高温アルカリ性水溶液中におけるインコネル 600 合金の 粒界応力腐食割れ機構の検討*

河村 浩孝**, 平野 秀朗**, 高松 洋***, 松永 知也***,
白井 俊輔†, 山岡 克彰††, 大新田 公久†††, 酒井 公雄※

** 財団法人電力中央研究所, *** 関西電力株式会社

† 北海道電力株式会社, †† 四国電力株式会社

††† 九州電力株式会社, ※ 日本原子力発電株式会社

Study on the Mechanism of Intergranular Stress Corrosion Cracking of Alloy 600 in High Temperature Alkaline Solution*

Hiroataka Kawamura**, Hideo Hirano**, Hiroshi Takamatsu***, Tomoya Matsunaga***,
Shunsuke Shirai†, Katsuaki Yamaoka††, Kimihisa Ohshinden††† and Kimio Sakai※

** Komae Research Laboratory, Central Research Institute of Electric Power Industry

*** General Office of Nuclear and Fossil Power Production, The Kansai Electric Power Co., Ltd.

† Nuclear Power Dept., Hokkaido Electric Power Co., Ltd.

†† Nuclear Power Dept., Shikoku Electric Power Co., Ltd.

††† Nuclear Power Dept., Kyusyu Electric Power Co., Ltd.

※ Plant Engineering Dept., The Japan Atomic Power Co., Ltd.

To clarify the caustic Intergranular Stress Corrosion Cracking (IGSCC) mechanism of alloy 600, some metallurgical factors were extracted from the various IGSCC contributing factors, and several kinds of experimental studies were conducted. Caustic IGSCC susceptibilities of mill-annealed alloy 600 (600 MA), sensitized one (600 FS) and thermally treated one (600 TT) which have different grain boundary characteristics were examined using U-bend, C-ring and SSRT tests. Grain boundary characteristics, such as carbide precipitation, impurity segregation, intergranular slipping behavior, and electrochemical dissolution, were examined using Auger Electron Spectroscopy (AES), Transmission Electron Microscopy equipped with Field Emission Gun, and electrochemical measurements, respectively. The C-ring study showed that the caustic IGSCC resistance were improved with an increase in aging time. From the AES and U-bend studies, it was revealed that the intergranular segregations were sufficient, but not necessary for the caustic IGSCC. The slips at the grain boundary were easy to detect in the alloy 600 MA and alloy 600 FS, while the formation of slips were suppressed in the 600 TT material. Electrochemical study showed that the chromium dissolution was increased with the increases in temperature and pH under the caustic condition. From the above test results, it was concluded that the slipping behavior, the chromium dissolution of intergranular carbide and intergranular purification due to the incorporation of impurities into the intergranular carbide could work together as the contributing factor to caustic IGSCC.

Key words: alloy 600, IGSCC, intergranular carbide precipitation, intergranular impurity segregation, dislocation, caustic solution

* 第 41 回腐食防食討論会 (愛媛, 1994 年) で発表

** 〒201-8511 狛江市岩戸北 2-11-1 (2-11-1, Iwatokita, Komae, 201-8511 Japan)

*** 〒530-8270 大阪市北区中之島 3-3-22 (3-3-22, Nakanoshima, Kita-ku, Osaka, 530-8270 Japan)

† 〒060-8677 札幌市中央区大通東 1-2(1-2, Ohdori, Higashi, Chuo-ku, Sapporo, 060-8677 Japan)

†† 〒760-8573 高松市丸の内 2-5 (2-5, Marunouchi, Takamatsu, Kagawa, 760-8573 Japan)

††† 〒810-8720 福岡市中央区渡辺通 2-1-82 (2-1-82, Watanabe-dori, Chuo-ku, Fukuoka, 810-8720 Japan)

※ 〒100-0004 東京都千代田区大手町 1-6-1 (1-6-1, Otemachi, Chiyoda-ku, Tokyo, 100-0004 Japan)

1. 緒 言

Ni 基合金であるインコネル 600 合金の粒界応力腐食割れ (IGSCC) 機構に関しては、アルカリ環境における粒界特性に着目したものが数多く報告されており、粒界クロム炭化物の形成による粒界偏析元素の取込みに基づく粒界浄化作用、および同炭化物の溶解による耐食性皮膜の形成が、耐アルカリ IGSCC 性向上への主要な寄与因子である^{1),2)}と報告されている。しかしながら、IGSCC の発生・進展には、材料、環境、応力の影響因子が複雑多岐にわたり作用しているため、これら因子の IGSCC への寄与度合に関しては、必ずしも統一された見解が得られているとはいえない。

そこで、本研究では、炭化物の粒界析出挙動やクロム (Cr) 欠乏層の形成度合等の異なる 3 種類の熱処理材、すなわち、ミルアニール材 (以下、MA 材と略す)、鋭敏化材 (以下、Full Sensitized 材、FS 材と略す)、特殊熱処理材 (以下、Thermal Treated 材、TT 材と略す) を取り上げ、アルカリ性

IGSCC の寄与因子および寄与度合を整理することを目的とした。酸性 IGSCC の寄与因子については前報³⁾で検討し、Cr 欠乏層の形成に伴う Ni の選択的溶解、新生面の形成に関与すると考えられる粒界近傍のすべりが寄与因子となることを報告した。

本報では、前報での検討結果を参照しながらアルカリ IGSCC に密接に関連していると考えられる不純物元素の粒界偏析挙動、炭化物の粒界析出挙動、および粒界近傍のすべり挙動について詳細に調べた。さらに、これらの諸特性について、これまでに提案されている主なモデルとの比較のもとにアルカリ IGSCC 寄与因子としての可能性を検討し、材料、環境、および応力因子との相互作用を考慮に入れた 600 合金の IGSCC 機構を検討した。

2. 実験方法

2.1 供試材の化学組成と熱処理方法

本報では、耐アルカリ IGSCC 性の評価として低歪速度引張試験 (SSRT 試験) および C-リング試験、10% シュウ酸エッチングによる粒界腐食試験、P や B 等の不純物の粒界偏析の影響評価として U ベンド試験を実施した。また、粒界偏析挙動および炭化物の析出挙動を調べるため、オージェ電子分光分析 (AES) および電界放出型透過電子顕微鏡 (FEG-TEM) 観察を行うとともに、アルカリ環境下でのガルバニック電池形成に伴う Cr の選択溶解を電気化学的に測定した。SSRT 試験、C-リング試験、シュウ酸エッチング試験、FEG-TEM 観察、AES 分析および電気化学的試験に用いた供試材の化学組成を Table 1 に示す。一方、U ベンド試験には、Table 2 に示す化学組成を有するものを用いた。

シュウ酸エッチング試験および AES 分析用の供試材には、925°C または 1025°C で 2 分間のミルアニール熱処理後水素ガス冷却を施した MA 材、同処理後 700°C

Table 1 Chemical compositions of alloy 600 used for oxalic acid etching test, C-ring test, SSRT test, electrochemical current measurement and FEG-TEM analysis (mass%).

	Ni	Cr	Fe	C	Si	Mn	P	S	Cu
Alloy 600 for electrochemical current measurements	76.48	15.08	8.08	0.03	0.12	0.19	—	0.005	0.01
Alloy 600 for oxalic acid etching, C-ring and SSRT tests, and FEG-TEM analysis	74.90	15.90	8.20	0.026	0.29	0.29	0.007	0.001	0.01
JIS, G4903, Ni-Cr-Fe Alloy	>72.0	14.0~17.0	6.0~10.0	<0.15	<0.05	<1.0	—	<0.015	<0.5

Table 2 Chemical compositions of alloy 600 used for U-bend test (mass%).

	Ni	Cr	Fe	C	Si	Mn	P	S	Cu	B
600MA (0.029 mass%P)	Bal.	14.7	8.10	0.02	0.14	0.26	0.029	0.001	0.01	<0.001
600MA (0.005 mass%B)	Bal.	14.4	7.79	0.03	0.15	0.28	0.009	0.002	0.01	0.005
600MA (0.007 mass%B)	Bal.	14.5	8.59	0.03	0.09	0.20	0.001	0.001	0.01	0.007
600MA (0.018 mass%S)	Bal.	14.4	7.50	0.02	0.14	0.23	—	0.018	0.01	—
600MA (No Impurities)	Bal.	14.6	8.27	0.02	0.09	0.25	<0.001	0.001	0.01	<0.001

で1時間鋭敏化熱処理を施した FS 材, および 700°C で15時間熱処理を施した TT 材を用いた。また, U ベンド試験には, 1075°C で20分間のアニール熱処理後直ちに油冷したものを用いた。一方, SSRT 試験, C-リング試験および FEG-TEM 観察には, ミルアニール温度を 1025°C³⁾ で処理した MA 材, FS 材, TT 材を用いた。また, 電気化学的試験に用いた供試材の熱処理法は前報³⁾に準じた。

2.2 SSRT 試験

アルカリ IGSCC 感受性に及ぼす熱処理の影響を調べることを目的とし, SSRT 試験を行った。

試験片の形状等は, 平行部 20 mm × 4 mm × 1.27 mm³⁾ とした。試験は, 600 TT 合金内張りの容量 7 l のオートクレープを用い, 350°C の脱気 (DO < 5 ppb) 10000 ppm NaOH 水溶液中で行った。試験後, 走査型電子顕微鏡 (SEM) にて破断面を観察し, IGSCC 破面率を測定した。

2.3 C-リング IGSCC 試験

アルカリ IGSCC 発生・進展に及ぼす熱処理の影響を調べることを目的とし, C-リング試験を行った。

試験片の形状等は, 前報³⁾と同様 15 mm × 1.27 mm とし, 試験片頂部への負荷応力は降伏応力の約 1.6 倍とした。試験は, インコネル 690 TT 合金内張りの容量 4 l のオートクレープを用い, 350°C の脱気 (DO < 5 ppb) 10 mass% NaOH + 2 mass% Na₂CO₃ 混合水溶液中で 500 時間浸漬することにより行った。なお, SSRT 試験と同一の試験水溶液を用いて C-リング試験を行ったが, IGSCC 発生・進展挙動に関して, 材料間に有意な差が見られなかったため, 上記試験条件とした。また, 試験結果のばらつきを考慮し, 試験片は 10 個ず

つとした。試験後の検鏡面の鏡面仕上げ, およびき裂長さの測定は前報³⁾に準じた。

2.4 粒界腐食試験

熱処理に伴う 600 合金の結晶粒界へのクロム炭化物の析出挙動の変化を調べることを目的とし, シュウ酸電解エッチング試験を行った。25°C の 10% シュウ酸水溶液中で, 電流密度 1 A/cm², 90 秒間電解エッチングを行うことにより炭化物の析出挙動を簡易的に評価した。試験は JIS-G-0571 に基づいて実施した。試験片には, 外径 22.23 mm, 肉厚 1.27 mm の 600 合金管を長さ 20 mm に輪切りにしたものを用いた。あらかじめ検鏡面をエメリー紙で 1500 番まで研磨後バフ研磨により鏡面を得, 試験に供した。エッチング後, 光学顕微鏡にて粒界観察を行った。

2.5 炭化物の粒界析出挙動観察 (FEG-TEM 観察)

炭化物の析出ならびに形態に及ぼす熱処理の影響を調べることを目的として, FEG-TEM (日立製作所 (株) 製 HF-2000) 観察を行った。観察用試験片の作製手順ならびに検鏡法は, 前報³⁾の TEM 観察に準じた。

2.6 粒界偏析元素の AES 分析

結晶粒界への不純物元素の偏析挙動に及ぼす熱処理の影響を調べることを目的とし, AES 分析を行った。

同分析において, 極微量の粒界偏析元素を精度良く検出するため, 分析装置内の超高真空下 (10⁻⁸ Pa 以下) で粒界破面を得た。すなわち, Fig. 1 (a) に示す形状の試験片を 600 合金管から切り出し, 上端から 4 mm の箇所に機械的にノッチを付与させた試験片を用いた。Fig. 1 (b) に示す手順で水素チャージを行った後, 分析装置 (日本電子 (株) 製 JAMP-30) に組み込んだ試料破断装置内に即座に取り付け, 3.3 × 10⁻⁴ sec⁻¹ の歪速

Fig.1 (a) Shape and size of AES specimen and (b) flowchart of specimen preparation for AES analysis.

度で試験片を押し込み破断させ、ノッチ部近傍に粒界破面を得た。組成分析は、加速電圧 5 kV、プローブ径 1 μm 以下、アルゴンスパッタリング速度 5 nm/min (SiO_2 換算)で行った。

2.7 U ベンド IGSCC 試験

600 合金中の不純物が IGSCC に及ぼす影響を調べることを目的とし、P, B 等の不純物を含む U ベンド試験片を用いて IGSCC 試験を行った。なお、不純物偏析の影響のみを評価するため、P, B, C 等の不純物量が 0.001% 以下で、炭化物の粒界析出や Cr 欠乏層を伴わない MA 材も比較材として用いた。

試験片には、 $2^1 \times 16^w \times 75^l$ mm の平板を用い、エメリー紙で 1500 番まで研磨後、600 合金製ボルトおよびナットにより、内径 16 mm、外径 20 mm に加工した (Fig. 2 参照)。試験は、インコネル 690 TT 合金を内張りした容量 4.3 l の 316 ステンレス鋼製オートクレーブを用い、 320°C の脱気 ($\text{DO} < 5$ ppb) 10 mass % $\text{NaOH} + 2$ mass % Na_2CO_3 混合水溶液中で 500 時間行った。バフ研磨により検鏡面を鏡面化した後、光学顕微鏡にて IGSCC き裂長さを測定した。なお、試験結果のばらつきを考慮し、試験片は 10 個ずつとした。

2.8 Cr の溶解に伴う微小電流測定試験

Cr 酸化物の溶解度の平衡論的な計算結果^{3)~6)}、および 600 合金の酸化皮膜中の Cr の分析結果⁶⁾ から、アルカリ環境下において皮膜中の Cr が選択的に溶解する可能性が推測され、600 合金の主要元素である Ni と Cr との電位差に起因する Cr の溶解が損傷因子のひとつとして考えられる⁷⁾。しかし、電池形成に伴う Cr の溶解を直接測定した報告例はない。そこで、同溶解に及ぼす温度および pH の影響を調べることを目的とし、Ni-Cr 間に流れる微小電流を測定した。

測定に用いた純 Ni 電極、純 Cr 電極、および参照電極は前報³⁾ と同一とし、 $25 \sim 270^\circ\text{C}$ の脱気 ($\text{DO} < 5$ ppb) した 10 ppm NaOH 水溶液中、ならびに 270°C の脱気 10~2000 ppm NaOH ($\text{pH} = 7.6 \sim 9.9$) 水溶液中にて腐食電位および微小電流を測定した。

Fig.2 Shape and size of U-bend specimen used for IGSCC test.

3. 実験結果および考察

3.1 IGSCC 感受性に及ぼす熱処理の影響

3.1.1 SSRT 試験結果

Fig. 3 に SSRT 試験後の破面写真を示す。また、IGSCC 破面率および応力-歪曲線から求めた最大応力と熱処理との関係を Fig. 4 に示す。同図より、高アルカリ下では、最大応力は MA 材、FS 材、TT 材の順に大きくなり、また、IGSCC 感受性は TT 材が最小と

Fig.3 SEM fractographies of alloy 600 after SSRT test in deaerated 10000 ppm NaOH solution at 350°C .

Fig.4 Effect of heat treatment on caustic IGSCC ratio and ultimate stress of alloy 600. (SSRT test result)

Fig.5 Optical micrographs after C-ring IGSCC test in deaerated 10 mass% NaOH + 2 mass% Na_2CO_3 solution at 350°C for (a) alloy 600 MA, (b) alloy 600 FS, and (c) alloy 600 TT. (C-ring test result)

なった。

3.1.2 C-リング IGSCC 試験結果

Fig. 5 にC-リング試験片に発生した IGSCC き裂の形状の一例を示す。MA 材に発生した IGSCC は試験片をほぼ貫通しており、FS 材では 4~5 結晶粒程度の進展量であることが分かった。一方、TT 材では 10 個の試験片のうち 8 個にき裂の発生は認められず、発生した場合でも 1~3 結晶粒程度であった。Fig. 6 にき裂長さと熱処理との関係を示す。これより、高アルカリ環境下では、MA 材の IGSCC 進展は最も速く、TT 材ではほとんど発生・進展しないことが分かり、SSRT 試験結果と対応していることが分かった。

3.2 炭化物析出挙動に及ぼす熱処理の影響

3.2.1 シュウ酸エッチング試験結果

Fig. 7 にエッチング後の表面観察結果を示す。一連の写真で黒く観察された箇所は、エッチングにより選択的に溶解した粒界部である。同図より、ミルアニール温度に関係なく、MA 材では軽微な粒界腐食を受けるのに対し、FS 材では連続的に粒界が腐食され、TT 材では不連続のかつ塊状に腐食されることが分かった。これより、炭化物は、FS 材では粒界に析出するものの、鋭敏化が回復した TT 材では粗大化し不連続的に析出し、上記腐食形態となるものと考えられる。

3.2.2 FEG-TEM 観察結果

MA 材、FS 材および TT 材の金属組織の FEG-TEM 観察結果を制限視野電子線回折像 (Selected-area Electron Diffraction Pattern, 以下 SAD と略す) と併せて Fig. 8 に示す。なお、電子線の入射方向はいずれも $\langle 001 \rangle$ とした。炭化物の析出形態は、MA 材では粒内析出が主で、SAD 像より Cr_{23}C_6 以外であると推定された。Angeliu⁸⁾ や Smith⁹⁾ らの報告に基づく、こ

Fig.6 Effect of heat treatment on caustic IGSCC of alloy 600. (C-ring test result)

Fig.7 Effect of heat treatment on intergranular carbide precipitation behavior of alloy 600. (Oxalic acid etching test result)

の粒内炭化物は Cr_7C_3 であるものと推定された。一方、FS 材および TT 材では粒界析出が中心で、FS 材では小さな炭化物が半連続的に析出しているのに対し、

Fig.8 Transmission electron microphotographs of the carbide precipitates of alloy 600 MA, alloy 600 FS, and alloy 600 TT, i.e., (a) the bright-field image using $\langle 001 \rangle$, (b) the selected area electron diffraction pattern of the carbide, and (c) schematic representation of the carbide.

TT 材では過時効により粗大化した炭化物が析出している様子が観察された。これらの粒界炭化物は、SAD 像より 600 合金と同じ面心立方格子を有する Cr_{23}C_6 であることが分かった。以上の炭化物の析出挙動は、シュウ酸エッチング試験結果とも対応した。

3.3 粒界偏析挙動

一例として、 925°C の MA 材、 1025°C の FS 材の粒界表面のオージェスペクトルを、分析対象とした粒界破面の SEM 像と併せて Fig. 9 に示す。オージェ分析結果から、ミルアニール温度および熱処理時間に関係なく、粒界破面上に P、B および S が偏析することが分かった。

Fig.10 に P および B の粒界偏析量に及ぼす熱処理の影響を示す。同図より、B の偏析量はミルアニール温度および熱処理時間に依存しないこと、一方、P の偏析量は熱処理時間の増加とともに増大する傾向にあることが分かった。これらの偏析挙動は、Airey ら¹⁰⁾ の結果とも一致した。

3.4 IGSCC に及ぼす粒界偏析元素の影響

IGSCC 進展速度は引張応力が大きいほど速くなるため¹¹⁾、C-リング試験等においても試験片頂部と脚部とに分けて IGSCC 進展を評価する方法がとられている¹²⁾。本 U ベンド試験では、脚部の進展速度に関して材料による有意な差が見られなかったため、試験片頂部に生じた IGSCC のみを測定対象とした。

結果を Fig.11 に示す。600 合金では、0.007 mass% B 添加材、P 添加材、不純物無添加材、0.005 mass% B 添加材、S 添加材の順にき裂進展速度は小さくなった。

600 合金の IGSCC に及ぼす不純物の影響評価については、これまでに数多くの報告例がある^{10), 13) ~ 15)}。Newman らは、 350°C の 30 mass% NaOH + 10 mass% Na_2SO_4 混合水溶液中で、B は MA 材の IGSCC を著しく加速させると報告している¹³⁾。また、急冷処理を施した 600 合金において S は、 325°C の 40 mass% NaOH + Fe_3O_4 + Cu + CuO 混合水溶液中で IGSCC を著しく加速させるとの報告がある¹⁴⁾。なお、 1100°C の MA 材でも P、B が粒界に偏析し、IGSCC 進展を加速させることから¹⁵⁾、本試験に用いた 1075°C の MA 材でも不純物は粒界に偏析しているものと考えられる。また、不純物無添加材に比べ P 添加材や B を多く添加した材料の方が進展速度が大きいことから、不純物添加による IGSCC 進展の加速が確認された。しかしながら、無添加材にも IGSCC が発生すること、S 添加材の進展速度は無添加材に比べ小さいことから、不純物の偏析はアルカリ IGSCC の必要因子とはならないものと考えられる。

一方、鋭敏化処理により偏析元素が粒界炭化物内に取り込まれ耐 IGSCC 性を向上させるとの報告例^{2), 10)} もある。これらによると、B は $400 \sim 1100^\circ\text{C}$ において粒界に偏析し、その後の鋭敏化処理により炭化ホウ化物 Cr_{23}

Fig. 9 AES spectra of grain boundary surface of (a) alloy 600 MA mill-annealed at 925°C and (b) alloy 600 FS mill-annealed at 1025°C.

(C,B)₆を形成し、耐アルカリ IGSCC 性を向上させる²⁾としている。P についても、鋭敏化熱処理により (Cr,P)₂₃C₆として炭化物内に取り込まれ、耐 IGSCC 性を向上させる¹⁰⁾としている。

以上より、MA 材でも溶解性の強い P,B 等の不純物が粒界に偏析し、粒界腐食の起点となり IGSCC を促進させる可能性があるものの、鋭敏化処理により炭化物が不純物を取り込み、粒界を浄化する働きを示し、耐アルカリ IGSCC 性を向上させるものと推定される。

3.5 アルカリ水溶液中における Cr の溶解挙動

25~270°C の脱気 NaOH 水溶液中における Ni および Cr の腐食電位を測定した結果、温度に関係なく Ni の方が高い電位を示した。この電位差により両電極間に流れる電流を測定した結果を Fig.12 (a) に示す。また、270°C の脱気 10~2000 ppm NaOH 水溶液中における Cr の溶解に起因して Ni と Cr の両電極間に流れる電流に及ぼす pH の影響を Fig.12 (b) に示す。これらの図

Fig.10 Effect of heat treatment on (a) segregated contents of P and B and (b) sum of segregated contents of P and B.

Fig.11 Effect of impurities contained in Alloy 600 MA on IGSCC. (U-bend test result)

より、温度および pH の上昇とともに両極間に流れる電流値は増大することが分かった。この現象に関して、Ni-H₂O 系および Cr-H₂O 系の電位-pH 図⁴⁾、および Ni, Cr の溶解度をもとに考察した。アルカリ水溶液中では、Ni は式(1)に従い溶解する。

一方、Cr は式(2)に従い溶解するが、アルカリ環境下では Cr の溶解度の方が大きいため、腐食系を形成する反応は、以下のように考えられる。

すなわち、Ni 極がカソード、Cr 極がアノードとなり、

Fig.12 (a) Temperature and (b) NaOH concentration dependence on micro-current between Ni and Cr electrode in deaerated NaOH solution.

Ni 極からCr 極へ微小電流が流れることが実験的に確認された。

以上より、アルカリ水溶液中において 600 合金の主要元素である Ni と Cr との間で電位差に起因する Cr の溶解が生じ、高温、高 pH になるほど Cr の溶解は大きくなることが分かった。

3.6 アルカリ IGSCC 機構の検討

600 合金のアルカリ IGSCC は、材料、環境および応力因子が重畳し発生するものと一般的に考えられてい

る¹⁶⁾。そこで本報では、(1)材料因子として不動態化を阻害すると考えられる P、B 等の不純物元素の粒界偏析、クロム炭化物の粒界析出、および粒界でのすべり挙動、(2)環境因子として Ni-Cr 間の電位差に起因する Cr の溶解挙動、ならびに(3)応力因子としてき裂先端部の応力を取り上げ、アルカリ IGSCC 機構について検討した結果を Fig.13 に取りまとめた。

まず、材料因子としては、不純物偏析の影響が挙げられる。アルカリ IGSCC に及ぼす熱処理の影響に関しては、数多くの報告例^{17)～19)}があり、本試験においても TT 材が最も耐 IGSCC 性に優れ、FS 材、MA 材の順に劣ることが確認された。MA 材の IGSCC 感受性が高いことは、McIntyre¹⁵⁾ らが述べているように P、B 等の偏析元素の選択溶解に起因すると定性的には考えられる。しかし、IGSCC への影響は必ずしも明確ではなく、偏析量の極めて少ない 600 MA 材 (B, P, S ≤ 0.001 mass%) にも IGSCC が発生することから、不純物偏析のみで IGSCC 機構を説明することは難しい。また、FS 材および TT 材では耐アルカリ IGSCC 性は著しく向上するが、これは、熱処理により炭化物が偏析不純物を取り込み、粒界を浄化するためと一応考えられる。しかしながら、粒界偏析が IGSCC 発生の加速要因である必要条件でないことから、炭化物内への偏析元素の取込み作用のみで IGSCC 機構を説明できない。

環境因子としては、ガルバニック電池の形成に伴い Ni-Cr 間に微小電流が流れること、炭化物の粒界析出が困難な MA 材が最も耐 IGSCC 性に劣ることから、粒界炭化物の溶解による安定な Cr 皮膜の形成が、アルカリ IGSCC の影響因子の一つとして考えられる。

このように本研究においても従来から指摘されている

	Alloy 600MA	Alloy 600FS	Alloy 600TT
G.B. characteristics & Dissolution of surface at G.B.			
Local Stress at G.B.	Large	Middle	Small
Caustic condition	<ul style="list-style-type: none">New surface formation at G.B. → Easy to IGSCC initiationNo Cr Carbide precipitation → No Cr protective film at G.B. → Easy to IGSCC initiation Low IGSCC Resistance	<ul style="list-style-type: none">New surface formation at G.B. → Easy to IGSCC initiationDissolution of Cr carbide → Protective film formationIncorporation of impurities into Cr carbide → Difficult to IGSCC initiation Middle IGSCC Resistance	<ul style="list-style-type: none">Few new surface formation at G.B. → Difficult to IGSCC initiationDissolution of Cr carbide → Protective film formationIncorporation of impurities into Cr carbide → Difficult to IGSCC initiation High IGSCC Resistance

Fig.13 IGSCC model for Alloy 600 in high temperature caustic solution.

ように^{1),2)}, クロム炭化物の粒界析出による偏析不純物の取込みに基づく粒界浄化作用, および同炭化物の溶解による耐食性皮膜の形成が, 耐アルカリ IGSCC 性向上への寄与因子であると考えられたが, 同因子のみでは, FS 材および TT 材の耐 IGSCC 性の差異を説明することはできない。

Bruemmer¹⁷⁾ らは, これらの影響因子に対し, 結晶粒界におけるすべりの影響が重要であると指摘している。すなわち, 転位の集積密度が大きいと, 塑性変形を受けスリップは相殺し合い, 粒界ならびに IGSCC き裂先端部に生じる局部応力は小さくなると考察している。前報³⁾においても 3% の歪を付与させた MA 材, FS 材および TT 材での集積密度を TEM により観察した。その結果, (1) 集積密度は FS 材および TT 材の方が MA 材に比べ大きいこと, (2) 炭化物の粒界析出の少ない MA 材および FS 材では, 転位は粒界の介在物に妨げられることなく集積してきた面上に沿って伝播しやすいため, 塑性変形により新たに生じた転位は方向性を有し, すべりが容易になること, (3) TT 材では, 不規則にもつれた転位が多く, 塑性変形を受けてもスリップは相殺し合うことから, 粒界での局部応力ならびにき裂先端部での応力集中は MA 材や FS 材に比して小さく, 応力集中およびにすべりに起因する新生面の形成・溶解は起こりにくいものと推察した。

以上, (1) クロム炭化物の粒界析出による偏析不純物の取込みに基づく粒界浄化作用, (2) 同炭化物の Cr の選択的溶解による耐食性皮膜の形成, (3) すべりに起因する粒界部やき裂先端部での応力集中, それに伴う新生面の形成・溶解の各因子の相互作用が 600 合金の耐アルカリ IGSCC 性の差異に影響を及ぼすものと考えられる (Fig.13 参照)。

4. ま と め

600 合金のアルカリ IGSCC に密接に関連していると考えられる粒界特性および Cr の選択的溶解について詳細に調べ, アルカリ IGSCC 機構について, 材料, 環境および応力因子の相互作用を考慮に入れ考察し, 以下の知見を得た。

(1) 600 合金のアルカリ IGSCC 損傷因子

- ・粒界には P, B 等が偏析するが, P, B 等の不純物の少ない 600 MA 合金にも IGSCC が発生することから, 不純物の偏析はアルカリ IGSCC の必要条件とはならない。
- ・アルカリ環境下では, Ni と Cr との電位差に起因して Cr が溶解すること, 炭化物の粒界析出を伴う FS 材および TT 材の方が耐 IGSCC 性に優れることから, Cr の選択的溶解による結晶粒界部における Cr 皮

膜の形成は, 耐 IGSCC 性の影響因子の一つとして考えられる。

- ・粒界でのすべりならびにそれに伴う新生面の形成・溶解は IGSCC の寄与因子になりうる。

(2) IGSCC 機構の検討

前報³⁾での考察結果をも踏まえると, IGSCC モデルとしては, (1) に示した各因子の相互作用が考えられ, TT 材では結晶粒界部に新生面が形成されにくいこと, およびアルカリ環境では粒界に析出した炭化物に関連した Cr の選択的溶解等が耐 IGSCC の向上に大きく寄与しているものと推察される。

(Manuscript received November 24, 1998;
in final form February 16, 1999)

参 考 文 献

- 1) T. S. Bulischeck and VanRooyen: Corrosion/80, Paper No.183, Chicago (1980).
- 2) 山中和夫: 材料と環境, **41**, 461 (1992).
- 3) 河村浩孝ほか: 材料と環境, **48**, 74 (1999).
- 4) H. Hirano, N. Aoki and T. Kurosawa: Corrosion, **39** [8] 313 (1983).
- 5) D. D. Macdonald, G. R. Shierman and P. Butler: AECL-4136 (1972).
- 6) 平野秀朗, 高久 啓: 電力中央研究所研究報告, No.285056 (1986).
- 7) E. P. Miglin and L. W. Sarver: EPRI Report, NP-3957M (1985).
- 8) T. M. Angeliu and G. S. Was: The 4th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems—Water Reactors: Proceedings, **5**, 64-5, 78, (1989).
- 9) A. J. Smith and R. Stratton: The 5th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems—Water Reactors: Proceedings, 855-860, (1991).
- 10) G. P. Airey et al.: Metallography, **13**, 21 (1980).
- 11) R. Roberge, R. Bandy and D. Van Rooyen: EPRI Report, NP-3059 (1983).
- 12) R. J. Jacko, S. K. Hwang and G. P. Airey: EPRI Report, NP-1708-2 (1984).
- 13) J. F. Newman, P. McIntyre and S. M. Payne: EPRI Report, NP-5971, Vol. 2 (1988).
- 14) K. Yamanaka et al.: EPRI Report, NP-5971, Vol. 2, p.A2-1 (1988).
- 15) P. McIntyre, J. F. Newman and P. J. Trant: "Secondary Side Stress Corrosion Cracking and Intergranular Attack in PWR Steam Generators", Private Communication, to be published.
- 16) Steam Generator Owners Group: "Steam Generator Reference Book", p.8 (1985).
- 17) S. M. Bruemmer, L. A. Charlot and C. H. Henager Jr.: EPRI Report, NP-4465 (1986).
- 18) N. Pessall, G. P. Airey and B. P. Linginfel: Corrosion, **35**, 100 (1979).
- 19) G. P. Airey: Corrosion, **36**, 9 (1980).