インコネル600の85°C, 50%NaOH溶液中における 腐食疲労き裂伝播におよぼす電位の影響

三 沢 俊 平* 菅 原 英 夫* 原 田 正**

Toshihei Misawa, Hideo Sugawara and Tadashi Harada : Effect of Potential on the Corrosion Fatigue Crack Propagation of Inconel 600 in 50% NaOH Solution at 85°C.
A study has been made of corrosion fatigue crack growth for Inconel 600 solution-annealed at 1100°C for 0.5 h in 85°C 50% NaOH solution with a frequency of 1.1 cycle per minute. The effect of potential on the corrosion fatigue crack growth rate (da/dN) as a function of ΔK was examined and the fracture surfaces were observed. The results obtained are as follows :

(1) The crack growth rate and the cracking mode were affected by the applied potentials in the anodic polarization curve. The value of da/dN was arranged in the following order of the observed potentials : secondary passive region > corrosion potential > primary active region > primary passive region.

(2) Intergranular cracking took place at a secondary passive potential (-0.04 V vs SCE) which gave a maximum crack growth rate. Transgranular cracking with fatigue striations occurred at the other potentials.

(3) The variation in current with the alternating loading was observed at the potentials where transgranular cracking occurred, whereas no appreciable correlation between current and cyclic loading was shown at a potential of -0.04 V where the intergranular mode cracking occurred.

(4) It is pointed out to be helpful in studying the influence of applied potential on the accelerated rate of cracking at the crack tip by the "crack-tip opening displacement" estimated from the stress intensity, as the major mechanical condition.

(Received May 1, 1979)

I. 緒 言

加圧水型炉(PWR)の2次側蒸気発生器管に使用されているインコネル600の減肉(局所的な激しい腐食現象)やDenting現象(隙間部での固体腐食生成物の成長による高ニッケル合金管の外側からのつぶれ), および応力腐食割れ(SCC)に代表される腐食割れ(または環境割れ)などの腐食トラブルに起因すると思われる事故が, この型の軽水炉において大きな問題となっている^{(1)~(5)}. 2次側水のリン酸塩処理による遊離アルカリの局所的濃縮が粒界型SCCの原因の1つであると考えられている^{(1)~(7)}. こうした背景のもとに, インコネル600のSCC試験環境としては高温アルカリ溶液中における報告が多くなされており^{(1)~(11)}, 割れ感受性におよぼす電位の影響を調べた報告もある^{(12)~(15)}.

前報⁽¹⁶⁾において, 実用原子力プラントの運転にともなう構成材料がうける荷重は動的荷重であるという観点から, インコネル600およびインコロイ800の85°C純水中における腐食疲労き裂伝播におよぼす鋭敏化熱処理およびNi量の影響を調べた. 本研究では, 85°Cの50%NaOH溶液中におけるインコネル600の腐食疲労き裂の伝播速度および割れ形態におよぼす電位の影響を調べて, 常圧下での実験ではあるが高ニッケル合金の繰返し応力下での腐食割れの基礎的知見を得ることを目的とした.

II. 実験方法

試験片供試材は原子炉用インコネル600Tであり, 分極曲線を測定したインコロイ800およびType 304ステンレス鋼とあわせて, それらの化学組成をTable 1に示す. 試験片形状はFig. 1に示す10 mm厚の小型引張試験片で

Table 1 Chemical composition of test materials(wt%).

	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Ti	Al	Fe
Inconel 600 T	0.025	0.18	0.18		0.005	0.030	74.86	15.32			
Incoloy 800	0.032	0.61	0.74	0.003	0.004	0.01	32.78	21.44	0.32	0.19	8.72
Type 304	0.072	0.65	1.54	0.032	0.008	0.14	8.37	18.60		0.007	bal.

* 室蘭工業大学金属工学科兼エネルギー工学専攻(Department of Metallurgical Engineering and Graduate Course of Energy Engineering, Muroran Institute of Technology, Muroran)

** 室蘭工業大学大学院, 現在: 日本航空電子株式会社(Graduate School, Muroran Institute of Technology, Muroran. Present address: Japan Aviation Electronics Industry, Ltd., Tokyo)

Fig.1 Dimensions of compact tension specimen in mm.

あり寸法は ASTM 規格⁽¹⁷⁾に従い、12 mm 厚圧延鋼板より荷重方向が圧延方向と一致するように採取した。応力拡大係数 K は、前報⁽¹⁶⁾の場合と同じである。試験片を Fig.1 のように機械加工してスリットを入れたのち、1100°C-0.5 h 水冷の溶体化処理を施した。熱処理したのち、前報⁽¹⁶⁾と同様の条件下で疲労予き裂を入れて、実験に供した。溶体化熱処理したインコネル 600 の引張試験片について、85°C の大気中において求めた機械的性質は、降伏強度 151 MPa、引張強さ 550 MPa、伸び 62% であった。

試験溶液は、Type 304 および Type 316 ステンレス鋼が大気圧下で最も SCC を起こしやすい濃度⁽¹⁸⁾である 50 wt%NaOH 溶液を選び、疲労試験中、液温を沸点以下の 85±3°C に保ち、とくに脱気をせずに使用した。電気化学的測定にはポテンショスタットを用い、電位を室温の飽和甘こう電極(SCE)に照合して、Fig.1 に示すように試験片の幅 0.3 mm のスリット近傍に設定した毛細管を通じて定電位を印加した。荷重繰返し数 500 回ごとに、毛細管に面する試験片面を交換して、板厚方向に平均して印加電位がおよぶようにつとめた。疲労予き裂を入れたのち、ピン穴を $\phi 6$ mm に加工して、テフロンチューブをつめて試験片の絶縁を保った。無応力下において溶体化処理した合金および電解 Fe、電解 Ni、電解 Cr、Pt 板について、自然電極電位近傍から 0.02 V 間隔でカソードおよびアノード方向に変化させて各設定電位に 60 s 保持後の電流値を読み、分極曲線を測定した。分極測定用試料表面は、エメリー紙で 6/0 まで研磨、アルコール洗浄後、10×10 mm² を電極面に残してシリコンラバーで被覆した。

腐食疲労試験は、自製の疲労試験機を用いて、擬正弦波、低繰返し速度 $f=1.1$ cpm (cycle per minute) = 1.1/60 Hz、応力比 $R=K_{\min}/K_{\max}\approx 0.1$ の片振り繰返し引張荷重で行なった。き裂伝播速度は、所定の荷重繰返し数 ΔN ののちに、応力拡大係数振幅 ΔK ($\Delta K=K_{\max}-K_{\min}$) のレベルをかえて破面にあらわれたビッチマークから実際のき裂の進展量 Δa を測定して $\Delta a/\Delta N$ として求めた。詳細は前報⁽¹⁶⁾と同じである。

III. 実験結果

1. 分極曲線

85°C の 50%NaOH 溶液中で測定したインコネル 600 の分極曲線を、同じくオーステナイト系 Fe-Ni-Cr 合金であるインコイ 800 および Type 304 のそれとあわせて、Fig.2 に示す。比較のため、インコネル 600 の 3 つの主要

Fig.2 Current density vs potential curves for the solution-annealed alloys Inconel 600, Incoloy 800 and Type 304 stainless steel in 50% NaOH solution at 85°C.

Fig.3 Current density vs potential curves for the pure elements Fe, Ni and Cr which are main constituent elements of Inconel 600 and Pt in 50% NaOH solution at 85°C.

構成元素である Fe, Ni, Cr と Pt について測定した分極曲線を Fig.3 に示す。いずれの合金種も自然電極電位は $-1.0 \sim -1.1$ V (vs SCE) 付近にあり、アノード分極曲線には、2つの活性溶解ピークおよび2つの不動態の谷がみられる。インコネル600では、約 -0.9 V および約 -0.2 V に1次および2次の活性溶解が現われ、 -0.68 V および -0.04 V 付近に谷を示す1次および2次の不動態が存在している。合金の1次活性溶解は Fe の活性溶解に、また2次活性溶解は Cr の過不動態溶解に、それぞれ対応した電流密度の上昇がみられる。Ni 量の増加にともなう合金種のちがいは、2次不動態の維持電流密度の大きさにあらわれており、インコネル600が最も小さいことから、2次不動態化に Ni が寄与していると考えられる。

2. 腐食疲労き裂伝播

85°C の 50%NaOH 溶液中のインコネル600のアノード分極曲線において特徴的電位とみられる -1.02 V (自然電極電位), -0.94 V (1次活性態), -0.68 V (1次不動態) および -0.04 V (2次不動態) の4つの電位 (Fig.2 の分極曲線に矢印で示した) を選び、それぞれの定電位下 ($f=1.1$ cpm) および大気中 ($f=600$ cpm ≈ 10 Hz) で得られた疲労き裂伝播速度 da/dN を応力拡大係数振幅 ΔK で整理した関係を Fig.4 に示す。50%NaOH 溶液中の腐食疲労き裂の伝播速度は、電位依存性を示している。電位による da/dN のちがいは、高 ΔK 域で大きく、 ΔK の減少とともに小さくなる傾向にある。Fig.5 は、3つの ΔK レベルと比較した da/dN と電位の関係を示す。いずれの ΔK レベルにおいても、 da/dN は、2次不動態域 > 自然電極電位 >

Fig.4 Corrosion fatigue crack growth rate, da/dN , vs stress intensity amplitude, ΔK , as a function of potential for Inconel 600 in 50% NaOH solution at 85°C.

Fig.5 Effect of potential on the corrosion fatigue crack growth rate and on the cracking mode for Inconel 600 in 50% NaOH solution at 85°C ($f=1.1$ cpm, $R \approx 0.1$).

1次活性態域 > 1次不動態域の電位の順序であり、2次不動態電位 (-0.04 V) で最も大きく1次不動態域の約10倍となっている。Fig.4 および Fig.5 には、後述する割れ形態もあわせて示したが、最も大きいき裂伝播速度を与える -0.04 V ではほぼ100%に近い粒界割れ(IC)であり、その他の電位では疲労スライエーションを有した粒内割れ(TC)破面が観察された。

Fig.6 Current variation with cyclic loading (d) of 1.1 cycle/min for a pre-cracked fatigue specimen of Inconel 600 in 50% NaOH solution at 85°C, under the different anodic potentials applied potentiostatically. The potentials of -0.94 V (vs SCE) (a) and -0.68 V (b) result in transgranular cracking with fatigue striations, whereas a potential of -0.04 V (c) leads to intergranular cracking in mode.

Fig.6 は、大気中で疲労予き裂 $a=8.8\text{ mm}$ を入れたのち、85°C の 50%NaOH 溶液中で低繰返し速度 $f=1.1\text{ cpm}$, $R\approx 0.2$, $\Delta K\approx 25\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ の条件のもとで、3 種類の定電位下でのき裂進展にともなう荷重繰返しと対応させて測定した電流の変化を示す。最初に Fig.6(a) に示す -0.94 V で電流変化を測定してからき裂を約 0.1 mm 進展させたのち、(b) の -0.68 V での電流変化を測定した。つづいて、後述するように粒界割れ破面を示す電位 -0.04 V で約 0.1 mm き裂を進展させたのちにこの電位下で(c) に示す荷重繰返しにともなう電流変化を測定した。荷重波形は自製の疲労試験機ゆえに擬正弦波ではあるが、 -0.94 V (1 次活性態電位) および -0.68 V (1 次不働態電位) においては引張荷重負荷時にアノード電流の増加が認められ、除荷時にアノード電流の減少(回復)がおこり、荷重サイクルと対応した電流変化をみせている。一方、 -0.04 V (2 次不働態電位) では、荷重変動に対応する顕著な電流変化はみられなかった。

3. 破面観察

85°C の 50%NaOH 溶液中の疲労き裂伝播速度を求めた溶体化インコネル 600 のすべての試験片を、腐食疲労試験後に大気中において大きな応力比 $R>0.4$ で破断させた。得られた破面を、脱イオン水で洗浄し、乾燥したのちに割れ形態を走査型電顕にて調べた。Photo.1 は、最も大きいき裂伝播速度を与えた 2 次不働態域の電位 (-0.04 V) における粒界割れ腐食疲労破面である。Photo.1(a) および(b) に示すように、粒内割れ(TC)疲労破面をはさんでこの電位下での破面は測定した ΔK レベルの全域にわたって、ほぼ 100% に近い粒界割れ(IC)であった。Photo.1(c) および(d) は、破面の結晶粒界表面上に観察された繰返し荷重にともなう微視き裂の進展素過程を反映したものと推定される小さな間隔の模様(すべりの痕跡を反映したストライエーション)、濃厚な NaOH 溶液のき裂内部でのマクロな流動の痕跡と推定される縞状の腐食生成物(写真では白色にみえる)とそれらに沿った結晶粒界表面上の小さ

Photo.1 Scanning electron micrographs (SEM) of an intergranular fracture surface grown in 50%NaOH solution at 85°C, at -0.04 V (vs SCE) in the secondary passive region for Inconel 600. Arrows indicate the direction of crack propagation.

(a) Potentiostatically controlled corrosion-fatigue fracture surface showing a fracture mode of intergranular between fatigue fracture surfaces in air. (b) Enlarged view of the nearly 100% intergranular fracture surface at $\Delta K=28\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$. (c) Intergranular facets at a middle range of stress intensity (ΔK) of $28\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$. (d) Enlarged view of the area in the rectangle in (c). The marking (narrow striations) showing crack growth corresponding to each cyclic loading was observed on the intergranular facets, together with white layers of corrosion products and secondary cracks.

な2次クラックおよび粒界に沿った大きな2次クラックを示す。

-0.04 V 以外の電位下のすべての ΔK レベルについて、疲労ストライエーションの様相に小さなちがいはみられたが、いずれも疲労ストライエーションを形成した粒内割れ

モードが観察された。Photo.2 は、自然電極電位(-1.02 V)および1次活性態域電位(-0.94 V)においてみられた腐食疲労破面の一例である。Photo.2(a)には、き裂伝播方向にはほぼ直角に形成されたストライエーションと、一部のストライエーション破面上をおおっている層状の腐食生

Corrosion products Fatigue striations

Photo.2 SEM of fatigue striations on the transgranular corrosion-fatigue fracture surfaces grown in 50%NaOH solution at 85°C. (a) -1.02 V of corrosion potential ($\Delta K=36 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$), (b) -0.94 V in a primary active region ($\Delta K=22 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$). Arrows indicate the direction of crack propagation. Note the contamination with corrosion products in (a) and (b) and the preferential corrosion-attack along the roots of fatigue striations at a potential of -0.94 V in (b).

Photo.3 SEM of fatigue striations on a transgranular corrosion-fatigue fracture surface grown in 50%NaOH solution at 85°C, at -0.68 V in a primary passive region. Big arrows indicate the direction of crack propagation. The outlined region in (a) is shown at a higher-magnification in (b). (c) The wavy narrow plateaus along the direction of crack growth. (d) Higher-magnification view of the area indicated by A's in (c).

成物が観察される。活性溶解ピークの電位下の破面は、Photo.2(b)に示すように、形成された疲労ストライエーションの谷に沿っておこったと考えられる激しい腐食アタックと多量の腐食生成物が形成されていることが、自然電極電位域の破面と比較して特徴的であるといえる。1次不動態域電位(-0.68 V)下の腐食疲労破面を Photo.3 に示す。破面には腐食生成物がほとんどみられなかった。Photo.3(b)および(d)にみるように、微視的フラクトグラフィはやはり疲労ストライエーションであるが、ほぼき裂伝播方向に沿った疲労ストライエーションの帯状部分であるプラトーの幅が狭く、またプラトー境界が波状を呈している部分(Photo.3(c))もみられた。後者は、前報⁽¹⁶⁾の 85°C 純水中の溶体化インコネル 600 の疲労ストライエーション破面の特徴であった幅の狭い波状のプラトーによく似た様相を示している。この電位下の巨視的破面は、Photo.3(a)および(c)にみるように局部的に異なっており、破面模様(フェセット)は結晶学的破壊の様相を示している。面心立方格子を有する高ニッケル合金の疲労破面の特徴のようにも思われるが、詳細は不明である。Photo.4 は、1次不動態域電位下の疲労ストライエーション破面(Photo.3(c))に観察された腐食孔の成長によるトンネル腐食⁽¹⁹⁾であり、これらの連結は2次クラックへ発展したものと推定され興味もたれる。

Photo.4 Corrosion pit(p) and tunnel corrosion(t) followed secondary crack by mechanical tearing, observed on a fracture surface of fatigue striations(s) indicated by T's in Photo.3(c).

IV. 考 察

50%NaOH 溶液(85°C)中のインコネル 600 の繰返し荷重下における腐食疲労き裂の伝播速度および割れ形態は、Fig.4 および Fig.5 に示す外部印加電位の影響を受けることがわかった。 da/dN におよぼす電位の影響は、高い ΔK 域で大きくあらわれ ΔK レベルの減少とともに小さくなる傾向を示している(Fig.4)。一定の電気伝導度を有する沖合電解質溶液中において、き裂を有する合金のき裂先端におよぼす外部印加電位の効果は、き裂先端開口変位(crack-tip opening displacement, CTOD) δ_t の大きさ

と関係しているように思われる。一般に、平面ひずみ状態において、単調荷重の場合には δ_t と K のあいだに

$$\delta_t = 0.5 \frac{K^2}{\sigma_y E} \quad (1)$$

なる関係⁽²⁰⁾⁽²¹⁾があり、繰返し荷重の場合には繰返しき裂先端開口変位 $\Delta\delta_t$ は

$$\Delta\delta_t \approx \frac{1}{2} \frac{\Delta K^2}{(2\sigma_y) E} \quad (2)$$

で与えられると考えられる⁽²¹⁾。ここで、 σ_y は降伏強度、 E はヤング率である。

本実験で調べた高ニッケル合金やステンレス鋼などの靱性の高い材料は、き裂の発生・成長に先立って大きな塑性変形を生じやすいので、式(2)の高 ΔK 域での線形破壊力学の適用には疑問が残るところである⁽²²⁾⁽²³⁾。今後、非線形破壊力学による検討が望まれるところであるが、ここでは応力および材料因子をそろえて電位依存性を定性的に比較する目的で、き裂試験片の力学的環境のパラメーターとして応力拡大係数を用いて、検討をおこなった。式(2)において $\sigma_y = 151 \text{ MPa}$ (85°C)、 $E \approx 1.8 \times 10^5 \text{ MPa}$ ⁽²⁴⁾ を用いて、Fig.4 の da/dN と ΔK の関係を da/dN と $\Delta\delta_t$ の関係で整理し、その結果を Fig.7 に示す。き裂伝播速度および割れ形態に影響を与えたそれぞれの外部印加電位の効果すなわちき裂伝播曲線のあいだのひろがり、 $\Delta\delta_t$ の減少とともに小さくなっていくようである。こころみに Fig.7 の測定した各き裂伝播曲線(実線)を外挿(点線)してみると $\Delta\delta_t \approx 10^{-3} \text{ mm} = 1 \mu\text{m}$ 、 $da/dN \approx 10^{-5} \text{ mm/cycle}$ 近傍にて各曲線は一点に収束する傾向がみられる。小型引張試験片の沖合溶液側のき裂入口端部に印加した電位が、進展するき裂先端にまで印加されているか否かについては、

Fig.7 Experimental corrosion-fatigue crack growth rate vs reversed crack-tip opening displacement, $\Delta\delta_t$, calculated from the ΔK in Fig. 4 as a function of the applied anodic potential for Inconel 600 in 50% NaOH solution at 85°C.

試験後の破面観察による割れモードの相違から確かめることができる。設定電位 -0.04 V で測定した最も小さい応力レベルである $\Delta K=21\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 域ではほぼ 100% に近い粒界割れ (Photo.1(a)) であり、その他の電位下ではこの付近の ΔK レベルですべて疲労ストライエーションを形成した粒内割れであった。以上の結果から、少なくとも $\Delta K\approx 21\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ すなわち $\delta_i\approx 4\times 10^{-3}\text{ mm}=4\text{ }\mu\text{m}$ 以上の条件下において、この系の腐食疲労き裂伝播は外部印加電位を反映する挙動を示したことがわかる。 ΔK レベルあるいは δ_i がこれらの値より小さくなるにつれて、目的とする印加電位は小さいき裂先端開口変位を有するき裂先端部にまで正確に印加されることが期待できなくなるであろう。事実、濃厚な粘性の大きい NaOH 溶液が供試液であることから、微小き裂内部 ($\delta_i\approx 10^{-3}\text{ mm}$) の溶液は、沖合の外部溶液とのあいだに物質移動が乏しくなり沖合溶液の組成とは異なっているばかりでなく、極端な場合にはき裂先端が溶液に接していないこともおこり得るかも知れないと考える。かくして、印加電位は溶液抵抗 (iR 降下) などによって乱され、き裂先端部の電位は実測の印加電位に対して大きく分極していると予想される。最近 Doig と Flewitt は⁽²⁵⁾、低合金鋼 -8 mol/l NaOH 溶液 (100°C) 系の (割れの幅) $=\delta_i=10^{-3}\text{ mm}$ を有する SCC き裂内部への定電位分極の効果を、き裂長さの関数として検討している。試験片の自由表面において、自然電極電位から 0.5 V アノード分極させた外部印加電位は、き裂長さが増すにつれて減少しき裂深さ約 1 mm のき裂先端では自然電極電位に近づく。これは小さい δ_i のき裂先端の電位が外部印加電位と異なっていることを示すものである。ここでは、腐食疲労き裂伝播におよぼす電位の効果をき裂先端開口変位との関係で考察したが、今後、 ΔK , K_{max} , 応力比 R , 繰返し速度 f などの条件と荷重繰返しにともなうき裂の開閉によるき裂内部溶液の流動 (ポンプ効果) や固相腐食生成物によるくさび効果^{(26)~(28)} も考慮して検討するの必要があり、一点に収束する現象はなお不明な点が残される。

粒内割れおよび粒界割れモードを示す電位下で荷重繰返しと対応させて測定した電流の変化には、Fig.6 に示すような相違がみとめられた。これは、割れモードのちがいが反映していると考えられる。粒内割れ腐食疲労破面を与える電位下で得られた Fig.6(a) および (b) の荷重繰返しサイクルに対応する電流変化は、単調引張 - 引張荷重の繰返しにともなう粒内でのき裂の鈍化と再鋭化の過程の繰返しによる疲労ストライエーションの形成と対応させることによって理解される。前報⁽¹⁶⁾ におけるインコネル 600 の荷重繰返し数と同数の疲労ストライエーションの形成において、引張荷重増加につれてすべり変形によりき裂先端で生ずる新生面は、溶存酸素を含んだ純水環境中においても活性溶解を示すものと考えた。50%NaOH 溶液中において疲労ストライエーション破面を示したこの場合においても、

観察された電流変化は、引張荷重負荷時にき裂先端で露出する新生面における活性な溶解腐食にもとづくアノード電流値の増加と、その後の除荷による新生面の回復 (再不働態化) にともなう電流値の減少の過程を、反映していると推定される。一方、粒界割れ腐食疲労破面を与える -0.04 V の電位下で得られた Fig.6(c) では、荷重変動に対応した顕著な変化はみられなかった。この場合の粒界割れ破面にも、繰返し荷重にともなう微視き裂の進展過程の痕跡として、結晶粒界表面上にすべり変形により形成したと推定されるストライエーションの模様 (Photo.1(c) および (d)) を残している。しかしながら、他の電位下でみられた粒内疲労ストライエーションを形成して進展するき裂より、はるかに小さい塑性変形 (したがって、より少ないすべり変形による粒界表面上への新生面の露出) によって、き裂は粒界を割れ経路に選んで進展する。それゆえ、応力変動にともなう電流の変化も、粒内割れをおこす他の電位下の場合と比較して大きくないものと思われる。

最近 Shoji ら⁽²⁹⁾ は、 $620^\circ\text{C}-40\text{ h}$ 敏鋭化処理した Type 304 ステンレス鋼の 85°C 純水中で得られた粒界割れ腐食疲労破面においても、結晶粒界表面上にそれぞれの粒界ファセットによって異なる間隔を有した模様 (marking) を観察している。これらは本実験のインコネル 600 の粒界割れ腐食疲労破面と類似しており、興味深い。低炭素鋼の回転曲げ腐食疲労で得られた粒界割れ破面においても、上述の模様が観察された⁽²⁸⁾。これらの繰返し荷重下における粒界割れ破面の観察結果は、最近 Kim と Laird⁽³⁰⁾ が提唱している非腐食性雰囲気中において粒界を伝播する疲労き裂成長の第 I 段階のモデルとあわせて、今後粒界割れ腐食疲労き裂の伝播機構を検討するうえで重要となるう。

インコネル 600 溶体化材の常圧、50%NaOH 溶液 (85°C) 中の腐食疲労き裂伝播速度 da/dN は、2 次不働態域 > 自然電極電位 > 1 次活性態域 > 1 次不働態域の順序であり、最も大きい da/dN を与える 2 次不働態域の電位で粒界割れを示した。1 次不働態域よりも高い電流密度を示す 2 次不働態域の方が da/dN が大きいことは、割れは表面皮膜が熱力学的に不安定な電位域でおこりやすいという SCC についての Staehle⁽³¹⁾⁽³²⁾ の考えと一致している。高野と川嶋⁽¹⁴⁾ は、 140°C の 50%NaOH 溶液中のインコネル 600 およびインコロイ 800 の SCC を定みずみ速度試験で調べて、インコネル 600 溶体化材は 1 次活性態域および 2 次不働態域で粒界 SCC をおこし、かつ 2 次不働態域で高い SCC 感受性を示すことを報告している。最近 Park および Staehle ら⁽¹⁵⁾ は、SCC がおこるためにはすべりにともなう表面皮膜を破壊して露出する新生面でのアノード溶解が必要であるという考えから、インコネル 600、インコロイ 800 および Type 304 ステンレス鋼の沸騰 NaOH 溶液中の SCC と電位の関係を歪電極法を用いて調べた。歪電極試験の結果から計算したインコネル 600 の SCC き裂伝

播速度は、pseudo-passive 域(本実験の 2 次不動態域にあたる) ≧ 腐食電位(自然電極電位) ~ 1 次活性態域 > 不動態域(本実験の 1 次不動態域にあたる)となっている。インコネル 600-NaOH 溶液系の SCC および腐食疲労のき裂伝播速度は、2 次不動態域にて最大となり、両者に何らかの共通性が存在すると考えられる。

粒界割れの腐食疲労破面を与えるインコネル 600 の 2 次不動態域は、Fig. 3 にみるように Cr の溶解電位域に相当している。上述の Park ら⁽¹⁵⁾は、2 次活性態域(過不動態とよんでいる)は Cr あるいは Ni に、また 2 次不動態域は Ni に支配され、Fe-Ni-Cr 合金の 2 次不動態域の SCC 抵抗性は Ni 量に比例すると述べている。高野⁽¹⁴⁾も、2 次不動態域の粒界 SCC に関して Cr の溶解を考えている。実機 PWR の蒸気発生器管材であるインコネル 600 に観察されている粒界割れは、いかなる割れ環境で生じたものか不明である。しかし、割れ形態の観点から類推するならば、局部アルカリ濃縮がおきた実機の環境は、常圧、濃厚 NaOH 試験溶液条件下においては 2 次不動態域(Cr の活性溶解電位)に位置していると予想される。

今後、材料の鋭敏化熱処理条件の吟味および電位環境などの検討事項を考慮して、実機の運転条件に近い変動応力下の腐食疲労試験とならんで、応力比 R を 1 に近づけかつ応力繰返し速度 f を小さくした SCC 試験を行い、高ニッケル合金の粒界型割れを検討する必要がある。

V. 結 言

50%NaOH 溶液(85°C)中におけるインコネル 600 溶体化材の腐食疲労き裂伝播速度 da/dN におよぼす電位の影響を調べて、次の結果を得た。

(1) き裂伝播速度および割れ形態は、電位依存性を示した。 da/dN は、2 次不動態域(-0.04 V vs SCE) > 自然電極電位(-1.02 V) > 1 次活性態域(-0.94 V) > 1 次不動態域(-0.68 V) の順序であり、2 次不動態域の電位で最も大きい。

(2) 腐食疲労破面は、最も大きい da/dN を与える 2 次不動態域電位下において粒界割れであり、その他の電位下では疲労ストライエーションを形成した粒内割れであった。

(3) 異なる割れ形態を与える定電位下で測定した荷重繰返しにともなう電流の変化には、疲労ストライエーションを形成しながら進展する粒内割れモードと粒界割れモードとのあいだにちがいがみとめられた。

(4) き裂伝播曲線(da/dN - $ΔK$)に影響を与えた外部印加電位のき裂先端への効果は、機械的因子として応力拡大係数より見積ったき裂先端開口変位(CTOD)の大小をもって評価できる。

本実験の遂行にあたり、株式会社三菱金属中央研究所ならびに住友金属工業株式会社 小若正倫博士からは有益な

ご助言をいただいた。ここに深く感謝します。本実験および前報⁽¹⁶⁾は、昭和 51・52 年度文部省科学研究費総合研究(A)(代表者 東京大学教授久松敬弘)の研究分担者(T.M.)としてなされたことを付記し、関係各位に謝意を表します。

文 献

- (1) 小若正倫：鉄と鋼，**60**(1974)，427；材料，**25**(1976)，1057。
- (2) 原田一行，黒沢辰雄：防食技術，**24**(1975)，375。
- (3) D. van Rooyen：Corrosion，**31**(1975)，327。
- (4) C. F. Cheng：J. Nucl. Mater.，**56**(1975)，11。
- (5) 原子力発電所における高ニッケル合金の応力腐食割れに関する研究，昭和 51・52 年度科学研究費総合研究(A)報告書(代表者 久松敬弘)，(1978 年 3 月)，1，128。
- (6) J. Weber and P. Surg：Mater. Performance，**15**(1976)，34。
- (7) J. R. Weeks：Nucl. Technol.，**28**(1976)，348。
- (8) A. J. Sedriks，S. Floreen and A. R. McIlree：Corrosion，**32**(1976)，157。
- (9) R. C. Scarberry，S. C. Pearman and J. R. Crum：Corrosion，**32**(1976)，401。
- (10) A. R. McIlree and H. T. Michels：Corrosion，**33**(1977)，60。
- (11) I. L. Wilson and R. G. Aspdin：Corrosion，**32**(1976)，193。
- (12) G. J. Theus：Nucl. Technol.，**28**(1976)，388。
- (13) J. R. Cels：J. Electrochem. Soc.，**123**(1976)，1152。
- (14) 高野道典，川嶋朝日：防食技術，**27**(1978)，340。
- (15) Y. S. Park，J. R. Galvele，A. K. Agrawal and R. W. Staehle：Corrosion，**34**(1978)，413。
- (16) 三沢俊平，菅原英夫，庄子哲雄，原田 正：日本金属学会誌，**43**(1979)，249。
- (17) Standard Method of Test for Plane-Strain Fracture Toughness of Metallic Materials，ASTM，E 399-74，(1974)。
- (18) R. K. Swandby：Chem. Eng.，**69**(1962)，186。
- (19) H. W. Pickering and P. R. Swann：Corrosion，**19**(1963)，373 t。
- (20) J. F. Knott：Fundamentals of Fracture Mechanics，Butterworths，London，(1973)，89；J. F. ノット著，宮本 博訳：破壊力学の基礎，培風館，(1977)，91。
- (21) J. F. Knott：Proc. of 4th International Conference on Fracture，Ed. by D. M. R. Taplin，University of Waterloo Press，Waterloo，(1977)，Vol. 1，61。
- (22) たとえば，岡村弘之：線形破壊力学入門，破壊力学と材料強度講座 1，木原 博監修，培風館，(1976)，168。
- (23) 北川英夫：原子力発電所における応力腐食割れ対策に関する総合研究，昭和 50 年度文部省科学研究費総合研究(B)報告書(代表者 下平三郎)，(1976)，25。
- (24) ステンレス鋼便覧，長谷川正義監修，日刊工業新聞社，(1973)，111，184。
- (25) P. Doig and P. E. J. Flewitt：Met. Trans.，**9A**(1978)，357。
- (26) 遠藤吉郎，駒井謙治郎，大西一男：材料，**17**(1968)，160。

- (27) 遠藤吉郎, 駒井謙治郎, 鈴木幸雄: 日本機械学会論文集, **40**(1974), 1262.
 (28) 三沢俊平: 材料, **26**(1977), 172.
 (29) T. Shoji, T. Ise, H. Takahashi and M. Suzuki: Corrosion, **34**(1978), 366.
 (30) W. H. Kim and C. Laird: Acta Met., **26**(1978), 789.
 (31) R. W. Staehle: *The Theory of Stress Corrosion Cracking in Alloys*, Ed. by J. Scully, NATO, Brussels, (1971), 223.
 (32) G. J. Theus and R. W. Staehle: *Proc. of Conf. on Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement of Iron Base Alloys*, Ed. by R. W. Staehle et al., NACE, Houston, (1977), 845.

Cu-Al-Ni 3元系焼結合金の内部摩擦*

鈴木建次** 三谷裕康*** 中西典彦****

Kenji Suzuki, Hiroyasu Mitani and Norihiko Nakanishi: On the Internal Friction of Sintered Cu-Al-Ni Ternary Alloys. Effects of chemical compositions, porosities and cooling rates on the maximum internal friction were examined for sintered Cu-Al-Ni ternary alloys which were heat-treated after sintering, and the results obtained are as follows.

(1) The maximum value of $Q^{-1}_{\max}$ in sintered Cu-Al-8 wt%Ni alloys with different Al contents was obtained at 14 wt%Al.

(2) The value of $Q^{-1}_{\max}$ in sintered Cu-14 wt%Al-Ni alloys increased with increasing Ni content and showed a maximum value at 8 wt%Ni, where the value of $Q^{-1}_{\max}$ is proportional to the amount of γ' martensite.

(3) The value of $Q^{-1}_{\max}$ in sintered Cu-14 wt%Al-8 wt%Ni alloys increased slightly with increasing porosity. On the other hand, the $Q^{-1}_{\max}$ was kept constant at the rates higher than 300°C/min after showing a linear increase with increasing cooling rate up to about 300°C/min. These results indicated that $Q^{-1}_{\max}$ depended on the amount of γ' martensite rather than that of porosities, where γ' single phase martensite could be obtained from the sintered Cu-14 wt%Al-8 wt%Ni cooled at the rates higher than 300°C/min.

(Received May 7, 1979)

I. 緒 言

前報では⁽¹⁾, γ' マルテンサイト相出現を前提とし, Cu-14 wt%Al-Ni 3元系混合圧粉体の焼結性に及ぼすNi配合率の影響を調べ, 焼結に最適なNi配合率を決定したが, 本報では防振性の立場から Cu-Al-Ni 3元系焼結合金について, 高減衰能を得るための最適組成を改めて求め, さらに, その試料について減衰能に及ぼす多孔率ならびに熱処理の影響を検討して, 実用化への便に供した。

II. 試料および実験方法

本研究に使用した電解銅粉, 噴霧アルミニウム粉およびカーボニルニッケル粉は前報⁽¹⁾と全く同様のものである。それぞれの粉末を所定の比率に配合し, さらにグリセリンを0.3 wt%添加して湿式混合したものを343 MPaで100 mm×10 mm×2 mmの平板に圧粉成形した。この他に種

々の多孔率を有する焼結試料を得るために, 成形圧力を約98, 196, 294, 343 および490 MPaに変えて圧粉体を作成した。それぞれの圧粉試料を 3.2×10^{-2} Paの真空中で石英管に封入し, 950°Cで4時間焼結後, 封入状態のまま0°Cの水中に焼入れた。

また, 減衰能に及ぼす熱処理の影響を検討するために, 本合金系で最高の減衰能が得られた組成の試料を上記同様の条件で作製した。この試料を950°Cで30分間加熱保持して(β +NiAl)固溶体とした後に, 種々の速度で冷却して内部摩擦測定に供した。試料の中央に $\phi 0.3$ mmのアルメル・クロメル熱電対をスポット溶接し, 冷却過程における温度の時間的変化を測定して, 600~500°C間の平均冷却速度を試料の冷却速度とした。なお, 最初に石英管封入のまま焼入れた試料の冷却速度は, 330°C/minとなる。以下, 断りのないかぎり, 試料はすべてこの条件で冷却したものである。

** 大阪大学大学院(Graduate School, Osaka University, Suita)

*** 大阪大学工学部金属材料工学教室(Department of Materials Science, Faculty of Engineering, Osaka University, Suita)

**** 甲南大学理学部化学教室(Department of Chemistry, Faculty of Science, Konan University, Kobe)

* 1978年10月粉体粉末冶金協会大阪大会に一部発表