

高温純水中における 18-8 系オーステナイトステンレス鋼溶接部の応力腐食割れ

藤原 和雄*・泊里 治夫*・下郡 一利*・福塚 敏夫*²

Stress Corrosion Cracking at the Weldments of 18-8 Austenitic Stainless Steels in High Temperature Deionized Water

Kazuo FUJIWARA, Haruo TOMARI, Kazutoshi SHIMOGORI, and Toshio FUKUZUKA

Synopsis :

Stress corrosion cracking (SCC) behavior of several commercial 18-8 stainless steels (SUS 304, 304L, 304ELC, 321, and 347) in high temperature deionized water, has been studied in connection with micro-structures on the welded joints with various heat inputs using double U-bend specimens. The influence of cooling time and prestrain at the welding on SCC was also investigated on SUS 304 heat treated to simulate the welding thermal cycle. Besides, the correlation between the susceptibility to intergranular stress corrosion cracking (IGSCC) and the susceptibility to intergranular corrosion in the Strauss solution was investigated on the weldments of these steels.

Both deep IGSCC and shallow transgranular stress corrosion cracking (TGSCC) were recognized. The IGSCC was observed in the heat affected zone of SUS 304 weldment with high heat input (Ca. 25 000 Joule/cm) and SUS 321 weldment with any heat input (10 000~25 000 Joule/cm). Although the weldments of SUS 304L, 304ELC, and 347 were immune to IGSCC, they were susceptible to TGSCC. It was concluded that reducing the carbon content in steel was most beneficial to prevent the IGSCC irrespective of non-stabilized and stabilized steel but this was not an effective means to prevent the TGSCC in high temperature deionized water.

1. 緒 言

沸騰水型発電用原子炉 (BWR) の一次冷却水循環用の配管系に使用されている 304 ステンレス鋼の応力腐食割れはそのほとんどが溶接熱影響部で発生するとされており¹⁾, クロム炭化物の粒界析出に起因するクロム欠乏層の生成による粒界割れであるといわれている²⁾.

この BWR 環境, すなわち溶存酸素を含む高温 (約 290°C) 純水中における粒界応力腐食割れ現象を実験室的に再現しようとする研究例は多数に昇つているが, それらのほとんどは等温長時間の強度の鋭敏化熱処理を施した試料を用いて行つた実験結果に関するものであり, 溶接材を用いた例は少ない. また, 一部の溶接材を用いた研究においても防止対策材として有効と考えられる極低炭素鋼 (C含有量 0.03% 以下) や安定化鋼を用いた

例はほとんどなく, かつ応力腐食割れ感受性と溶接条件や顕微鏡組織との関連性についても不明の点が多い.

本研究では市販級の代表的な 18-8 系ステンレス鋼の入熱量の異なる溶接継手について, 高温純水中における応力腐食割れ感受性を顕微鏡組織との関連で比較検討するとともに, 溶接熱サイクル再現熱処理により溶接時の冷却時間および予歪みの影響についても検討を行つた.

2. 実験方法

2.1 供試材料

供試材料は Table 1 に示す化学成分の 18-8 系ステンレス鋼 5 種で, 鋼管製造用管材ピレットより, 熱間鍛造, 熱間圧延および冷間圧延を経て 8 mm t × 140 mm w × L mm l の鋼板を製作し, 1 050°C で 30 min 加熱後水冷の溶体化熱処理を施したものをを用いた.

昭和 52 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 55 年 6 月 18 日受付 (Received June 18, 1980)

* (株)神戸製鋼所中央研究所 (Central Research Laboratory, Kobe Steel, Ltd., 1-3-18 Wakino-hama-cho Chuo-ku Kobe 651)

*² (株)神戸製鋼所中央研究所 工博 (Central Research Laboratory, Kobe Steel, Ltd.)

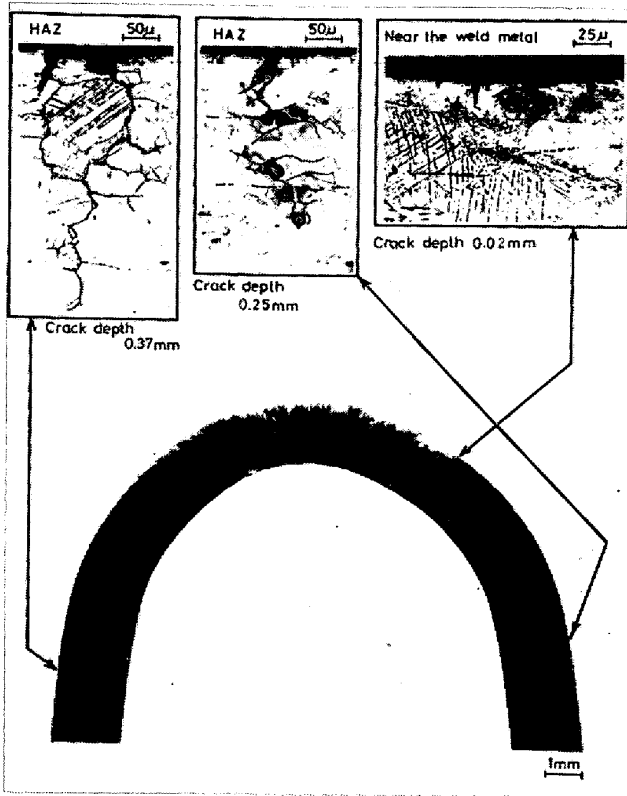


Photo. 1. SCC of high heat input weldment of SUS 304.

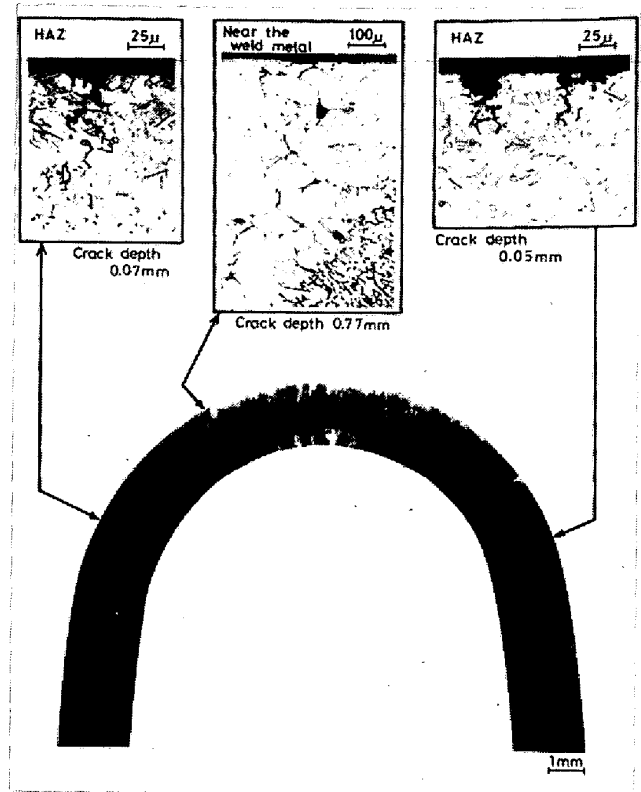


Photo. 2. SCC of low heat input weldment of SUS 321.

あつた. その状況の代表例を Photo. 1 に示す.

SUS 304L 鋼にはいずれの入熱量溶接材においても、深さ約 0.07 mm の浅い貫粒割れのみが認められた.

SUS 304ELC 鋼は高入熱量溶接材のみ実験に供したが、SUS 304L 鋼の場合と同様深さ約 0.05 mm の浅い貫粒割れであつた.

SUS 321 鋼はすべての試験片に割れが認められ、それらのほとんどは粒界割れであつた. 最大割れ深さを示した部位はいずれの入熱量溶接材においても溶接金属のごく近傍であり、その深さは入熱量の増加とともに軽減する傾向が認められた. Photo. 2 に低入熱量溶接材に生じた応力腐食割れ発生状況の例を示す. また、Photo. 3 は溶接金属近傍の割れを拡大したものであるが、割れは溶接金属の部分で停つていることがわかる.

SUS 347 鋼は高入熱量溶接材のみ実験に供したが、最大深さ 0.02 mm の貫粒割れであり、SUS 321 鋼に認められたような溶接金属近傍の粒界割れは認められなかつた.

3.2 溶接材の顕微鏡組織

Photo. 4, 5 および 6 はそれぞれ SUS 304, SUS 304L および SUS 321 の各入熱量溶接材について溶接金属近傍、溶接金属より 5 mm 離れた部位および溶接金属より 10 mm 離れた部位の光学顕微鏡組織を示すもの

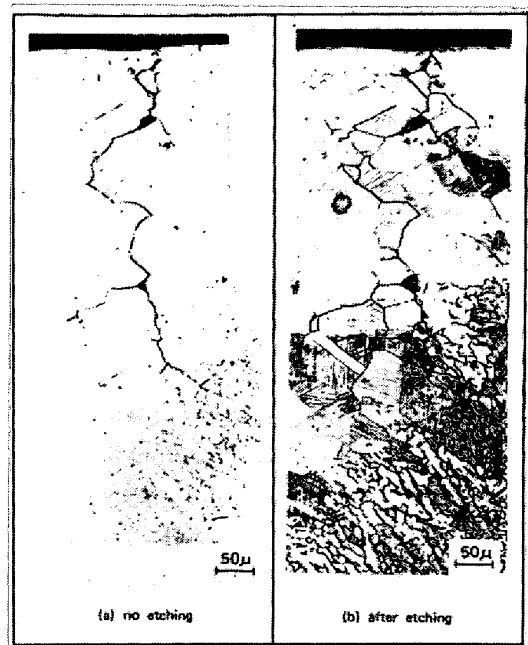







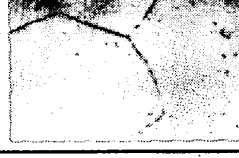



Photo. 3. SCC of low heat input weldment of SUS 321 (magnification of HAZ).










である.

SUS 304 鋼はいずれの入熱量溶接材にも炭化物の粒界析出が認められたが、入熱量の増加に伴って炭化物の粒界に析出する範囲が溶接金属より離れ、かつ広くなる

Steel	Welding heat input (joule/cm)	Location (distance from the weld metal)		
		Near the weld metal	5mm from the weld metal	10mm from the weld metal
SUS 304	Low heat input TIG: 7,543 SMA: 8,228			
	Medium heat input TIG: 14,374 SMA: 15,906			
	High heat input TIG: 18,720 SMA: 23,110			

10μ

Photo. 4. Microstructures of SUS 304 weldments with different heat inputs.

Steel	Welding heat input (joule/cm)	Location (distance from the weld metal)		
		Near the weld metal	5mm from the weld metal	10mm from the weld metal
SUS 304L	Low heat input TIG: 8,014 SMA: 8,228			
	Medium heat input TIG: 14,374 SMA: 15,000			
	High heat input TIG: 19,611 SMA: 23,110			

10μ

Photo. 5. Microstructures of SUS 304L weldments with different heat inputs.

傾向を示した。また、炭化物の析出量も溶接入熱量の増加とともに増大し、かつ連続的になる傾向が認められた。

SUS 304L 鋼では若干の炭化物の粒界析出が認められたが SUS 304 鋼に比べるとはるかに少なかった。また、溶接入熱量と炭化物の粒界析出状態との関連は明らかでない。

SUS 304ELC 鋼の高入熱量溶接材では炭化物の粒界析出はほとんど認められなかった。

SUS 321 鋼の場合には、いずれの入熱量溶接材でも

溶接金属から 5 mm 以上離れた部位では炭化物 (TiC) が結晶粒内に多量に析出しており、粒界析出物は特に認められなかった。一方、溶接金属近傍においては結晶粒が著しく粗大化しており炭化物の粒内析出はほとんどなく、逆に粒界に析出するようになった。この溶接金属近傍の粒界析出量は溶接入熱量の増加に伴って減少する傾向を示した。

SUS 347 鋼の高入熱量溶接材についても SUS 321 鋼と類似の傾向にあつたが、溶接金属近傍における炭化物の粒界析出量は SUS 321 鋼の高入熱量溶接材に比べる

Steel	Welding heat input (joule/cm)	Location (distance from the weld metal)		
		Near the weld metal	5mm from the weld metal	10mm from the weld metal
SUS 321	Low heat input TIG: 7,637 SMA: 9,567			
	Medium heat input TIG: 13,706 SMA: 17,126			
	High heat input TIG: 20,280 SMA: 24,961			

Photo. 6. Microstructures of SUS 321 weldments with different heat inputs.

とはるかに少なかった。

3.3 溶接熱サイクル再現熱処理材の応力腐食割れ感受性および顕微鏡組織

Fig. 3 は SUS 304 鋼溶接熱サイクル再現熱処理材の応力腐食割れ試験結果を図示したものである。また、Photo. 7 および 8 はそれぞれ予歪みを与えない場合と予歪みを与えた場合について代表的な割れ形態および炭化物の析出状況を示すものである。

3.3.1 予歪みを与えない場合

最高加熱温度が 800°C の場合 800°C から 500°C の冷却時間が 70~900 s の範囲内で応力腐食割れ深さはほとんど差がなく、最大割れ深さは約 0.12 mm であつた。

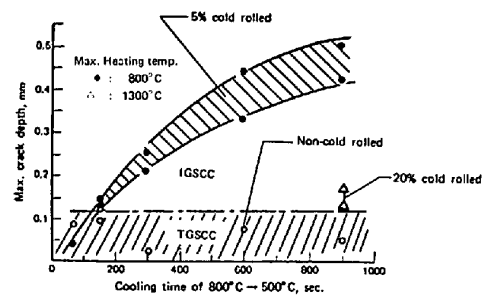


Fig. 3. Effects of cooling time and prestrain on the SCC susceptibility of SUS 304 heat treated to simulate the welding thermal cycle.

割れ形態は大部分が貫粒割れであつた。一方、最高加熱温度が 1300°C で冷却時間が 900 s の場合は割れ深さ

Steel	Max. heating temp. Cooling time, sec.	800°C					1300°C
		70	150	300	600	900	900
SUS 304	Cross section						
	Microstructure of grain boundary						

Photo. 7. Effects of cooling time on the SCC susceptibility and microstructures of non-prestrained SUS 304.

Steel	Max. heating temp. Cooling time, sec.	800°C					1300°C
		70	150	300	600	900	900
SUS 304 5% and 20% (right end photo.) cold rolled	Cross section						
	Microstructure of grain boundary						
Prestrain, %		5					20

Photo. 8. Effects of cooling time on the SCC susceptibility and microstructures of prestrained SUS 304.

が約 0.15 mm で割れ形態も起点部より粒界割れであった。

これらの試料について炭化物の粒界析出状態を観察すると、冷却時間が 150 s 以上で粒界に炭化物の析出が認められるようになり、冷却時間の増加とともにその量が增大する傾向にあった。

3.3.2 予歪みを与えた場合

予歪みとして 5% の冷間加工を施した場合は冷却時間が 70 s では予歪みを与えない場合と同様の貫粒割れを呈した。一方、150 s 以上の冷却時間になると割れ感受性は急激に高まり冷却時間の増加とともに割れ深さが増大した。割れ形態も粒界割れとなつた。

予歪みとして 20% の冷間加工を施した場合は 5% 冷間加工材に比べると割れ深さは約 1/3 程度に浅くなつていたが、この場合も割れ形態は粒界割れであつた。

これらの試料について炭化物の粒界析出状態を観察すると冷却時間が 150 s 以上になると炭化物が明瞭に認められるようになり、冷却時間が長くなるとともに析出量が増加し、同じ冷却時間で比較すると予歪みを与えない場合に比べてかなり増大していた。

3.4 溶接材の粒界腐食感受性

JIS に規定されたストラウス粒界腐食試験は 16 h 浸漬になつているが、この時間内ではいずれの溶接材もほとんど粒界腐食を受けなかつたので浸漬時間を大幅に延長し 500 h の浸漬を行ったがこの場合も断面顕微鏡観察によつて侵食深さを測定し得る程度の粒界腐食は認められなかつた。しかし、試験片表面を肉眼で観察すると溶接熱影響部がエッチされた状態になつており、溶接金属

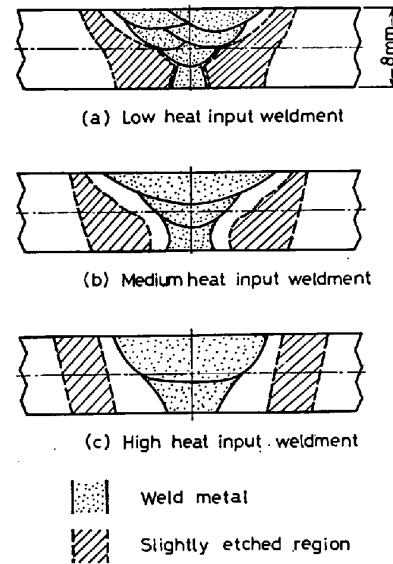


Fig. 4. Sensitized region of SUS 304 weldments observed after 500 hours' immersion in Strauss solution

や鋭敏化域が明瞭に区別できた。Fig. 4 は SUS 304 鋼の溶接線に直角な断面についてそのような状態をスケッチしたものである。

SUS 304 鋼では溶接入熱量が高くなるに従つて鋭敏化領域が溶接金属より離れ、また鋭敏化領域の幅は板厚中心部と比較すると入熱量の高いほどむしろ狭くなる傾向にあつた。また、SUS 321 鋼ではいずれの入熱量溶接材でも溶接金属のごく近傍に狭い鋭敏化領域が認められたが、その他の供試鋼にはそのような領域は観察されなかつた。

このように、本実験範囲における溶接条件ではいずれ

の溶接材もストラウス粒界腐食試験によつて検出されるほどには鋭敏化されていないことがわかつた。

4. 考 察

高温純水中におけるオーステナイトステンレス鋼の粒界応力腐食割れが Cr 炭化物の粒界析出に基づく Cr 欠乏層の生成に起因することは既に多くの研究により明らかにされており、本研究の結果もこれを支持しているが本研究より溶接継手特有の問題として 2~3 の点が挙げられるので、以下に主としてこれらの点について考察する。

4.1 粒界応力腐食割れに及ぼす C 量と鋭敏化度の影響

本研究で行つた非安定化鋼の溶接継手では鋼中の C 含有量が約 0.028% 以下であれば高温純水による粒界応力腐食割れに対する鋭敏化を生じないことが明らかとなつたが、これらの鋼種でも恒温長時間の鋭敏化熱処理条件下では粒界応力腐食割れの生じることが知られており^{3,4)}、これらの結果の溶接継手への適用には限界があると考えられる。

また、SUS 304 鋼や SUS 321 鋼の溶接継手のストラウス粒界腐食試験では表面層の粒界近傍がわずかに腐食されたに過ぎなかつた。このことは粒界近傍において炭化物と平衡する Cr 量がストラウス試験で侵食され得る臨界濃度より低下した部分が連続していないことを示しており、Double U-bend 法により粒界応力腐食割れ感受性を示す鋭敏化の程度は必ずしもストラウス試験により粒界腐食が検出される程度まで進行する必要はなく、比較的軽度の鋭敏化でも粒界応力腐食割れを生じ得ることがわかる。すなわち、恒温長時間の強度の鋭敏化熱処理材では両者の間に良い対応関係が認められている⁵⁾が、溶接継手のような比較的鋭敏化度が緩い場合にはストラウス試験の検出感度は Double U-bend 法による応力腐食割れ試験に比べて低いものと考えられる。

4.2 粒界応力腐食割れに及ぼす予歪みの影響

溶接熱サイクル再現熱処理材の結果が示すように予歪みの存在が粒界応力腐食割れ感受性を著しく高めることが明らかである。また、予歪みを与えない場合で 800~500°C の冷却時間が 900 s のものと高入熱量溶接材とを比較すると、鋭敏化熱履歴としては前者の方がむしろ厳しいと思われるにもかかわらず SUS 304 鋼の粒界応力腐食割れ感受性は後者の方が高かつた。

これは、いわゆる stress-induced precipitation⁶⁾によつて Cr 炭化物の粒界析出が促進されたことによると考えられる。溶接の際に熱歪みにより応力が残留し、それ以後のパスにおいて上記の現象を生じるためである。ま

た、加工率が 20% と高くなると粒界応力腐食割れ感受性が低下してくるのは強加工により生成した加工誘起マルテンサイトやすべり線が Cr 炭化物析出の核となるので粒界への Cr 炭化物の析出量が相対的に減少し、Cr 欠乏層の生成が抑制されることによると考えられる。

鋭敏化熱処理前の冷間加工が高温純水中における粒界応力腐食割れ感受性を高めることは既に CLARKE ら⁸⁾によつても指摘されているが、これは恒温長時間の鋭敏化熱処理材に関するものであり本研究のように 150 s 程度の短時間の再現熱処理材で予歪みの影響が認められたことは溶接部の鋭敏化挙動を理解する上で重要な意味を持つと考えられる。

4.3 安定化鋼の粒界応力腐食割れ

SUS 321 鋼は溶接熱影響部粗粒域に炭化物の粒界析出が認められ、顕著な粒界応力腐食割れ感受性を示したが、SUS 347 鋼は粒界応力腐食割れ感受性を示さなかつた。SUS 321 鋼に生じた粒界応力腐食割れは溶接した際熱影響部の溶融線に隣接した部分で TiC が分解再固溶し、その後 800~500°C の温度域を通過する際に Cr 炭化物が粒界析出したことによるものと考えられる。この点を確認するため、SUS 321 鋼と SUS 347 鋼の母材について 1300°C×5 min 加熱後水冷の固溶化熱処理を施した後 620°C×24 h 加熱後空冷の鋭敏化熱処理を行つた試料を用いて、Table 4 に示した条件下で応力腐食割れ試験を行つたところ Photo. 9 に示すように両鋼種とも激しい粒界応力腐食割れを生じ、その程度は SUS 321 鋼の方がやや大であつた。これは TiC と NbC の分解固溶温度がそれぞれ約 1140°C と約 1200°C 以上と差のある⁷⁾ためと考えられる。すなわち、同じ条件下で溶接した場合分解固溶する C 量は SUS 321 鋼の方が SUS 347 鋼より多くなり、そのため冷却の際の鋭敏化の程度も SUS 321 鋼の方が強くなるものと推察される。

また、SUS 321 鋼の粒界応力腐食割れ感受性は溶接入熱量が低いほど高くなる傾向が認められ、炭化物の粒界析出量も同様の傾向にあつた。これは上記のように鋭敏化の対象となるのは TiC が分解再固溶するような高温に達した狭い範囲に限定されるため、溶接入熱量が高い場合にはその部分に析出した Cr 炭化物は次のパスにおける温度上昇時に再び固溶するので最終パス後の熱履歴のみが Cr 炭化物の析出に寄与するのに対し、溶接入熱量の低い場合には析出した Cr 炭化物が次のパスで再固溶する範囲が狭くなり、またその後のパスから順次離れていくために鋭敏化熱履歴が重畳されることによると考えられる。

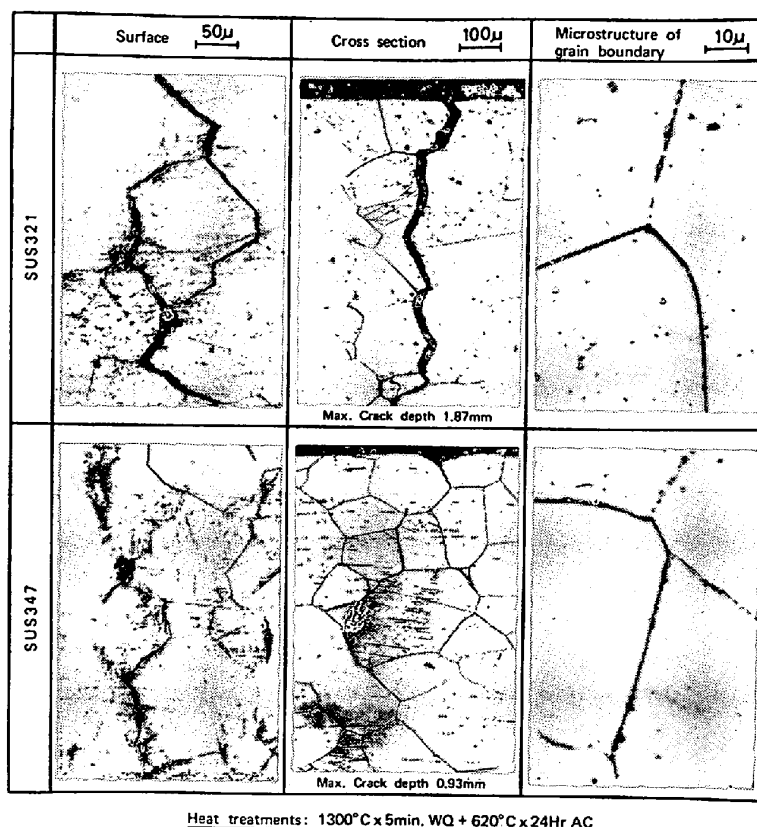


Photo. 9. SCC and microstructures of stabilized stainless steels sensitized after high temperature solution treatment.

安定化鋼に生じるこの種の粒界応力腐食割れは一般に行われる 500~800°C の温度範囲での恒温鋭敏化熱処理条件では見出されない³⁾ものであるが、溶接継手においては安定化鋼といえども C 含有量が高ければ高温純水中で粒界応力腐食割れ感受性を有することが明らかとなった。

4.4 貫粒応力腐食割れ

以上の考察からも明らかのように、非安定化鋼、安定化鋼を問わずその溶接継手においては高温純水中における粒界応力腐食割れ防止のためには C 含有量の低減が最も効果的であると結論される。しかしながら、粒界応力腐食割れ感受性のなかつた低炭素鋼や 347 鋼といえども浅い貫粒型の応力腐食割れが認められた。この貫粒応力腐食割れの発生機構は粒界応力腐食割れほど明らかでなく今後の詳細な検討を必要とするが、現在までに得られた知見としては次のものが挙げられる。

- ① 高温純水浸漬前の試験片にはこの種の割れは認められない。
- ② 溶体化熱処理材にも認められる⁴⁾ので溶接熱影響に起因するものではない。
- ③ 曲げ加工後の試験片の磁性と割れ感受性との対応が認められないので加工変質層（加工誘起マルテンサイ

ト）に起因するとは考えられない。

- ④ 2~3% の Mo を添加すると発生しなくなる⁴⁾。

これらの現象を踏まえて現時点で考えられる発生機構は次のように推察される。割れの径路は材料、環境、歪み速度など種々の要因によって影響を受けると考えられるが、特に材料の耐食性に着目すると強度の鋭敏化材では粒界近傍の Cr 欠乏層の耐食性が低いためその部分が優先的に腐食されて粒界割れとなるが、溶体化熱処理材や軽度の鋭敏化材では粒界よりも粒内のすべりステップの腐食が優先するために貫粒割れになると考えられる。そのため、高温純水のような比較的緩い腐食環境下では Mo の添加により耐食性が高まり貫粒割れが防止されることになると推察される。

5. 結 言

市販級の代表的な 18-8 系ステンレス鋼の入熱量の異なる溶接継手について、高温純水中における応力腐食割れ感受性を顕微鏡組織との関連で比較検討した。また、溶接熱サイクル再現熱処理により溶接時の冷却時間と予歪みの影響を検討し、更に高温純水中における粒界応力腐食割れ感受性とストラウス粒界腐食感受性との関連性についても若干の検討を加えた。それらの結果を要約す

ると次のとおりである。

1) 高温純水中における 18-8 系ステンレス鋼溶接部の応力腐食割れ形態には深い粒界型と浅い貫粒型とがあり、前者は鋭敏化の程度が強い場合に生じ、後者は緩い場合に生じた。

2) SUS 304 鋼 (C: 0.057%) の粒界応力腐食割れは溶接入熱量が高い (約 25 000 J/cm) 場合にのみ溶接金属より 5~6 mm 離れた部位に生じた。SUS 304L 鋼 (C: 0.028%) は溶接入熱量に関係なく粒界応力腐食割れは生じず、また SUS 304ELC 鋼 (C: 0.015%) の高入熱量溶接材も粒界応力腐食割れを生じなかつた。

3) SUS 321 鋼は 10 000~25 000 J/cm のいずれの入熱量の場合にも溶接金属の近傍に粒界応力腐食割れを生じ、入熱量の低い程割れ感受性の高くなる傾向を示した。一方、SUS 347 鋼にはこのような現象は生じなかつた。

4) SUS 304 鋼の溶接熱サイクル再現熱処理材において、熱処理前に 5% の冷間加工を施すと 800~500°C の冷却時間が 150 s 以上で著しく粒界応力腐食割れ感受性が増大した。

5) 以上の粒界応力腐食割れの認められた部位においては Cr 炭化物の粒界析出が明瞭に認められ、おおむね Cr 炭化物の粒界析出量と粒界応力腐食割れ感受性とは良い対応関係にあつた。

6) 溶接材のストラウス粒界腐食試験の結果、いずれの鋼種、溶接条件のものも顕著な粒界腐食感受性は認められなかつた。

7) 非安定化鋼、安定化鋼を問わず溶接継手における粒界応力腐食割れ防止のためには C 含有量の低減が効果的であるが、貫粒応力腐食割れの防止には効果がない。また、高温純水中における貫粒応力腐食割れの発生機構は明確でなく今後の検討が必要である。

文 献

- 1) 例えば, C. F. CHENG: J. Nucl. Mat., 56 (1975), p. 11
- 2) P. RAO: Preprint of NACE Meeting 77, San Francisco, Paper No. 117 (1977)
- 3) W. L. CLARKE and G. M. GORDON: Corrosion, 29 (1973) 1, p. 1
- 4) K. FUJIWARA, T. FUKUZUKA, K. SHIMOGORI, and H. TOMARI: Paper presented at the First US-Japan Symposium on Corrosion Problems in LWRs (1978), to be published
- 5) 福塚敏夫, 下郡一利, 藤原和雄, 泊里治夫, 高石一英, 浜田汎史: 火力原子力発電, 31 (1980), p. 1119
- 6) 上崎孝一, 紅露孝哉, 稲田貞役, 益木 功: 溶接学会誌, 43 (1974), p. 702
- 7) 井川 博, 新 成夫, 中尾嘉邦, 西本和俊: 溶接学会誌, 44 (1975), p. 755