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

三 沢 俊 平* 菅 原 英 夫*
庄 子 哲 雄** 原 田 正***

Toshihei Misawa, Hideo Sugawara, Tetsuo Shoji and Tadashi Harada : Corrosion Fatigue Crack Propagation of Inconel 600 and Incoloy 800 in Pure Water at 85°C. A study has been made of fatigue crack growth in Inconel 600 and Incoloy 800 in a pure water environment containing 15 ppm dissolved oxygen at 85°C at a frequency of 1cpm. The effects of solution-annealed and sensitized heat treatments and nickel content on the corrosion fatigue crack growth rates as a function of ΔK were examined and the fracture surfaces were observed. The results obtained are as follows :

(1) The fatigue crack growth rates of Inconel 600 in pure water were greater than that of solution-annealed Inconel 600 in a reference air environment. This crack growth acceleration in oxygenated water can be explained by assuming, on the basis of fractographic observation of fatigue fracture surfaces, that an active dissolution on the fresh metal-surfaces nucleated with the crack tip plastic deformation will result in the formation of larger fatigue striation spacing and the increased crack propagation.

(2) In both Inconel 600 and Incoloy 800, the heat treatment for 24 h at a sensitizing temperature of 650°C led to a reduced corrosion fatigue crack growth rate compared with that in those alloys solution-annealed. This result obtained for the high-nickel alloys shows a reversal of the sensitizing effect on the crack growth rate in Type 304 stainless steel.

(3) The fatigue crack growth rate of austenitic Ni-Cr-Fe alloys in pure water decreases with an increase in nickel content, namely Type 304 stainless steel, Incoloy 800 and Inconel 600 at a certain ΔK .

(4) The corrosion fatigue fracture surfaces of high-nickel alloys grown in the pure water environment at 85°C show a fracture mode of fatigue striations.

(Received October 12, 1978)

I. 緒 言

実用原子力プラントの運転において構成材料が高温水中でうける荷重は一種の変動荷重とみなされ、軽水型原子炉の構造用金属材料にみられる腐食割れに静的荷重のみならず動的荷重の効果を考慮する必要があるといわれている^{(1)~(3)}。原子炉の起動・停止に伴う応力の大きな振幅のサイクル、および熱応力変動あるいは定常運転時の圧力変動によって生ずる高い応力比 R での高サイクル数とからなる繰返し応力の発生⁽¹⁾⁽²⁾がもたらす腐食疲労き裂の発生・伝播を、応力腐食割れ(SCC)とならんで考慮すべきであろう。軽水炉冷却系の圧力バウンダリー構造金属材料の腐食割れ(Corrosion Cracking)、とくに高ニッケル合金の腐食疲労の研究は SCC の研究⁽⁴⁾⁽⁵⁾に比較してきわめて少ない。事実、沸騰水型炉(BWR)の1次系 Type 304 ステンレス鋼配管の溶接熱影響部の結晶粒界割れや、加圧水型

炉(PWR)の2次側蒸気発生器管インコネル 600 にみられる腐食割れは、繰返し応力の影響をうけることが指摘されている⁽³⁾。

本研究では、PWR 蒸気発生器管に用いられているインコネル 600 およびインコロイ 800 について、溶存酸素を含む 85°C 純水中の低繰返し速度の荷重下におけるき裂進展を調べた。純水中の疲労き裂伝播速度におよぼす鋭敏化熱処理の影響、オーステナイト系 Ni-Cr-Fe 合金の Ni 量の影響および純水環境の割れ形態への影響について検討を加えて、常圧下での実験ではあるが高ニッケル合金の腐食疲労の基礎的知見を得ることを目的とした。

II. 実験方法

供試材は原子炉用インコネル 600 T およびインコロイ 800 で化学組成を 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(0.4 TCT)であり寸法

* 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)

** 東北大学工学部一般工学教室(Department of Engineering Science, Faculty of Engineering, Tohoku University, Sendai)

*** 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)

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

	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Ti	Al	Fe
Inconel 600T	0.025	0.18	0.18		0.005	0.030	74.86	15.32			8.72
Incoloy 800	0.032	0.61	0.74	0.003	0.004	0.01	32.78	21.44	0.32	0.19	bal.

Fig.1 Dimension of compact tension specimen in mm.

は ASTM 規格⁽⁶⁾に従っており、12~10 mm 厚圧延鋼板より負荷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 は次式で与えられる⁽⁶⁾⁽⁷⁾。

$$K = Y(a/W) \cdot \frac{Pa^{1/2}}{BW} \quad (1)$$

ここで、 $Y(a/W)$ は形状修正係数、 P は荷重、 a はき裂長さ、 B は板厚、 W は試験片幅である。

試験片を機械加工後、幅 2 mm の機械加工スリット底にさらに幅 0.3 mm のスリットを 3 mm 入れてから熱処理を行なった。熱処理はインコネル 600 およびインコイ 800 とともに、受け入れ材 (mill annealed) を、1100°C-0.5 h 水冷の溶体化処理、および溶体化処理後に 650°C で 24 h 保持および 1000 h 保持の熱処理 (鋭敏化処理材とよぶことにする) を施した 3 種類である。試験環境である純水の試験温度に相当する 85°C の大気中において、溶体化処理した引張試験片について求めた機械的性質を Table 2 に示す。熱処理したのち、疲労試験開始時の $K_{\max}$ および応力拡大係数振幅 ΔK ($\Delta K = K_{\max} - K_{\min}$) の値よりも低い $K_{\max}$ および ΔK で疲労予き裂を大気中で約 2 mm 入れ、荷重点よりのき裂長さ a が 8 mm ($a/W = 0.4$) の疲労予き裂試験片を実験に供した。

85°C 純水中の腐食疲労試験は容量 10⁴ kg の MTS クロード・ループ電気油圧式材料試験機 (810.12 型) を用いて行なった。荷重波形は三角波、荷重繰返し速度 f は 1 cpm

(cycle per minute) (1/60 Hz)、応力比 $R = K_{\min}/K_{\max} = 0.05 \sim 0$ の片振りの繰返し引張荷重とした。試験環境は原子炉の高温高压水を模擬するようにつとめて常圧、85°C 純水ループを用い⁽⁸⁾、腐食反応を促進するために溶存酸素濃度を高めた。すなわち、試験中たえず一定流量の酸素ガスを吹き込みながらイオン交換器を循環させることによって比抵抗 $2.5 \times 10^8 \Omega \cdot \text{m}$ 以上、溶存酸素濃度約 15 ppm に維持したイオン交換水 (純水とよぶことにする) をテストセクション内に流入させ、純水の温度を $85 \pm 3^\circ\text{C}$ に保って疲労試験を行なった。比較のおだやかな腐食溶液環境に属する純水中での高ニッケル合金の疲労き裂伝播におよぼす熱処理のちがいの効果を調べるために、同一合金種で熱処理をかえた予き裂試験片を直列に並べて負荷し、荷重履歴、繰返し数および純水環境などの試験条件がすべて同じになるようにして疲労試験を行なった。き裂進展量 Δa は、純水中で ΔK レベルをかえて腐食疲労試験を行なったのち大気中で疲労破断 ($f = 900 \text{ cpm}$, $R = 0.2$) させて、 ΔK レベルのちがいににより破面上にあらわれたビーチマークから実際のき裂の伸びを板厚方向に 4 等分した 5 個所の平均値から求めた。き裂伝播速度は、ある条件下での所定の繰返し数 (ΔN) ののちに破面から測定したき裂の伸び Δa より $\Delta a/\Delta N$ として求めた。この場合荷重制御試験のために K 値は、き裂の進展 (Δa の値としては 0.1~0.3 mm であった) により若干増加するが、 $a = a_{\text{initial}} + \Delta a/2$ として ΔK 値を求めた。

III. 実験結果

1. 熱処理の影響

熱処理をかえたインコネル 600 およびインコイ 800 の溶存酸素 15 ppm を含む 85°C 純水中 ($f = 1 \text{ cpm}$, $R = 0$) および大気中 ($f = 900 \text{ cpm}$, $R = 0$) における疲労き裂伝播曲線を Fig. 2 に示す。同一 ΔK レベルで比較したインコネル 600 の純水中き裂伝播速度 $[da/dN]_{\text{env}}$ は、大気中溶体化材のき裂伝播速度 $[da/dN]_{\text{air}}$ よりも大きい。き裂伝播におよぼす純水環境加速効果

$$\left[\frac{da}{dN} \right]_{\text{env}} / \left[\frac{da}{dN} \right]_{\text{air}} \quad (2)$$

Table 2 Mechanical properties of solution-annealed materials tested at 85°C.

	0.2% offset Y. S. (MPa)	U. T. S. (MPa)	Elongation (%)	Reduction of area (%)
Inconel 600 T	151	550	61.8	72.1
Incoloy 800	193	514	57.1	76.1

Fig.2 Corrosion-fatigue crack growth rate da/dN vs stress intensity amplitude ΔK for different heat treatments in Inconel 600 and Incoloy 800.

Fig.3 Effects of sensitization time at 650°C after solution annealing on the fatigue crack growth rate in pure water with 15 ppm O_2 at 85°C and on the Vickers hardness change in Inconel 600 and Incoloy 800.

は、鋭敏化温度 650°C に 24 h および 1000 h 保持した材料では ΔK レベルによる大きな変化はみられないが、溶体化材では ΔK レベルの小さい方で純水による加速効果が大きいようである。インコイ 800 の純水中の da/dN は、インコネル 600 よりも大きい。

Fig.3 は、溶体化処理後に鋭敏化温度 650°C で保持した時間と純水中き裂伝播速度の関係を硬度変化と対応させて示す。いずれの合金も著しい時効硬化はみられないが、

インコイ 800 は 1000 h 以上で硬度は低下しており過時効するようである。インコネル 600 は 1200 h 保持しても硬度の低下はほとんどみられない。 $\Delta K = 22 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ で比較したインコネル 600 の純水中 da/dN は、溶体化材、1000 h 鋭敏化処理材、24 h 鋭敏化処理材の順序に小さくなっており、24 h 鋭敏化処理材のき裂伝播速度が最も小さい。より大きな ΔK 領域 ($30 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$) においても 24 h 鋭敏化処理材のき裂伝播速度が最も小さい。インコイ 800 の純水中 da/dN は、溶体化材よりも 24 h 鋭敏化処理材の方が小さくなっており、インコネル 600 の場合と同様の熱処理の影響を示している。大気中 da/dN をインコイ 800 の溶体化材と 24 h 鋭敏化処理材について比較したが、ほとんど差がみられなかった。

2. ニッケル量の影響

85°C 純水中におけるインコネル 600、インコイ 800 および本実験と同じ試験条件下で得られた原子炉配管用 Type 304 ステンレス鋼⁽⁸⁾⁽⁹⁾の結果をあわせて、オーステナイト系 Ni-Cr-Fe 合金の純水中における疲労き裂伝播速度と Ni 量の関係を Fig.4 に示す。各合金の鋭敏化熱処理は、本実験のインコネル 600 およびインコイ 800 が溶体化熱処理後 650°C・24 h の熱処理であり、304 鋼については受け入れ材を 620°C・40 h の熱処理を施した試験片について得られた結果を比較した。常圧、85°C 純水中における Ni-Cr-Fe 合金の疲労き裂伝播速度は、溶体化材および鋭敏化処理材ともに Ni 量の増加とともに小さくなっており、準安定オーステナイト鋼 Type 304、インコイ

Fig.4 Effect of nickel content and heat treatment on corrosion-fatigue crack growth rate of austenitic Ni-Cr-Fe alloys in pure water with 15 ppm O_2 at 85°C ($f=1 \text{ cpm}$, $R=0$, haver sine wave).

800, インコネル600の順序である。同じ ΔK レベルで比較したインコネル600およびインコイ800のき裂伝播速度は、いずれも溶体化材より鋭敏化処理材の方が小さい。一方、304鋼のき裂伝播速度は、溶体化材より鋭敏化処理材の方が大きくなっており、鋭敏化熱処理によりき裂伝播は促進されている。高ニッケル合金の純水中疲労き裂伝播におよぼす溶体化および鋭敏化の熱処理の影響は、304鋼の場合とは逆であることがわかった。

3. 破面観察

純水中の疲労き裂伝播速度を求めたインコネル600およびインコイ800のすべての試験片について、破面観察を行ない割れ形態を調べた。Photo.1は、インコネル600の

650°C-24 h 鋭敏化処理材の疲労破面である。純水中における応力拡大係数振幅 (ΔK) の大きさの変化 23 ($\Delta N=5000$ cycles), 31 ($\Delta N=3000$ cycles) および 38 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ($\Delta N=80$ cycles) に対応した3つの領域が疲労破面のビーチマークから判別された。Photo.1は、純水中の高 ΔK 領域 (38 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$) とそれに隣接する大気中疲労破面 $\Delta K \approx 39$ $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 領域を示す。大気中疲労破面は、純水中の腐食疲労試験直後にき裂試験片をアルコールで洗滌、乾燥したのち、繰返し荷重による純水中疲労破面の損傷を防ぐために大きな応力比 $R \approx 0.2$ で疲労破断させて得た。純水中 $\Delta K=38 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ では80回繰返し荷重を負荷してき裂進展を行なったが、Photo.1(a)に示すように破面から明り

Photo.1 Scanning electron micrographs (SEM) of a fatigue fracture surface of Inconel 600 sensitized 650°C-24 h. Arrows indicate the direction of crack propagation.

(a) The well-defined eighty fatigue striations corresponding to the counts of the cyclic-loading, namely 80 cycles, under a cyclic stress intensity range (ΔK) of 38 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ at 1 cycle per min in pure water at 85°C. (b) Enlarged view of the area in the rectangle in (a). (c) and (d) Higher-magnification views of the ductile fatigue striations grown in pure water (left, $\Delta K=38 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$) and in air (right, $\Delta K=39 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$). Note the longer striation spacing ($s.s=9.1 \times 10^{-4} \text{ mm}$) in pure water than that ($s.s=5.4 \times 10^{-4} \text{ mm}$) in air.

Photo.2 SEM of a fatigue fracture surface of Inconel 600 sensitized 650°C-1000 h.

(a) Boundary between a rough crystallographic fracture surface of fatigue precrack in air ($\Delta K < 21 \text{ MPa} \cdot \text{mm}^{1/2}$, $f=900 \text{ cpm}$, $R \approx 0$) and a corrosion fatigue fracture surface in pure water at 85°C ($\Delta K = 22 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, $f=1 \text{ cpm}$, $R \approx 0$). Note the striation plateaus (patches of fatigue striations) and shear steps (at white arrows) in fracture surface grown in pure water. Black arrow indicates the direction of crack propagation. (b) Higher-magnification view of the area within the circle indicated by A's in (a), showing fatigue striations.

Photo.3 SEM of a fatigue fracture surface grown in pure water at 85°C; Inconel 600, solution-annealed, $\Delta K = 22 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, $f=1 \text{ cpm}$, $R \approx 0$. Black arrows indicate the direction of crack propagation.

(a) The wavy narrow plateaus along the direction of crack growth. (b) Enlarged view of the area within the circle indicated by A's in (a). The striations propagate on flat plateaus jointed by tear ridges (at white arrows).

ような 80 本の延性ストライエーションが数えられ、ストライエーション数が荷重繰返し数と対応していることがわかった。同一倍率で観察した Photo.1(c) および (d) にみるように、き裂先端の応力状態パラメーターである ΔK の値はほぼ同じであるとみなすと、破面上にあらわれたストライエーションの平均間隔 ($s.s$) は、大気中 ($s.s = 5.4 \times 10^{-4} \text{ mm}$) よりも純水中 ($s.s = 9.1 \times 10^{-4} \text{ mm}$) における方が大きく、約 1.7 倍である。測定した $s.s$ は、Fig.2 のき裂伝播曲線に示す大気中の $da/dN = 4 \times 10^{-4} \text{ mm/cycle}$ ($\Delta K \approx 38 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$) および純水中の 24 h 鋭敏化処理材の da/dN

$= 7 \times 10^{-4} \text{ mm/cycle}$ ($\Delta K = 38 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, 大気中溶体化材の da/dN の約 1.8 倍である) と、それぞれほぼ一致した傾向を示している。純水中の高 ΔK 領域 ($38 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$) で、80 回の荷重繰返しに対応して 80 本の疲労ストライエーションが観察されたことは、荷重繰返しの 1 サイクルごとにストライエーションを形成しながらき裂が伝播したことを示唆している。純水中の低 ΔK 領域 ($23 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$) および中 ΔK 領域 ($31 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$) についても、やはり疲労ストライエーションが観察された。650°C-1000 h 鋭敏化処理を行なったインコネル 600 の疲労破面を Photo.2 に示す。Photo.2(a) は、大気中疲労予き裂部 ($\Delta K < 21 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$) およびそれにつづく純水中の疲労破面 ($\Delta K = 22 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$) を示す。純水中破面には、き裂伝播方向に沿った帯状部分

(プラトー) およびせん断ステップ (shear step)⁽¹⁰⁾ と、伝播方向にほぼ直角に形成されたプラトー上のストライエーションが観察される。1000 h 保持材の純水中における他の ΔK 領域の破面についても、疲労ストライエーションがみられた。溶体化処理を行なったインコネル 600 の純水中の疲労破面は、Photo.3 に例を示すようにいずれの ΔK 領域においても割れ形態はやはり疲労ストライエーションであった。Photo.3(b) にみるように、プラトーの境界には引裂きリッジ (tear ridge)⁽¹⁰⁾ が観察される。溶体化および鋭敏化処理材の純水中疲労破面を比較して特徴的なこと

Photo.4 SEM of fatigue striations on a fracture surface grown in pure water at 85°C; Incoloy 800, solution-annealed, $f=1$ cpm, $R\approx 0$. Arrow indicates the direction of crack propagation. (a) and (b) Low and high-magnification fractographs of fatigue striations at $\Delta K=34 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$. The outlined region in the rectangle in (a) is shown at a higher-magnification in (b). (c) At a low range of stress intensity (ΔK) of $25 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, showing secondary cracks formed at the roots of fatigue striations and the contamination with corrosion products.

Photo.5 SEM of fatigue striations on a fracture surface grown in pure water at 85°C; Incoloy 800, sensitized 650°C-24 h, $\Delta K=35 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, $f=1$ cpm, $R\approx 0$. Arrow indicates the direction of crack propagation.

(a) The fatigue striations and plateaus. (b) Higher-magnification view of the area in the rectangle in (a), showing striations and fine slip markings between successive striations.

Photo.6 SEM of fatigue striations on a fracture surface grown in pure water at 85°C; Incoloy 800, sensitized 650°C-24 h, $\Delta K=26 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, $f=1$ cpm, $R\approx 0$. Note secondary cracks formed at roots of many fatigue striations and the contamination with corrosion products. Arrow indicates the direction of crack propagation.

は、溶体化材では一般に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境界が波状で、かつプラトーの幅が狭いことであった (Photo.3(a)).

Photo.4 は溶体化インコロイ 800 の純水中の疲労破面を示す。割れ形態は疲労ストライエーションである。低 ΔK 領域 ($25 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$) では、ストライエーションに沿った 2 次クラックと腐食生成物による破面の汚れが観察される。インコロイ 800 の 650°C-24 h 鋭敏化処理材の純水中疲労破面を **Photo.5** および **Photo.6** に示す。疲労ストライエーションを呈する破面である。高 ΔK 領域 ($35 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$) では、ストライエーションとともにすべり線が観察された (Photo.5(b)). $\Delta K=35 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 領域で現われたストライエーションの平均間隔 (s) は $6 \times 10^{-4} \text{ mm}$ であり、き裂伝播速度 $da/dN=4 \times 10^{-4} \text{ mm/cycle}$ (Fig.2) とほぼ一致していることから、この領域では繰返し荷重に対応してストライエーションが形成されたと推定される。低 ΔK 領域 ($26 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$) では、疲労ストライエーションの

谷から発生したと思われる多数の 2 次クラックと破面上に腐食生成物が観察されたこと (Photo.6) が、インコネル 600 の場合とは相違している点であった。インコロイ 800 の溶体化材および 24 h 鋭敏化処理材の純水中疲労破面の観察結果からは、両者のあいだに顕著なちがいはみられなかった。

Fig.2 のき裂伝播曲線に示した大気中のインコネル 600 およびインコロイ 800 の疲労破面は、いずれも疲労ストライエーションが観察された。

IV. 考 察

オーステナイト系面心立方金属材料であるインコネル 600 およびインコロイ 800 の低繰返し速度下における 85°C 純水中疲労破面の走査型電顕観察の結果は、合金種や熱処理によるストライエーション形態に小さなちがいはみられたが、いずれの場合も大気中と同じく疲労ストライエーションを形成した粒内割れモードを示した。この結果から、疲労き裂の伝播機構は、純水中および大気中ともに本質的には同じであったと推定される。高ニッケル合金の大気中より加速された純水中のき裂伝播速度は、Photo.1 のインコネル 600 の破面にみられたように、純水中では大気中より大きな間隔のストライエーションが形成され、かつその形成が荷重繰返しサイクルと対応していたという観察結果から類推して、Fig.5 の模式図のように説明される。Fig.5 は、疲労き裂の発生・成長の第 II 段階において提唱されている Laird⁽¹¹⁾⁽¹²⁾ のき裂の鈍化と再鋭化の過程の繰返しによる

ストライエーション形成モデルをかりて、き裂先端のすべり変形の過程で生ずる新生面における大気および純水の環境化学作用のちがいを示す。高倍率で観察されるインコネル 600 の腐食疲労破面上の微細な疲労ストライエーションとあわせてすべり線を観察することは困難であったので、大気中の疲労試験により得られた最終破断部近傍の高 ΔK 領域で観察した疲労ストライエーションとすべり線を Photo.7 に示す。インコロイ 800 の場合も、純水中疲労破

Photo.7 Striations and fine slip markings observed on a fatigue fracture surface at a high range of stress intensity (ΔK) before final fracture in the specimen of solution-annealed Inconel 600 in air at 10 cycles per min. Arrow indicates the direction of crack propagation.

Fig.5 Schematic representation of the effect of the oxygenated water and air environments on the fatigue striation formation in the high nickel alloy under cyclic-loading, by the citation of Laird model of plastic blunting process of fatigue crack propagation in Stage II mode. Note that the active dissolution of metal on the new surface gained in crack tip extension in water containing dissolved oxygen will result in the formation of greater striation spacing and the increased crack propagation.

面にストライエーションとともにすべり線が観察された (Photo.5 (b)). いずれも高ニッケル合金の疲労ストライエーション形成において、すべり変形が関与したことを示唆している。Fig.5 に示すように、引張荷重増加につれてき裂先端部は塑性変形し、き裂は開口鈍化し、進展する。水溶液腐食反応を促進する酸化剤として働く溶解酸素を含む 85°C 純水環境は、この引張行程で塑性変形にともなう、すべり変形によりき裂先端で形成される新生面における金属の活性な溶解 (メカノケミカル反応) をもたらすことになろう。したがって、き裂先端の入り込みは大気中における場合よりも深くなり、つづく除荷行程を経て 1 サイクルの繰返し荷重によって形成されるストライエーションの間隔が大気中よりも大きくなる結果、純

水中の疲労き裂伝播速度は大気中のそれよりも大きくなったと考えられる。

高ニッケル合金の 85°C 純水中の疲労き裂伝播速度 da/dN におよぼす熱処理の影響を調べ、インコネル 600 およびインコロイ 800 の da/dN は、Type 304 ステンレス鋼の鋭敏化温度範囲にあたる 650°C で 24 h の熱処理によって、溶体化材の da/dN よりも小さくなり、き裂伝播に対する抵抗が大きくなることがわかった。しかしながら、650°C で 1000 h 保持したインコネル 600 の da/dN は、24 h 保持材よりも大きくなっている。高ニッケル合金についての結果は、304 鋼では鋭敏化処理を施すときき裂伝播が促進される結果 (Fig. 4) とはむしろ逆である。ところで、オートクレーブ試験による高ニッケル合金の高温純水あるいは高温アルカリ中における SCC 感受性におよぼす溶体化および鋭敏化の熱処理の影響を、主として U 曲げ試験による割れ発生について調べた報告の多くは、インコネル 600 の SCC 抵抗性は鋭敏化熱処理を施すことによって溶体化材よりもかえって大きくなることを示している^{(13)~(20)}。高ニッケル合金の SCC 試験についてのこれらの結果は、高温高圧水中の 304 ステンレス鋼が鋭敏化熱処理により粒界型 SCC を生じるようになるという従来の関係⁽⁴⁾⁽²¹⁾とは、逆 (reversal of the usual sensitizing effect)⁽⁵⁾であることが知られている。本実験において得られた常圧、85°C 純水中のインコネル 600 とインコロイ 800 の高ニッケル合金、および 304 鋼⁽⁸⁾⁽⁹⁾の繰返し荷重下での腐食疲労き裂伝播速度と熱処理の関係 (Fig. 4) は、先に報告されているインコネル 600 と 304 鋼のあいだに見出されている静的荷重下での SCC の割れ抵抗性と鋭敏化熱処理の関係に一致した傾向を示しているのが興味深い。

高ニッケル合金の 85°C 純水中疲労破面は、溶体化材および鋭敏化材 (650°C で 24 h および 1000 h 保持) の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であった。これに対して、Fig. 4 に引用した 304 ステンレス鋼では、溶体化材は疲労ストライエーションであるが鋭敏化材 (620°C-40 h) ではほぼ 100% に近い粒界割れモードである⁽⁸⁾⁽⁹⁾。これらの割れモードのちがいは、熱処理をかえたオーステナイト系 Ni-Cr-Fe 合金の純水環境中で繰返し荷重によって進展する腐食割れ機構を検討するうえで重要となる。インコネル 600 の純水中疲労き裂伝播速度 ($dK=22 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ において) は、溶体化材が最も大きかった。溶体化材の疲労ストライエーション破面上に観察されるプラトー境界は、鋭敏化処理材にくらべて、波状で長く連続しており、かつプラトー幅が狭いのが特徴であった。炭化物の析出をうながす鋭敏化熱処理は、高ニッケル合金のき裂進展にともなう変形挙動に何らかの影響をおよぼすように思われる。最近 Michels と Floreen⁽²²⁾は、時効硬化合金 インコネル 722 の SCC 抵抗 (K_{ISCC}) は過時効熱処理によって改善され、これは過時効組織が均一な変形を生ずるためとしている。今後、高ニッケル合金の変形挙

動におよぼす鋭敏化熱処理組織の影響、ならびに鋭敏化処理による粒界化学組成の変化と粒界型 SCC との関連において検討する必要がある。

オーステナイト系 Ni-Cr-Fe 合金の 85°C 純水中の疲労き裂伝播速度は、Ni 量の増加とともにほぼ直線的に小さくなり、Ni 量増加によりき裂は伝播しにくくなることがわかった。高ニッケル合金の腐食疲労き裂伝播におよぼす Ni 量の影響を調べた実験は、ほとんどみられないようである。SCC については少し報告がある。高温 50% NaOH 溶液中の Fe-Cr-Ni 合金の SCC については、U 曲げ SCC 感受性が Ni 量の増加とともに低くなり⁽²³⁾⁽²⁴⁾、また溶体化処理したこの合金系の SCC き裂進展のしきい値 K_{ISCC} は Ni 量の増加にともなって大きくなることが Sedriks ら⁽²⁴⁾により報告されている。85°C 純水中の腐食疲労き裂伝播についての本実験結果と Sedriks らの高温アルカリ中の K_{ISCC} についての結果は、どちらも Ni 量の増加はこの合金系の腐食割れき裂進展をおさえる効果があるという点では一致した傾向を示している。しかし、Ni 量増加にともなう SCC 割れモードは、304 鋼およびインコロイ 800 は粒内割れ、インコネル 690 は粒内割れと粒界割れの混合モード、インコネル 600 では粒界割れに変化している⁽²⁴⁾。Coriou ら⁽²⁵⁾は 350°C 高温水中のオーステナイト系ステンレス鋼の SCC 感受性におよぼす Ni 量の影響を模式的に示し、Ni は粒内割れに対しては有効な元素であるが、純水あるいは Cl^- を含む高温水中では Ni 量がある程度以上含まれると粒界割れ感受性が急激に大きくなる傾向があるとしている。高ニッケル合金を含むオーステナイト系ステンレス鋼の高温水中の腐食割れ発生および割れ伝播におよぼす Ni 量の効果は、溶存酸素濃度、 Cl^- 、アルカリ濃度、表面皮膜および鋭敏化処理などの影響を受け、繰返し荷重および静荷重によって割れモードも変化するようであり、複雑な相様を呈している。割れ機構の解明にあたりいまだ不明な点が多いと思われる。

V. 結 言

常圧、溶存酸素 15 ppm を含む 85°C 純水中における高ニッケル合金インコネル 600 およびインコロイ 800 の腐食疲労き裂伝播速度 da/dN におよぼす溶体化および鋭敏化熱処理の影響、Type 304 鋼を含めた Ni 量の影響および割れ形態を調べて、次の結論を得た。

(1) 熱処理をかえたインコネル 600 の純水中の da/dN は、大気中の溶体化材の da/dN よりも大きい。大気中におけるより大きな純水中の疲労ストライエーション間隔および荷重繰返し数に対応した純水中疲労ストライエーション数の形成の観察結果から推定して、溶存酸素を含む純水環境のき裂伝播加速効果は、疲労ストライエーション形成過程においてすべり変形によりき裂先端で生ずる新生面での活性溶解によるためと説明した。

(2) インコネル 600 およびインコロイ 800 の純水中の

da/dN は、溶体化処理後に 650°C-24 h 鋭敏化熱処理を施した方が溶体化材のそれよりも小さくなり、Type 304 ステンレス鋼でみられる鋭敏化により da/dN が促進されることと逆である。高ニッケル合金の腐食疲労き裂の伝播速度と熱処理のあいだに得られた本実験結果は、インコネル 600 の高温水および高温アルカリ溶液中の SCC 抵抗性は溶体化材よりも鋭敏化熱処理材の方が大きいという SCC についての報告と、一致した傾向を示す。

(3) オーステナイト系 Ni-Cr-Fe 合金の純水中の da/dN は、溶体化および鋭敏化熱処理材ともに Ni 量の増加にともなって小さくなり、き裂伝播速度は Type 304 鋼 > インコロイ 800 > インコネル 600 の順序である。

(4) インコネル 600 およびインコロイ 800 の純水中の腐食疲労破面は、大気中の場合と類似して、疲労ストライエーションを形成した粒内割れモードであった。

本実験の遂行にあたり、有益な討論とご助力をいただいた東北大学 鈴木正彦教授ならびに高橋秀明 助教授には心から感謝します。住友金属工業株式会社 小若正倫博士ならびに株式会社三菱金属中央研究所からは有益な助言をいただいた。ここに深く感謝します。本実験は昭和 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) の一部によっ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) たとえば、近藤達男：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)，6。
- (2) T.Kondo：USNRC 3rd Water Cooled Reactor Safety Research Information Meeting, Gaitherburg, U.S.A., (1975)。
- (3) M.O.Speidel：Proc. First US-Japan Joint Symposium on Corrosion Problems in Light Water Reactor, Fuji, Japan, May, 1978, NACE (to be published)。
- (4) 小若正倫：鉄と鋼，**60**(1974)，427；材料，**25**(1976)，1057。
- (5) D. van Rooyen：Corrosion，**31**(1975)，327。
- (6) Standard Method of Test for Plane-Strain Fracture Toughness of Metallic Materials, ASTM, E 399-74, (1974)。
- (7) W.F.Brown, Jr. and J.E.Srawley：Plane Strain Crack Toughness Testing of High Strength Metallic Materials, ASTM STP 410, (1966)，14。
- (8) T.Shoji, T.Ise, H.Takahashi and M.Suzuki：Corrosion，**34**(1978)，366。
- (9) 庄子哲雄，伊勢典治，高橋秀明，鈴木正彦：腐食防食協会 '78 春期学術講演大会予稿集，(1978 年 5 月)，42。
- (10) Fractography and Atlas of Fractographs, Metal Handbook Vol. 9(8th Edn.)，American Society for Metals, Ohio, (1974)，84。
- (11) C.Laird：ASTM STP 415, Philadelphia, (1967)，131。
- (12) C.Laird and G.C.Smith：Phil. Mag., **7**(1962)，847。
- (13) J.Blanchet, H.Coriou, L.Grall, C.Mahieu, C.Otter and G.Turluer：Proc. of Conf. on Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement of Iron Base Alloys, Eds. by R.W.Staehle et al., NACE, Houston, (1977)，1149。
- (14) J.Blanchet, H.Coriou, L.Grall, C.Mahieu, C.Otter and G.Turluer：J.Nucl. Mater., **55**(1975)，187。
- (15) H.A.Domian, R.H.Emanuelson, L.W.Sarver, G.J.Theus and L.Katz：Corrosion，**33**(1977)，26。
- (16) R.C.Scarberry, S.C.Pearman and J.R.Crum：Corrosion，**32**(1976)，401。
- (17) G.J.Theus：Nuclear Technology，**28**(1976)，388。
- (18) G.J.Theus：Corrosion，**33**(1977)，20。
- (19) J.R.Cels：J.Electrochem. Soc., **123**(1976)，1152。
- (20) I.L.W.Wilson and R.G.Aspsden：Corrosion，**32**(1976)，193。
- (21) 阿部征三郎：日本金属学会会報，**16**(1977)，15。
- (22) H.T.Michels and S.Floreen：Met. Trans., **8 A**(1977)，617。
- (23) A.R.McIlree and H.T.Michels：Corrosion，**33**(1977)，60。
- (24) A.J.Sedriks, S.Floreen and A.R.McIlree：Corrosion，**32**(1976)，157。
- (25) H.Coriou, L.Grall, P.Olivier and H.Willermoz：Proc. of Conf. on Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking, Eds. by R.W.Staehle et al., NACE, Houston, (1969)，352。