30,000)

研究では、溶存水素を含む還元性低電位の高温水環境では、熱時効は SCC の感受性を促進しないことが確認されている⁽¹⁰⁾。これは SCC の進展経路であるフェライト/オーステナイトの相境界の組成、特に耐食性に影響する Cr 濃度や Si 濃度が熱時効だけでは変化しないことが原因と考えられる。

イオン照射したステンレス鋼溶接金属のフェライ

ト/オーステナイトの相境界の組成変化に起因すると考えられる相境界に沿った選択的な酸化の促進が認められたことから、同様な相境界での組成変化が中性子照射された溶接金属でも生じているかを実機材等で調べるとともに、腐食試験および IASCC 試験による検討が必要と考えられる。

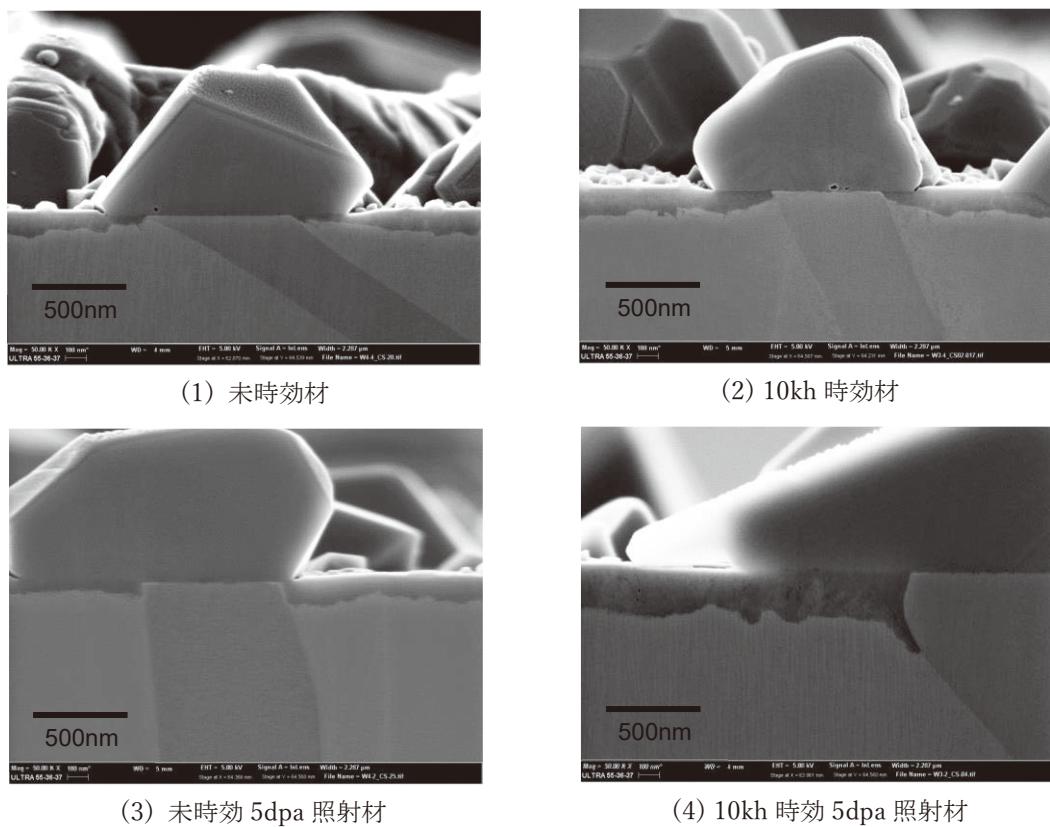


図8 316L溶接金属の相境界部の断面のSEM観察結果

5. まとめ

熱時効したステンレス鋼溶接金属にイオン照射してフェライト/オーステナイトの相境界の組成変化を調べるとともに、PWR1次冷却水模擬環境中の腐食特性を調べた。熱時効後に照射した試料で相境界に顕著な偏析が生じ、耐食性の低下に関係するCr濃度の低下とSi濃度の増加が確認された。腐食試験の結果、相境界で偏析が生じた試料で相境界に沿った選択的な酸化の進行が確認された。

同様な相境界での組成変化が生じる中性子照射された溶接金属でも相境界に沿った選択的な酸化の発生が考えられる。今後、中性子照射されたステンレス鋼溶接金属による腐食試験およびIASCC試験による検討が必要である。

文献

- (1) T. Couvant, P. Moulart, L. Legras, P. Bordes, J. Capelle, Y. Rouillon, T. Balon, "PWSCC of Austenitic Stainless Steels of Heaters of

Pressurizers," *Proc. Int. Symp. on Fontevraud 6*, SFEN, A100 (2006).

- (2) N. Matsubara, T. Kobayashi, K. Fujimoto, Y. Nomura, N. Chigusa, S. Hirano, "Research Programs on SCC of Cold-worked Stainless Steel in Japanese PWR N.P.P.," *Proc. Int. Symp. on Fontevraud 7*, FNES, A099 (2010).
- (3) G.O. Ilevbare, F. Cattant, N.K. Peat, "SCC of Stainless Steels under PWR Service Conditions," *Proc. Int. Symp. on Fontevraud 7*, FNES, A115 (2010).
- (4) IRSN's Position on Safety and Radiation Protection at Nuclear Power Plants in France, 2012, IRSN report DG/2013-00005-EN.
- (5) 原子力規制庁「大飯3号機加圧器スプレーライン配管溶接部における有意な指示に係る公開会合」資料.
- (6) K. Arioka, T. Yamada, T. Terachi, R.W. Staehle, "Intergranular Stress Corrosion Cracking Behavior of Austenitic Stainless Steels in Hydrogenated High-Temperature

- Water," Corrosion 62 (2006) 74–83.
- (7) K. Arioka, T. Yamada, T. Terachi, G. Chiba, "Influence of Carbide precipitation and Rolling Direction on Intergranular Stress Corrosion Cracking of Austenitic Stainless Steels in Hydrogenated High-Temperature Water," Corrosion 62 (2006) 568–575.
- (8) K. Arioka, T. Yamada, T. Terachi, G. Chiba, "Cold Work and Temperature Dependence of Stress Corrosion Crack Growth of Austenitic Stainless Steels in Hydrogenated and Oxygenated High-Temperature Water," Corrosion 63 (2007) 1114–1123.
- (9) K. Arioka, T. Yamada, T. Terachi, T. Miyamoto, "Dependence of Stress Corrosion Cracking for Cold-Worked Stainless Steel on Temperature and Potential, and Role of Diffusion of Vacancies at Crack Tips," Corrosion 64 (2008) 691–706.
- (10) 山田卓陽, 寺地巧, 宮本友樹, 有岡孝司, "ステンレス鋼溶接金属部の高温水中 SCC 進展挙動－腐食電位, 鋼種, 熱時効, 冷間加工および温度の影響－," INSS JOURNAL 16 (2009) 127–135.
- (11) T. Lucas, R. Ballinger, H. Hanninen, T. Saukkonen, "Effect of Thermal Aging on SCC, Material Properties and Fracture Toughness of Stainless Steel Weld Metals," *Proc. 15th Int. Conf. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors*, TMS, 883 (2011).
- (12) 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 26 (2019) 136–144.
- (13) J.F. Ziegler, J.P. Biersak, SRIM2006 (Stopping and Range of Ion in Materials). Available from: <http://www.srim.org>.
- (14) 藤井克彦, 福谷耕司, "オーステナイト系ステンレス鋼溶接金属のミクロ組織への熱時効と照射の影響," INSS JOURNAL 25 (2018) 75–90.
- (15) 山田卓陽, 寺地巧, 宮本友樹, 有岡孝司, "ステンレス鋳鋼の高温水中 SCC 進展挙動－腐食電位, 鋼種, 熱時効, 冷間加工および冷間加工の影響－," INSS JOURNAL 18 (2011) 158–169.
- (16) X. Lin, Q. Peng, En-H. Han, W. Ke, C. Sun, Z. Jiao, "Irradiation-Induced Segregation at Phase Boundaries in Austenitic Stainless Steel Weld Metal," Scripta Mat. 149 (2018) 11–15.