Alloy 800 のアルカリ溶液中の応力腐食割れに 及ぼす表面加工の影響*

丁 亜 平**, 松島 志 延***, 佐藤 俊 司***, 永田 徳 雄***

** 上海核工程研究設計院

*** 金属材料技術研究所

Effect of Surface Treatments on Stress Corrosion Cracking of Alloy 800 in Alkaline Solutions*

Ding Ya Ping**, Shinobu Matsushima***, Shunji Sato*** and Norio Nagata***

** Shanghai Nuclear Engineering Research and Design Institute

*** National Research Institute for Metals

The effect of surface treatment such as shot peening on stress corrosion cracking (SCC) of Alloy 800 in high temperature alkaline solutions was investigated. Both U-bend and C-ring specimens were stressed after surface treatment. The controlled potential experiments were carried out in the boiling 50% NaOH+0.3% SiO₂ solutions, and autoclave tests were carried out in the 10% NaOH solutions at 593 K. Alloy 800 specimens were cracked in boiling alkaline solutions at the potential range of -100 to 0 mV. Controlled potential experiments at this potential range revealed that shot peened specimens cracked more easily than annealed specimens and the susceptibility to SCC increased with increasing the coverage of peening and the surface roughness. The steel ball shots more enhanced cracking than alumina sand did. The autoclave test results of U-bend specimens were approximately same as those of the controlled potential tests, whereas C-ring specimens did not occur to crack under any surface condition. These results show that the applied stress increased due to hardening of the surface of specimen, and consequently increased SCC susceptibility.

Key words: Alloy 800, stress corrosion cracking, shot peening, coverage, surface roughness, alkaline solution, controlled potential

1. 緒 言

中国で建設中の秦山原子力発電所（加圧水型）の蒸気発生器伝熱管には、表面をガラスビーズによるショットピーニング加工した Alloy 800 が採用されている。Alloy 800 は西独等においても加圧水型原子炉の伝熱管に用いられ、応力腐食割れ (SCC) 等の損傷もなく極めて良好な運転実績を持つ材料である¹⁾。さらにショットピーニング等による表面加工は材料の表面に圧縮応力を生じ、SCC の防止に有効であると考えられている^{2),3)}。し

かし、ショットピーニングは、施工条件によっては SCC 防止効果が認められない場合も報告されている^{4),5)}。ショットピーニングを行った試料の表面にはショットによって生じたと思われる傷が認められる場合があり、これが割れの起点となる危険性もある。本研究においては、Alloy 800 の SCC 感受性に及ぼすショットピーニングの被覆率、表面の粗さ、ショットの形状等の影響をアルカリ溶液中で検討した。

2. 実験方法

2.1 供 試 材

沸騰アルカリ溶液中での定電位分極試験およびオートクレープ中で 593 K での浸漬試験を行ったが、前者には

* 腐食防食 '88 (横浜) にて発表

** 上海市虹漕路 29 号 (No. 29 Hang Cao Road Shanghai China)

*** 〒153 東京都目黒区中目黒 2-3-12 (2-3-12, Nakameguro, Meguroku, Tokyo, 153 Japan)

Table 1 Chemical composition of materials (mass %).

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Fe	Ti
Alloy 800 Plate	0.017	0.49	0.62	0.010	0.002	21.30	33.95	Bal.	0.48
Alloy 800 Tube	0.019	0.45	0.73	0.008	0.013	21.85	33.36	Bal.	0.65

Table 2 Surface treatment of specimens.

Identification	Coverage	Surface roughness (R_z)	Shot
30-15-S	30%	15 μ m	Steel
50-15-S	50%	15 μ m	ball
100-15-S	100%	15 μ m	
100-30-S	100%	30 μ m	
30-20-Al	30%	20 μ m	Alumina
30-50-Al	30%	50 μ m	sand

Fig. 1 C-ring specimen

板材によるU字曲げ試験片を、後者は板材によるU字曲げ試験片と管材によるC-リング試験片を用いた。

実験に用いた Alloy 800 の化学組成を Table 1 に示す。

定電位分極の条件を求めるのに用いた試験片は圧延のまま (1198 K 焼鈍後, 3 mm から 1 mm まで冷間圧延) としたが, 表面加工の影響を見るための試験片は, 圧延の残留応力除去のために 1198 K で焼鈍を行ってから, 鋼球あるいはアルミナ砂により Table 2 に示すような条件で表面加工した。U 字曲げ試験には, 80 mm×15 mm×1 mm の試験片を曲げ半径 10 mm に U 字曲げして用いた。二重 U 字曲げ試験には, 同材の 85 mm×15 mm×1 mm の試験片を外側試験片とし, 内側試験片の曲げ半径を 10 mm として用いた。

管材は受入のまま Fig. 1 に示した形状の C-リング試験片に加工・研磨し, ショットピーニング等の表面加工後, 応力を付加して試験に供した。応力は (1) 式⁹⁾によって付加し, 付加応力は常温で 288 MPa ($1.1\sigma_y$ 相当) および 366 MPa ($1.4\sigma_y$ 相当) とした。

$$\sigma = \frac{4dEtZ}{\pi D^2} \quad (1)$$

ここに, σ : 付加応力 (MPa)

d : 締めつけ量 (mm)

E : ヤング率, 1.893×10^5 MPa を採用

t : 管肉厚 (mm)

D : 平均管径 (管外径-肉厚) (mm)

Z : D/t による補正係数

試験片と締めつけに用いたボルト, ナットの絶縁には, 沸騰アルカリ溶液中試験はテフロンワッシャー, オートクレーブ試験は酸化被膜付ジルカロイワッシャーを用いた。

2.2 沸騰アルカリ溶液中試験

電気化学試験は, 加速のため高濃度アルカリ溶液に加圧水型原子炉二次水中の有害成分と考えられる SiO_2 を添加した³⁾ 沸騰 50% NaOH+0.3% SiO_2 溶液中で行い, 室温の同組成の溶液を介した飽和カロメル電極を照合電極として用いた。

まず, 沸騰 50% NaOH+0.3% SiO_2 溶液中 (418 K) の Alloy 800 の分極曲線を求めた後, 得られた分極曲線上的いろいろな電位に二重 U 字曲げ試験片を 48~250 時間保持する定電位試験を行い, 割れ感受性と電位の関係を求めた。次に, もっとも割れを生じやすかった電位に, 表面加工を行った U 字曲げ試験片を保持して試験を行い, 表面加工の影響を検討した。また, 1027 時間までの自然浸漬試験も同時に行った。

2.3 オートクレーブ試験

Alloy 690 を内張りした容量 1 l の静止式オートクレーブを用いて脱気した 10% NaOH 溶液中で 593 K において C-リング試験片と U 字曲げ試験片について最高 668 時間まで浸漬試験を行った。

3. 実験結果

3.1 沸騰アルカリ溶液中試験の結果

表面加工によって割れが防止できるか否かを検討するために加工してない材料に確実に SCC が発生する加速試験条件を検討し, その条件で加工の影響を検討した。

Alloy 800 を自然電位からアノード方向へ 300 mV まで 20 mV/min の速度で掃引して得られた分極曲線を Fig. 2 に示した。自然電位は -1150~-1100 mV (vs. SCE) の範囲にあり, -970 mV, -310 mV および +80 mV に活性溶解のピークが見られ, 第 1, 第 2 活性溶解のピーク後にそれぞれ不働態域が存在した。

自然電位, -700, -500, -490, -250, -150, -100, -50, 0, +50 および +110 mV の各電位において行った定電位分極 SCC 試験の結果は, Table 3 に示したように -100 mV から 0 mV の範囲で 48 時間以内に試験片厚さの 7 割以上に達する割れを生じた。割れの形態は粒界割れと粒内割れの混合であった (Fig. 3a)。-700

Fig. 2 Anodic polarization curve for Alloy 800 in the boiling 50% NaOH+0.3% SiO₂ solution.

Table 3 Results of SCC tests at different potentials.

Potential (mV vs.SCE)	Duration (hours)	Results*	
		Outer	Inner
E _{corr}	249	Δ (16)	Δ (30)
-700	251	▲ (<10)	▲ (<10)
-500	207	▲ (30)	▲ (10)
-490	204	▲ (124)	▲ (25)
-250	207	○	○
-150	195	○	○
-100	48	× (650)	× (700)
-50	50	× (750)	× (700)
0	48	× (1000)	× (1000)
50	204	○	▲ (<10)
110	207	○	○

*:○ --No Attack, Δ --TGA, ▲ --IGA, × --SCC
Maximum crack depth(μm) is shown in ( )

Fig. 3 Metallographic cross sections of Alloy 800 exposed at a: 0 mV and b: -490 mV vs. SCE

Fig. 4 Metallographic cross section of Alloy 800 exposed to 50% NaOH+0.3% SiO₂ solution without potential control for 683 hours.

mV から -490 mV の範囲では, Fig. 3 b に示したような粒界侵食が発生したが, 200 時間の試験時間では SCC と言える程には成長しなかった。分極しない自然浸漬でも粒内に多数の侵食が生じ, Fig. 4 に示すように時間とともに全面腐食型に進行し, 侵食速度は約 0.026 μm/h であったが, 特定の割れだけが深くなることはなかった。その他の電位では割れ又は侵食は起こらなかった。

各電位とも二重 U 字曲げ試験片の外側試験片と内側試験片では割れまたは侵食の状況に差はなく, すき間の影響は認められなかった。これにより, 以下の表面加工の影響の試験は, 一重の U 字曲げ試験片によることとした。

表面加工の影響は, 以上の結果により最も割れを起こしやすかった 0 mV に, 表面加工した U 字曲げ試験片

を 48 時間保持して検討した。Table 4 に最大割れ深さおよび割れの数を示した。表面加工した試験片には貫通に近い大きな割れのほかに深さ 20~300 μm 程度の割れが多数生じていたので, これらは大きな割れと区別して数えた。

表面加工しない試験片ではひずみ取り焼鈍の有無にかかわらず, 割れの総数は加工した場合に比べ著しく少なかった。しかし, 圧延のままの試験片では貫通する割れは, 表面加工材の中で最も割れ感受性の高かった鋼球によるショットで被覆率 100% の場合と同程度に生じていた。これに対して, ひずみ取り焼鈍をした試験片では 100 μm 程度の浅い割れを生じただけで今回試験したうちで最も割れ感受性が低かった。

Table 4 Results of SCC tests of shot peened specimens in 50% NaOH+0.3% SiO₂ solution at controlled potential of 0 mV.

Specimen	Number of cracks		Max. depth (μm)	hardness Hv
	Total	>300 μm		
As rolled	20	13	1000	240
Annealed	29	0	100	155
30-15-S	70	5	950	203
50-15-S	74	9	800	265
100-15-S	85	11	1000	373
100-30-S	83	17	1000	351
30-20-Al	80	0	260	220
30-50-Al	88	2	420	230

Fig. 5 Scanning electron micrograph of micro-cracking induced by shot peening (specimen: 100-15-S).

表面加工した試験片には、加工条件によらず加工しない試料の2~4倍の数の割れが発生した。ショットピーニング等の被覆率が高くなるとともに割れの総数及び深い割れの数が増加し、加工によって割れ感受性が高くなる傾向が認められた。割れの形態は Fig. 1a に示した表面加工の無い場合と差が無く、一部に粒内割れが混じった粒界割れであった。

鋼球とアルミナ砂を比較すると浅い割れは鋼球の場合と同程度に発生していたが、アルミナ砂の方が大きな割れの数が少なく、最大深さも浅かった。

表面粗さの影響を見ると、鋼球、アルミナ砂とも粗い方がやや割れやすかったが被覆率に比べてその影響は小さかった。

高久⁴⁾は表面加工した試験片には加工によって微小き裂が発生することを報告しているが、本研究においても表面加工した試験片のU字曲げ前の試料表面を走査型電顕で観察すると、Fig. 5 に示したような小さなき裂が多数認められた。これらのき裂の深さは断面観察の結果、数 μm の極めて浅いものであった。表面加工した試料の割れの総数が圧延のままの試験片に比べて多いのは、このようなき裂が SCC の起点となっているためと推定される。しかし、鋼球によるショット痕が浅い皿状であったのに対し、アルミナ砂のブラスト痕には角がありこれが SCC の起点となることが心配されたが、ブラスト痕の角を起点としている割れは少なく、SCC の起点はブ

Table 5 Results of SCC tests of shot peened specimens tested in autoclave at 593 K.

Specimen	Results of U-bend test
Annealed	No Failure
30-15-S	No failure
50-15-S	Cracked within 88 hours
100-15-S	Cracked within 500 hours
100-30-S	Cracked within 88 hours
30-20-Al	No failure
30-50-Al	No failure

Fig. 6 Metallographic cross section of specimens tested in autoclave at 593 K for 500 hours. a: 50-15-S, b: as received.

ラスト痕の角ではなく表面加工により生じた微小き裂と考えられる。

3.2 オートクレーブ試験の結果

加圧水型原子炉の蒸気発生器伝熱管に Alloy 800 を用い、管板または支持板とのすきま部でアルカリが濃縮した場合を想定して、593 K の 10% NaOH 溶液中で試験した。

C-リング試験片を用い、付加応力 $1.1\sigma_y$ および $1.4\sigma_y$ の2水準で 668 時間まで試験したところ、表面加工の有無にかかわらず割れはまったく生じなかった。

これは付加応力が小さいためと考えられるので、U字曲げ試験片について試験した。結果は、Table 5 に示したように、鋼球を用いたショットピーニング等の被覆率が 50~100% のものに 88 時間以内に貫通する割れが生じていた。割れの形態は Fig. 6a に示すように主として粒界割れであった。また、いずれも割れは1カ所のみで

あった。破断しなかった試験片は 500 時間まで試験を続行した後に取り出し顕微鏡観察した結果、いずれも粒内侵食が起っており、一部には粒界侵食も認められた (Fig. 6 b)。

圧延のままの材料は、先に述べたように定電位試験では、大きな割れは 100% のショットピーニング材と同程度に発生した。しかし、オートクレーブ試験では 100% ショットピーニング材が 88 時間以内に破断したのに対し、圧延のまま材は 500 時間の試験時間内には割れは起こらなかった。

4. 考 察

4.1 硬さの影響

表面加工した試験片は圧縮の残留応力があり SCC 感受性が低いと予想されたが、今回の試験条件の範囲ではその効果はなくむしろ割れが起りやすかった。圧縮の残留応力を確認するために、X 線回折による表面の残留応力の測定を試みたが、表面加工した試験片はいずれも変形が激しく、回折ピークが広がって、正確な測定は出来なかった。しかし、最もピークの広がりが少なかった 20 μm のアルミナ砂による試料について圧縮応力として 490 MPa 程度の推定値が得られたので、他の試料はこれより大きな圧縮残留応力があると推定される。また、1273 K から水冷する再結晶化熱処理後組織観察を行って、変形を受けた層の厚さを調べた結果、加工度の高いものほど厚く、最も薄い 20 μm アルミナ砂の場合で 40 μm 、最も厚い 100%-30 μm 鋼球の場合には約 250 μm であった。従って、表面加工した試料の割れ感受性が予想に反して高かったのは、圧縮残留応力が無いためではないと考えられる。

一方、ビッカース硬さの測定を行い、その結果を Table 4 に示した。表から明らかなように、焼鈍によって硬さは低下するが、表面加工するとショットピーニング等の被覆率の増加に従って硬さが増している。硬さと沸騰アルカリ溶液中で生じた深さ 300 μm 以上の割れの数の関係を Fig. 7 に示した。鋼球でショットピーニング

Fig. 7 Effect of hardness on number of small cracks.

したものは、硬さと割れの数がほぼ比例していたが、圧延のままの試料は同程度の硬さのショットピーニング材より割れが起りやすく、アルミナ砂でブラストした試料は割れが起りにくい傾向を示した。

ショットピーニング等により表面層が加工硬化している材料では、表面付近では変形応力が上昇し、同一変形量に対して付加される応力は増大する。U 字曲げ試験片に実際に付加される応力は、外表面層の引張変形に相当する応力と表面加工による圧縮残留応力の和となる。従って、表面の加工硬化による付加応力の増加分が、ショットピーニング等により生じた圧縮残留応力より大きければ割れが加速されると推定される。加工硬化による変形応力の上昇は本供試材のような面心立方金属では特に著しく、硬い材料の割れ感受性が高くなったと考えられる。

圧延のままの材料の割れ感受性が高かったのは、冷間圧延によって加工硬化しているが、表面加工による圧縮残留応力が無いため、実際に加わっている応力は同程度の硬さの表面加工材より大きいと推定される。

このことから、表面加工による圧縮残留応力は、変形応力が小さい場合や、表面加工する前に加わっていた引張り応力をキャンセルするような場合には割れの防止に効果があるものと考えられる。しかし、表面の加工硬化が著しい場合には、圧縮の残留応力の効果より硬化による付加応力の増大の影響が大きいため、表面加工による耐応力腐食割れ性の改善は期待できない。

4.2 被膜の分析の結果

定電位 SCC 試験を行った各電位での腐食特性と表面に生成した酸化被膜との関係を見るためにオージェ電子分光分析 (AES) と X 線回折を行った。

Fig. 8, Fig. 9 は約 200 時間各電位に保持した時に生じた被膜の AES 分析の結果であるが、Fig. 8 の酸素の分析結果から -250 mV、-100 mV および +110 mV の試験片に生じた被膜が薄く、 E_{corr} 、-500 mV 及び -50

Fig. 8 Auger depth profiles of oxygen of specimens tested at various potentials.

Fig. 9 Auger depth profiles of Cr ratio to metallic substances of films.

mV で生じた被膜は厚いことが判明し、これは目視の結果とも一致した。

被膜中の Cr の濃度と被膜中の金属成分 (Cr+Fe+Ni) との原子比を求めた結果を Fig. 9 に示した。図から明らかなように -500 mV の場合は被膜表面近傍の Cr 割合が母材中の濃度 (約 0.24) より富化している。この電位は今回試験したうちで最も電流密度の低い電位であった。一方、その他の電位では被膜中の Cr 濃度は低く、特に厚い被膜中にはいずれも Cr は検出されなかった。また薄い被膜の場合も酸素濃度のプロファイルからスパッタリングによる誤差等を考慮すると正味の被膜部分には Cr はほとんどないものと推定される。

このように Fig. 8, 9 から -50 mV に 200 時間保持すると Cr を含まない厚い被膜が生じていることが分かるが、-50 mV での保持時間を 50 時間とした時の被膜を調べてみると、すでに分析時間内に母材に至らない程度の厚い被膜が生じていたが、この被膜中には約 5% (金属成分比) の Cr が検出された。この事は、一旦 Cr 酸化物を含む被膜が生成し、時間とともに Cr が選択的に溶出していることを示している。

X 線回折の結果、被膜は主として $\text{Ni(Fe, Cr)}_2\text{O}_4$ 型であったが、被膜が厚かった自然電位と -50 mV には弱い NiO の回折線が認められた。一方、Cr が検出された -500 mV での被膜には NiO は検出されなかった。これは、 NiCr_2O_4 のような Cr を含む酸化物から Cr 酸化物が溶出した結果、NiO が生成したと考えられる。

これらの結果から、粒界損傷 (IGA) や SCC 感受性は電位に依存するが、それは被膜中の組成や厚さの電位依存性によるものではないことを示している。山中ら⁷⁾ も Alloy 600 について、高温アルカリ溶液中ではそのひずみ電極挙動は電位に依存するが、それらの電位領域ではいずれも Cr 酸化物が安定に存在し得ないことを報告しており、平山ら⁸⁾ が、ステンレス鋼の高温純水中の過不動態領域での IGSCC の機構として挙げているこの領域

での被膜中の Cr の選択溶解は、高温アルカリ溶液中の場合には適用できないと思われる。

しかし、先に述べたように、一旦生成した被膜から Cr が選択的に溶解しており、電位-pH 図より推定される被膜組成は平衡状態に達した時のものであって進行しつつある割れの近傍に再不動態化直後に生じた被膜組成とは必ずしも一致しないと考えられる。従って、高温アルカリ溶液中のように、被膜中から特定成分が溶出する場合には再不動態化により生成した直後の被膜についても考慮すべきであると思われるが、今回は、検討出来なかった。

5. 結 論

1. Alloy 800 は沸騰 50% NaOH+0.3% SiO_2 溶液中で -100 mV から 0 mV (vs. SCE) の範囲で応力腐食割れを起こした。

2. U 字曲げ試験片の 0 mV における定電位分極試験では、表面加工によって割れ感受性が増加した。ショットピーニング等の被覆率、表面粗さが増大すると割れ感受性が増加し、鋼球の方がアルミナ砂より割れを起こしやすくなった。

3. 表面加工による割れ感受性の増加は、表面層の加工硬化により変形応力が上昇し、加工による圧縮残留応力を差し引いても、実際に付加されている応力レベルが加工しない材料より高いためと考えられる。硬さが同じ材料と比較すると表面加工で硬化した材料は冷間圧延で硬化した材料より割れ感受性が低かった。

4. 593 K, 10% NaOH 溶液中ではショットピーニング等の被覆率が高い U 字曲げ試験片に割れが発生した。しかし、応力レベルの低い C リング試験片には加工の有無によらず割れは発生しなかった。

謝 辞

本研究を遂行するに当たり、日本ステンレス株式会社より試料を御提供頂き、日本テストパネル工業株式会社には試験片加工に御協力頂いた。また、金属材料技術研究所の大越恒雄氏、土肥春夫氏にも多大の御助力を頂いた。ここに謹んで感謝の意を表します。

(Received July 28, 1989)

文 献

- 1) R. Bouecke, *et al.*: "Proc. 2nd International Topical Meeting on Nuclear Power Plant Thermal Hydraulics and Operations", Tokyo, (April 1986).
- 2) S. Henry: *Corrosion*, **18**, 17t (1962).
- 3) J. Hickling and N. Wieling: *Corros. Sci.*, **20**, 269 (1980).

- 4) 高久 啓: 日本金属学会誌, **45**, 1077 (1981).
- 5) M. J. Povich: *Corrosion* **34**, 162 (1978).
- 6) ASTM standard G38-73: "Making and Using C-ring Stress-corrosion Test Specimens".
- 7) 山中和夫, 長野博夫: 日本金属学会誌, **52**, 50 (1988).
- 8) 平山秀雄, 山科泰之, 中村新一, 川久保 隆, 菱田護: 防食技術, **34**, 86 (1985).