析出硬化型 Ni 基合金の高温水中耐応力腐食割れ性に 及ぼす合金元素, 熱処理の影響

米 澤 利 夫* 山 口 詔 丈**
岡 田 康 孝*** 五十嵐 正 晃***

J. Japan Inst. Metals, Vol. 51, No. 4 (1987), pp. 309-318

Effects of Chemical Compositions and Heat Treatment on the Stress Corrosion Cracking
Resistance of Precipitation Hardened Nickel Base Alloys in High Temperature Water

Toshio Yonezawa*, Noritake Yamaguchi**, Yasutaka Okada***
and Masaaki Igarashi****

(1) In order to develop a new gamma prime precipitation hardened nickel base alloy which satisfies the specified strength of Alloy X-750 and has a stress corrosion cracking resistance in high temperature pure water superior to the Alloy X-750, we have studied on the effect of alloying elements as C, Cr, Ti, Nb and Al and heat treatment on the tensile properties, the precipitation behaviour and the stress corrosion cracking resistance of the gamma prime precipitation hardened nickel base alloys at 360°C in simulated primary water, based on our previous studies on the correlation between the stress corrosion cracking resistance and the type, morphology and coherency of precipitates at the grain boundaries of the Alloy X-750.

As a result of the present study, it has been revealed that the gamma prime precipitation hardened nickel base alloy with C content higher than 0.02%, Cr content higher than 20% and similar contents of Ti, Nb and Al to those of the Alloy X-750 has an excellent stress corrosion cracking resistance.

(2) In order to develop a new gamma double prime precipitation hardened nickel base alloy which satisfies the specified strength of Alloy 718 and has a superior stress corrosion cracking resistance in high temperature pure water to the Alloy 718, we have studied on the effect of alloying elements as C, Cr, Mo and heat treatment on the tensile properties, the precipitation behaviour and the stress corrosion cracking resistance of the gamma double prime precipitation hardened nickel base alloys at 360°C in simulated primary water. As a result of this study, it has been revealed that the gamma double prime precipitation hardened nickel base alloy with C content less than 0.07%, Cr content higher than 22%, Mo content higher than about 2.0%, higher Nb content and lower Ti and Al contents than those of Alloy 718 has an excellent stress corrosion cracking resistance.

(Received September 18, 1986)

Keywords: stress corrosion cracking, grain boundary, nickel base alloy, nuclear power reactor, heat treatment, precipitation hardening, microstructure, coherency, tensile properties, high temperature pure water

I. 緒 言

軽水炉では, 1 次冷却水環境下で締結材やスプリング材として, X-750 合金や 718 合金等の析出硬化型の Ni 基合金が用いられている。

近年, この X-750 合金製の軽水炉炉心構造用締結部材の一部に応力腐食割れ(以下 SCC と略記する)が認められた⁽¹⁾⁽²⁾。最近の研究によれば, X-750 合金は熱処理条件によって耐 SCC 性が異なり, 1065~1100°C(1338~1373 K)程度の高温で溶体化熱処理後水冷し, その後 700~730°C(973~1003 K)程度で時効したものでは高温水中で

* 三菱重工業株式会社高砂研究所(Takasago Research & Development Center, Mitsubishi Heavy Industries, Ltd., Takasago)

** 三菱重工業株式会社神戸造船所(Kobe Shipyard & Engine Works, Mitsubishi Heavy Industries, Ltd., Kobe)

*** 住友金属工業株式会社総合技術研究所(Technical Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd., Amagasaki)

の耐 SCC 性に優れていることが知られている⁽³⁾⁻⁽⁷⁾。この X-750 合金高温溶体化一段時効熱処理材は十分な耐 SCC 性を有しており、軽水炉環境で使用しても、プラント寿命末期迄に SCC を生じる心配はないものと考えられる。しかし SCC に対する設計上の余裕を更に増すため、筆者らはこの X-750 合金高温溶体化一段時効熱処理材よりも優れたオーステナイト系高強度合金を開発すべく、Ni 基析出硬化型合金の耐 SCC 性に及ぼす合金元素、熱処理条件の影響について検討することにした。

筆者らの研究によれば、X-750 合金の耐 SCC 性と粒界 Cr 炭化物の析出形態は極めて良い相関があり、耐 SCC 性の優れた X-750 合金は、粒界に $M_{23}C_6$ が半連続状に整合 Type B の析出(粒界に析出した $M_{23}C_6$ が隣り合う両方の母相に交互に整合し、あたかも結晶粒界をジッパーで結んだようになっている析出状態)をすることが分かっている⁽⁴⁾⁽⁵⁾⁽⁸⁾。そこで耐 SCC 性に優れた析出硬化型 Ni 基合金を得るために、筆者らは $M_{23}C_6$ の粒界析出に影響を及ぼす合金元素である C, Cr, Mo, Nb, Ti 等の合金元素量、熱処理条件と高温純水中での耐 SCC 性を検討することにした。

II. 方 法

1. 供 試 材

用いた供試材は、真空誘導溶解、熱間鍛造、熱間圧延により 5 mm 厚の板に加工した後、熱処理を施したものである。

供試材の化学成分は Table 1 に示す通りであり、熱処

理条件は Table 2 に示す通りである。即ち、 γ' 析出硬化型 Ni 基合金としては、X-750 合金(Ni-15Cr-7Fe-2.5Ti-1Nb-0.7Al 合金)をベースとし、C, Cr, Ti, Nb, Al 量を変化させた Ni 基合金に対し、X-750 の熱処理条件を参考にして定めた 5 条件の熱処理を施したものを供試した。 γ'' 析出硬化型 Ni 基合金としては、718 合金(Ni-19Cr-22Fe-5.1Nb-0.9Ti-0.5Al 合金)をベースとして、 γ'' 析出硬化に効果のある Nb 量を 718 合金よりも増やし、析出硬化に効果の小さい Al 量を 718 合金よりも減らし、Ti+Al+Nb 量を 718 合金とほぼ同等にして熱間加工性を阻害しないようにし、C, Cr, Mo 量を変化させた Ni 基合金を供試した。この γ'' 析出硬化型 Ni 基合金には、718 合金の熱処理条件を参考にして、7 条件の熱処理を施し、試験に供した。

2. 応力腐食割れ試験

上記の熱処理を終えた各供試材から、Fig.1 に示す半径 6 mm の U ベンド試験片を採取し、Fig.2 に示すテストループ中で、Table 3 に示す 360°C(633 K)に温度加速した PWR 1 次系模擬水質(以下 360°C RCS 水と略記する)中で約 5000h(18 Ms)の応力腐食割れ試験を行った。

3. 冶金試験

(1) 引張試験

上記の熱処理を終えた各供試材から平行部直径 4 mm の準 JIS 4 号の引張試験片を採取し、室温および 360°C で引張試験を行った。

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

No.	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Fe	Ti	Nb	Al	FEATURE
A	0.005	0.036	0.010	0.004	0.001	73.16	15.59	—	6.99	2.55	0.96	0.680	EXTRA LOW C X-750
B	0.016	0.033	0.010	0.006	0.001	73.45	15.47	—	6.74	2.60	0.97	0.690	LOW C X-750
C	0.034	0.032	0.010	0.004	0.001	73.39	15.52	—	6.81	2.56	0.94	0.690	STANDARD X-750
D	0.068	0.032	0.010	0.005	0.001	73.47	15.35	—	6.76	2.61	0.98	0.700	HIGH C X-750
E	0.040	0.033	0.010	0.004	0.001	69.23	19.63	—	6.73	2.63	0.98	0.700	20Cr
F	0.034	0.033	0.010	0.004	0.001	64.27	24.65	—	6.73	2.59	0.98	0.690	25Cr
G	0.035	0.010	0.010	0.003	0.001	74.63	15.46	—	6.25	3.52	<0.01	0.064	HIGH Ti
H	0.039	0.017	0.010	0.004	0.001	76.54	15.56	—	5.95	<0.01	<0.01	1.87	HIGH Al
I	0.032	0.008	0.010	0.004	0.001	70.72	15.64	—	6.78	0.02	6.69	0.086	HIGH Nb
J	0.012	0.170	0.020	0.005	0.002	52.39	22.23	2.95	15.88	0.12	5.90	0.310	LOW C
K	0.042	0.150	0.020	0.006	0.002	52.55	22.26	2.95	15.63	0.12	5.92	0.340	22Cr
L	0.074	0.150	0.010	0.006	0.002	52.27	22.26	2.95	15.87	0.11	5.98	0.310	HIGH C
M	0.045	0.160	0.050	0.009	0.002	51.84	19.10	2.95	19.39	0.12	5.98	0.350	19Cr
N	0.039	0.160	0.010	0.005	0.002	51.90	25.11	2.94	13.38	0.12	5.97	0.360	25Cr
O	0.042	0.170	0.010	0.006	0.002	51.98	22.25	0.02	19.01	0.12	6.02	0.360	22Cr-EXTRA LOW Mo
P	0.043	0.160	0.010	0.006	0.002	52.05	22.18	1.47	17.63	0.12	5.97	0.350	22Cr-LOW Mo

Table 2 Heat treatment conditions of test materials.

No.	HEAT TREATMENT		TEST MATERIAL															
	SOLUTION HEAT TREATMENT	AGING	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P
1	982°C-1h AC	816°C-24h AC	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
2		704°C-20h AC	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
3		715°C-16h AC	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
4	1030°C-1h AC	718°C-8h → FC →621°C-8h AC	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
5	1080°C-1h AC	700°C-18h AC	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
6		675°C-18h AC	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
7		700°C-18h AC	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
8	1080°C-1h AC	715°C-16h AC	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
9		725°C-18h AC	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
10		718°C-8h → FC →621°C-1h AC	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
11	1080°C-1h WC	715°C-16h AC	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
12	1150°C-1h AC	700°C-18h AC	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
		715°C-16h AC	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

AC : AIR COOL

WC : WATER COOL

	a	b	c	d	e	f	g
6R-U-BEND	50	10	1.5	35	5	6	12

Unit : mm

Fig.1 Specimen for stress corrosion cracking test in high temperature water.

Table 3 Specimens and water chemistry for stress corrosion cracking tests in high temperature water.

TEMPERATURE	360°C (633K)
MAX. EXPOSURE TIME	5,000h (18Ms)
PRESSURE	175kg/cm ² ·G
DISSOLVED OXYGEN	less than 5 ppb
DISSOLVED HYDROGEN	30cm ³ NTP/kg H ₂ O
pH	7 ± 0.2
H ₃ BO ₃ CONTENT (as B)	500 ± 50 ppm
LiOH CONTENT (as Li)	1.5 to 3 ppm

Fig.2 Schematic diagram of test loop simulating PWR primary coolant environment.

(2) 金属組織試験

熱処理を終えたすべての供試材について圧延方向と直角の断面で、光学顕微鏡により 100 倍および 500 倍で金属組織観察を、電子顕微鏡により粒界析出物の種類、形態、整合性を観察した。

Ⅲ. 結果および考察

1. γ' 析出硬化型 Ni 基合金

前述したように X-750 合金では高温純水中での耐 SCC 性は粒界炭化物の種類、形態、整合性と極めて良い相関があり、耐 SCC 性に優れた X-750 合金では粒界に $M_{23}C_6$ が半連続的に整合 Type B の析出をしていることが分かっている⁽²⁾⁽⁶⁾。そこで本研究では X-750 合金をベースに、 $M_{23}C_6$ の粒界析出に大きな影響を及ぼすと考えられる C, Cr, Ti, Nb 量を種々変化させ、熱処理条件と高温純水中での耐 SCC 性を比較検討した。また、 γ' の析出硬化には効果が小さい Al についても参考迄に単独多量添加し、比較検討した。これらの供試体の 360°C RCS 水中での SCC 試験結果を Fig.3~5 に、室温および 360°C の引張性質を Fig.6~8 に示す。

Fig.3 Effect of carbon content and heat treatment condition on the stress corrosion cracking resistance of Ni-15Cr-7Fe-2.5Ti-1Nb-0.7Al alloys.

Fig.4 Effect of titanium, niobium, aluminum contents and heat treatment conditions on the stress corrosion cracking resistance of Ni-15Cr-7Fe-Ti-Nb-Al alloys.

(1) C, Ti, Nb, Al 量の影響

一般にオーステナイト系ステンレス鋼では $M_{23}C_6$ の粒界析出を抑え、鋭敏化(粒界 Cr 欠乏層の生成)を防止することにより、高温水中での耐 SCC 性が向上することから、低 C 材や、Ti, Nb 添加材は高温水中での耐 SCC 性に優れていることが知られている⁽⁹⁾。

しかし Fig.3 に示すように X-750 合金の C 量を 0.005% と著しく低くし、 $M_{23}C_6$ の析出を抑制した合金および Ni-

Fig.5 Effect of chromium content and heat treatment conditions on the stress corrosion cracking resistance of Ni-7Fe-2.5Ti-1Nb-0.7Al-0.04C alloys.

Fig.6 Effect of carbon content and heat treatment conditions on the tensile properties of Ni-15Cr-7Fe-2.5Ti-1Nb-0.7Al-0.04C alloys at room temperature and 360°C.

15Cr-7Fe に Ti, Al を単独に大量添加し、NbC, TiC の析出量を増し、固溶 C を固定し、 $M_{23}C_6$ 等の Cr 炭化物の析出を抑えた合金では、熱処理条件が X-750 合金の耐 SCC 熱処理である 1080°C(1353 K)-1 h(3.6 ks)水冷+715°C(988 K)-16 h(57.6 ks)⁽⁴⁾⁽⁵⁾ 空冷であっても 360°C RCS 水中の耐 SCC 性は X-750 合金標準材より劣る結果となっ

Fig.7 Effect of titanium, niobium, aluminum content and heat treatment conditions on the tensile properties of Ni-15Cr-7Fe-Ti-Nb-Al alloys at room temperature and 360°C.

Fig.8 Effect of chromium content and heat treatment conditions on the tensile properties of Ni-7Fe-2.5Ti-1Nb-0.7Al-0.04C alloys at room temperature and 360°C.

た。すなわち、このことから X-750 合金のような γ' 析出硬化型 Ni 基合金の高温純水中での SCC は、鋭敏化によるものではないこと、高温純水中での耐 SCC 性は粒界に $M_{23}C_6$ を生成させた方が向上することが裏付けられた。

さらに Fig.4 から Ti, Nb 単独添加材では溶体化熱処理温度が高いものよりも低いものの方が 360°C RCS 水中での耐 SCC 性に優れることが伺えるが、これは、溶体化熱処理温度が高いと溶体化熱処理前の熱間加工時に析出した Ni_3Ti や Ni_3Nb が固溶し、その後の時効処理過程で TiC や NbC の析出傾向が増すのに対し、溶体化熱処理温度が低いと Ni_3Ti や Ni_3Nb が固溶量が小さいため、TiC や NbC の析出が抑えられるためと考えられる。

また Al を単独多量添加した合金では熱処理条件に拘わらず優れた耐 SCC 性を示したが、これは Fig.7 に示すように Al 添加材では引張強さ、0.2% 耐力ともに X-750 合金に比べて著しく低く、 γ' 析出硬化の効果が小さく、更に Ti, あるいは Nb のように MC 炭化物を形成しないことから、600 合金に近い合金となるため、600 合金と同様 U ベンド試験片では、SCC を生じにくくなるものと考えられる。

Fig.7 から、極低 C 材、Ti 単独多量添加材はいずれも、X-750 合金の規格 (ASME SB637 Gr.688 Type 1 および ASME C.C. N60 SB637 Gr.688 Type 1) の強度を満足することがわかる。また Nb 単独多量添加材では溶体化熱処理温度条件に拘わらず 715°C-16 h の時効条件では X-750 合金の規格強度を満足しないが、650°C (923 K)-50 h (0.18 Ms) の時効条件では高温溶体化熱処理条件の場合に規格強度を満足する。これは、 Ni_3Nb なる γ'' の析出硬化の最大硬化温度領域は $Ni_3(Ti, Al, Nb)$ なる γ' の析出硬化の温度領域よりも低いため、Nb を多く固溶させる高温溶体化熱処理後 650°C で時効することにより大きく硬化するためと考えられる。

また Fig.6 からわかるように、これら C 量を種々変化した X-750 合金は当然のことながら、いずれも X-750 合金の規格強度を満足する。

(2) Cr 量の影響

Ni-Cr-7Fe-2.5Ti-1Nb-0.7Al 合金について Cr 量を変化させたものの熱処理条件と 360°C RCS 水中での耐 SCC 性を Fig.5 に示す。

Fig.5 から、Cr 量が増すと 360°C RCS 水中での耐 SCC 性は向上し、Cr 量が約 20% のものでは 982°C (1255 K) と比較的低温の溶体化熱処理でも耐 SCC 性は優れ、Cr 量が約 25% のものでは 982°C と比較的低温の溶体化熱処理でも耐 SCC 性は優れていることがわかる。すなわち、Cr 量を高くすると、耐 SCC 性を大きく損うことなく、熱処理条件を広く選ぶことができる。これは、Cr 量を高くすることにより $M_{23}C_6$ の粒界析出傾向を増すことと、Cr を主成分とする不動態皮膜が安定となりマトリックスの耐食性を向上させるためと考えられる。

これら Cr 量を変化させた Ni-Cr-7Fe-2.5Ti-1Nb-0.7Al 合金の室温および 360°C の引張強さ、0.2% 耐力は Fig.8 に示すとおりで、この図から、いずれの供試材も X-

750 合金の規格強度を満足することがわかる。

(3) 耐 SCC と粒界析出挙動

前述したように、X-750 合金では高温純水中での耐 SCC 性と粒界 Cr 炭化物の析出形態、整合性とは良い相関があることから⁽²⁾⁽⁶⁾、本研究で用いた γ' 析出硬化型 Ni 基合金供試材について 360°C RCS 水中での耐 SCC 性と粒界炭化物の種類、形態、整合性について比較検討した。検討結果を Table 4 に示す。

Table 4 からわかるように、U ベンド試験片を用いて 360°C RCS 水中で 5000 h (18 Ms) の SCC 試験を行い、

割れを生じなかった供試材では、いずれも結晶粒界に Fig. 9 に示すような $M_{23}C_6$ が半連続状に整合 Type B の析出が認められた。割れを生じた試験片ではいずれも $M_{23}C_6$ の粒界半連続状整合析出 Type B 以外の組織を示した。すなわち、X-750 合金の C 量を 0.005%、0.016% と低くすると、熱処理条件を X-750 合金の最適熱処理である 1080°C-1 h 水冷 + 715°C-16 h 空冷を選んでも耐 SCC 性は劣り、 $M_{23}C_6$ の生成傾向が下がり、粒界に $M_{23}C_6$ が半連続状に整合 Type B の析出をしなくなる。また、X-750 合金の Ti, Al, Nb 量を変化させ、Ti あるいは Nb を単

Table 4 Stress corrosion cracking resistance and microstruture of γ' precipitation hardened nickel base alloys.

ALLOY No.	SOLUTION HEAT TREATING	KIND OF PRECIPITATE MORPHOLOGY COHERENCY AGING	$M_{23}C_6$						OTHERS			
			DISCRETE		SEMI-CONTINUOUS				DISCRETE		SEMI-CONTINUOUS	
			IN COHER-ENT	COHER-ENT	IN COHER-ENT	COHER-ENT TYPE A	COHER-ENT TYPE B		IN COHER-ENT	COHER-ENT	IN COHER-ENT	COHER-ENT
A-1	982°C-1h AC	816°C-24h AC + 704°C-20h AC							C			
A-10	1080°C-1h WC	715°C-16h AC		C								
B-1	982°C-1h AC	816°C-24h AC + 704°C-20h AC							C			
B-10	1080°C-1h WC	715°C-16h AC				C						
C-10	1080°C-1h WC	715°C-16h AC					NC					
D-10	1080°C-1h WC	715°C-16h AC					NC					
E-10	1080°C-1h WC	715°C-16h AC					NC					
F-10	1080°C-1h WC	715°C-16h AC					NC					
G-10	1080°C-1h WC	715°C-16h AC									C	
H-10	1080°C-1h WC	715°C-16h AC					NC					
I-10	1080°C-1h WC	715°C-16h AC									C	

NC : NO CRACK

C : CRACK

AC : AIR COOL WC : WATER COOL

Fig.9 Typical electron microstructure of coherent type A and B in γ' precipitation hardened nickel base alloys.

独多量添加すると、1080°C-1 h 水冷 +715°C-16 h 空冷の熱処理を施しても耐 SCC 性は劣り、TiC や NbC の生成により $M_{23}C_6$ の生成傾向が下がり、粒界に $M_{23}C_6$ が析出しなくなる。また Cr 量が高くなるにつれ、耐 SCC 性は向上し、Cr 量が約 20% 以上では溶体化熱処理温度が 982°C でも耐 SCC 性に優れ、Cr 量が約 22% 以上では溶体化熱処理温度は 982°C でも 1150°C でも耐 SCC 性は優れ、これら耐 SCC 性に優れているものはいずれの熱処理条件でも粒界に $M_{23}C_6$ が半連続状に整合 Type B の析出をすることがわかる。これは Cr 量が高くなるにつれ、 $M_{23}C_6$ の粒界析出傾向が強くなるためと考えられる。

以上のことから、X-750 合金で認められた高温純水中での耐 SCC 性と粒界 Cr 炭化物の析出形態、整合性との相関は、本研究結果により更に裏付けられ、 $M_{23}C_6$ が粒界に半連続状に整合 Type B の析出をしにくくなるような合金組成を有する γ' 析出硬化型 Ni 基合金は高温純水中での耐 SCC 性が劣ると言えよう。

2. γ' 析出硬化型 Ni 基合金

室温の引張強さを 1235 MPa 以上と、718 合金と同等の強度特性を得るには Ni-Cr-Fe 系合金では、 γ' の析出硬化のみでは不十分であり、 γ' の析出硬化を図る必要がある。それには Ni 量を 50~60% とし、Nb を多く添加する必要がある。また析出硬化には Al はあまり効果がないと考えられる。そこで本研究では 718 合金より Nb 量を若干高くし、Al 量を低くし、更に Laves 相の析出等相安定性を考慮して、Nb 量を増した分だけ Ti 量も低くした γ' 析出硬化型 Ni-Cr-Fe-Mo 合金について、耐 SCC 性に及ぼす C, Cr, Mo 量の影響を検討することにした。

Fig.10 Effect of carbon content and heat treatment conditions on the stress corrosion cracking resistance of Ni-22Cr-16Fe-3Mo-6Nb-0.4Al-0.1Ti alloys.

各供試材の 360°C RCS 水中での SCC 試験結果を Fig. 10~12 に、室温および 360°C の引張性質を Fig.13~15 に示す。

(1) C 量の影響

γ' 析出硬化型 Ni-22Cr-16Fe-3Mo-6Nb-0.4Al-0.1Ti 合金について C 量を変化させ、360°C RCS 水中での耐 SCC 性を検討した結果、Fig.10 に示すように低 C(0.012%) 材、標準 C 材(0.042%)で 982~1150°C のいずれの溶体化熱

Fig.11 Effect of chromium content and heat treatment conditions on the stress corrosion cracking resistance of Ni-Cr-Fe-3Mo-6Nb-0.4Al-0.1Ti-0.04C alloys.

Fig.12 Effect of molybdenum content and heat treatment conditions on the stress corrosion cracking resistance of Ni-22Cr-Fe-6Nb-0.04Al-0.1Ti-0.04C alloys.

Fig.13 Effect of carbon content and heat treatment conditions on the tensile properties of Ni-22Cr-16Fe-3Mo-6Nb-0.4Al-0.1Ti alloys at room temperature and 360°C.

Fig.14 Effect of chromium content and heat treatment conditions on the tensile properties of Ni-22Cr-Fe-6Nb-0.4Al-0.1Ti-0.04C alloys at room temperature and 360°C.

処理条件でも SCC を生じなかったのに対し、高 C (0.074%) 材では 1150°C の高温溶体化熱処理材で SCC が認められた。

金属組織観察の結果を Fig.16 に示すように、この γ'' 析出硬化型 Ni 基合金においては C 量を高くしても、 $M_{23}C_6$ の粒界析出傾向は大とならず、MC 炭化物 (NbC) の析

Fig.15 Effect of molybdenum content and heat treatment conditions on the tensile properties of Ni-22Cr-Fe-6Nb-0.04Al-0.1Ti-0.04C alloys at room temperature and 360°C.

出傾向が増し、特に溶体化熱処理温度が高い場合は、その傾向が顕著となり低 C 材は MC 炭化物は殆んど認められないのに対し、高 C 材では MC 炭化物が粒界、粒内に多く認められた。

筆者らの研究⁽⁴⁾によれば、718 合金では高温純水中での耐 SCC 性は熱処理条件により、大きく変わらず、熱処理条件を変えても粒界には $M_{23}C_6$ の析出が認められないことが分かっている。

すなわち、本研究結果は、これを裏付けるとともに、 γ'' 析出硬化型 Ni 基合金では $M_{23}C_6$ の粒界析出形態、整合性と耐 SCC 性とは相関がないことを推察させる。

γ'' 析出硬化型 Ni-22Cr-16Fe-3Mo-6Nb-0.4Al-0.1Ti 合金の引張性質に及ぼす C 量の影響は Fig.13 に示すとおりである。溶体化熱処理温度が 982°C、1030°C と低い場合は、C 量が増すにつれ引張強さ、0.2% 耐力は若干低下するが、溶体化熱処理温度が 1080°C、1150°C と高い場合は、C 量が増すにつれ引張強さ、0.2% 耐力は若干増大する。

一般に、 γ'' 析出硬化型 Ni 基合金では溶体化熱処理温度が 1050°C (1323 K) 以下では、NbC は溶体化熱処理時に殆んど固溶しないために NbC の析出量は溶解時に生成した量すなわち、化学成分に支配され、C 量が多くなるにつれて NbC の析出量が増す。従って本供試材を 982°C や 1030°C と比較的低い温度で溶体化熱処理をした場合には C 量が多いもの程 NbC の析出量が増え、 Ni_3Nb なる γ'' の析出量が減るため、C 量が増すにつれ引張強さ、0.2% 耐力は若干低下するものと考えられる。

Fig.16 Effect of carbon content and solution heat treatment temperature on microstructure of Ni-22Cr-16Fe-3Mo-6Nb-0.4Al-0.1Ti-C alloys.

一方、1080°Cや1150°Cと比較的高い温度で溶体化熱処理を施した場合C量が増すにつれ引張強さ、0.2%耐力は若干増大する。これはC量が低い場合はFig.16からわかるように、溶解時に生成したNbCは溶体化熱処理により殆んど固溶し、結晶粒が著しく粗大化しているのに対し、C量が高い場合は溶体化熱処理後も未固溶のNbCが残存し粒成長が抑えられており、一つには結晶粒度の影響と考えられる。さらに高温の溶体化処理によって一部固溶したNbCは時効処理過程のごく初期に微細析出することが考えられ、これを核として γ' 相の析出が促進された可能性もある。この点については、今後更に検討の必要がある。

(2) Cr 量の影響

Ni-Cr-Fe-3Mo-6Nb-0.4Al-0.1Ti-0.04C合金についてCr量を変化させたものの熱処理条件と360°C RCS水中での耐SCC性をFig.11に示す。

Fig.11から、Cr量が増すと上記合金の360°C RCS水中での耐SCCは向上することがわかる。即ち、Cr量が約19%のものでは1030, 1080, 1150°Cのいずれの溶体化熱処理でもSCCを生じるのに対し、Cr量が約22%, 約25%のものでは溶体化熱処理温度条件に拘わらずSCCを生じず、優れた耐SCC性を示した。すなわち、Cr量を高くすると熱処理条件に拘わらず耐SCC性を向上させることができる。これはCr量の増加に伴いCrを主成分とする不動態皮膜が安定となり、マトリックスの耐食性が向上するためと考えられる。

これらCr量を変化させたNi-Cr-Fe-3Mo-6Nb-0.4Al-0.1Ti-0.04C合金の室温および360°Cの引張強さ、0.2%耐力はFig.14に示すとおりで、いずれの供試材も718合金の規格強度を満足することがわかる。

(3) Mo 量の影響

Ni-22Cr-Fe-Mo-6Nb-0.4Al-0.1Ti-0.04C合金についてMo量を変化させたものの熱処理条件と360°C RCS水中での耐SCC性をFig.12に示す。

Fig.12からMo量が0.02および1.47%のものでは、1080および1150°Cの溶体化熱処理を施すとSCCを生じるのに対し、Mo量が2.95%のものでは溶体化熱処理温度条件に拘わらずSCCを生じず、優れた耐SCC性を示した。すなわち、Mo量を高くすると熱処理条件に拘わらず耐SCC性を向上させることができる。これはMo量の増加に伴いマトリックスの耐食性が向上するためと考えられる。

これらMo量を変化させたNi-22Cr-Fe-Mo-6Nb-0.4Al-0.1Ti-0.04C合金の室温および360°Cの引張強さ、0.2%耐力はFig.15に示すとおりである。この図から、いずれの供試材も718合金の規格強度を満足するが、Mo量が高くなると、高温溶体化熱処理材では若干強度が低下することがわかる。

(4) 耐SCC性と粒界析出挙動

前述したように、 γ' 析出硬化型の718合金では高温純水中での耐SCC性と粒界析出物の種類、形態、整合性とは相関が認め難いことが分かっているが⁽²⁾、ここでは念のため、各供試材の耐SCC性と粒界析出挙動についてX-750合金と同様の方法で比較検討した。その結果、Table 5に示すように、C, Cr, Mo量、熱処理条件に拘わらず、各供試材の耐SCC性と粒界析出物の種類、形態、整合性とは相関が認められなかった。

この理由については明らかではないが、 γ' 析出硬化型Ni基合金と γ'' 析出硬化型Ni基合金とではマトリックスと粒界との耐食性の差異が異なるためではないかと考えられる。

Table 5 Stress corrosion cracking resistance and grain boundary precipitates of γ'' precipitate hardened nickel base alloys.

ALLOY No.	SOLUTION HEAT TREATMENT	KIND OF PRECIPITATE MORPHOLOGY AGING	M ₂₃ C ₆					Ni ₃ Nb				MC			
			DISCRETE		SEMI-CONTINUOUS			DISCRETE		SEMI-CONTINUOUS		DISCRETE		SEMI-CONTINUOUS	
			IN COHER-ENT	COHER-ENT	IN COHER-ENT	COHER-ENT TYPE A	COHER-ENT TYPE B	IN COHER-ENT	COHER-ENT	IN COHER-ENT	COHER-ENT	IN COHER-ENT	COHER-ENT	IN COHER-ENT	COHER-ENT
J	982°C-1h AC	718°C-8h-FC 621°C-8h AC						NC							
	1150°C-1h AC	700°C-18h AC		NC				NC							
K	982°C-1h AC	718°C-8h-FC 621°C-8h AC						NC							
	1150°C-1h AC	700°C-8h AC				NC		NC							
L	1150°C-1h AC	718°C-8h-FC 621°C-8h AC								C		C			
M	982°C-1h AC	718°C-8h-FC 621°C-8h AC						NC							
	1150°C-1h AC	700°C-18h AC								C					
N	1150°C-1h AC	700°C-18h AC		NC						NC					
O	1150°C-1h AC	700°C-18h AC								C					
P	1150°C-1h AC	700°C-18h AC		C						C					

NC : NO CRACK C : CRACK AC : AIR COOL FC : FURNACE COOL

IV. ま と め

(1) X-750 合金の規格強度を満足し、高温純水中での耐 SCC 性に優れた γ'' 析出硬化型 Ni 基合金を開発するため、X-750 合金の高温純水中での耐 SCC 性と粒界 Cr 炭化物の種類、形態、整合性に関する従来の研究成果に基づき、X-750 合金の C, Cr, Ti, Nb, Al 量を種々変化したものについて熱処理条件と 360°C RCS 水中での耐 SCC 性、室温および 360°C の引張性質、粒界析出挙動を比較検討した。

その結果、耐 SCC 性に優れた γ'' 析出硬化型 Ni 基合金としては $C \geq 0.02\%$, $Cr \geq 20\%$, Ti, Nb, Al 量は X-750 合金並みのものが良いことがわかった。

(2) 718 合金の規格強度を満足し、高温純水中での耐 SCC 性に優れた γ'' 析出硬化型 Ni 基合金を開発するため、718 合金の C, Cr, Mo 量を種々変化したものについて熱処理条件と 360°C RCS 水中での耐 SCC 性、室温および 360°C の引張性質、粒界析出挙動を比較検討した。

その結果、十分な強度を有し耐 SCC 性に優れた γ'' 析出硬化型 Ni 基合金としては $C \leq 0.07\%$, $Cr \geq 22\%$, Mo $\geq$ 約 2%, Nb 量は 718 合金よりも高く、Ti, Al 量は 718 合金よりも低いものが良いことがわかった。

文 献

- (1) Nuclear Engineering International, Nov. (1982), p.2.
- (2) F.Cattant and C.Pichon : Proc. Intern. Symp. on "Contribution of Materials Investigation to the Resolution of Problems Encountered in PWR Plants", Fontevraud, France, (1985), p.57.
- (3) T.R. Mager and R. G. Aspden : EPRI Materials and Corrosion Committee Workshop on "Nickel Base Alloys", Charlotte, North Carolina, USA, June(1981).
- (4) T.Yonezawa, K.Onimura, N.Sakamoto, N. Sasaguri, H.Nakata and H.Susukida : Proc. Intern. Symp. on "Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors", Myrtle Beach, USA, (1983), p.345.
- (5) 米澤利夫, 鬼村吉郎, 坂元成夫, 笹栗信也, 中田英則, 薄田 寛 : 日本金属学会誌, 48(1984), 238.
- (6) K.Hosoi, S.Hattori, Y.Urayama, I.Masaoka and R.Sasaki : Proc. Intern. Symp. on "Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors", Myrtle Beach, USA, (1983), p.334.
- (7) C.Benhamou, H.Rrean, J.P.Briois and T. Tuncer : Proc. Intern. Symp. on "Contribution of Materials Investigation to the Resolution of Problems Encountered in PWR Plants", Fontevraud, France, (1985), p.77.
- (8) C. Benhamou and P. Poitrenand : "Flamato-me Experience and Programs in Relation with Guide Tube Support Pin Cracking", EPRI Workshop, Clearwater Beach, (March 12-13, 1986).
- (9) 例えば R.W.Staehle : "Comments on the history, engineering and science of stress corrosion cracking", Proc. Conf. "Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking", NACE, (Sept., 1967), 1.