高温水中における Nb 添加による Alloy 600 の 応力腐食割れ抵抗性の改良

山 中 和 夫* 小 川 和 博**
南 孝 男** 長 野 博 夫**

Improvement of Stress Corrosion Cracking Resistance of Alloy 600 by Niobium Addition in High Temperature Water

by

Kazuo YAMANAKA*, Kazuhiro OGAWA**, Takao MINAMI**
and Hiroo NAGANO**

The effect of niobium as a stabilizing element and the effect of thermal cycles on welding of the corrosion resistance of 75%Ni-15%Cr (Alloy 600) were investigated. The results are summarized as follows:

- (1) The effects of weld thermal cycle and sensitizing heat treatment on the intergranular corrosion (IGC) and intergranular stress corrosion cracking (IGSCC) of Alloy 600 containing carbon more than 0.01 wt% can be explained by the behavior of chromium carbide precipitation at the grain boundaries.
- (2) In Alloy 600 containing carbon more than 0.01 wt%, a suitable addition of niobium ($Nb/C \geq 30$) prevents degradation of corrosion resistance due to the sensitization caused by the chromium carbide precipitation.

Key words: Ni-based alloy 600, Stress corrosion cracking, Sensitization, High temperature water, Weld thermal cycle, Stabilizing element, Chromium depletion, Intergranular cracking

1 緒 言

Ni 基 600 合金は Fe 基のオーステナイトステンレス鋼に比べて炭素の固溶度が小さいため、溶接熱サイクル等の熱履歴によりクロム炭化物が析出しやすいことが報告されている^{1,2)}。非脱気高温水中での 600 合金の粒界応力腐食割れ (IGSCC) については、オーステナイト系ステンレス鋼のそれと同様、鋭敏化熱履歴により IGSCC 感受性が高まることからクロム炭化物の粒界析出にともなう Cr 欠乏層の形成に起因する割れであると考えられている²⁾⁻⁴⁾。本報告は 600 合金ベースで Cr 欠乏層の形成を抑制するために安定化元素として Nb を添加した合金の炭化物析出挙動と耐粒界腐食性および Cl⁻ 含有非脱気高温水中の耐 IGSCC 性との関係を調査した。

2 実 験 方 法

2・1 供試材

供試材の化学組成を Table I に示す。75% Ni-15% Cr をベースとして Nb および C 量を Nb/C 比で 0 ~ 92 まで変化させたものを真空溶解した。な

お、No. 3 と No. 10 の試料のみは現場溶製材で VOD (真空脱炭) 処理工程を経ている。厚さ 12 mm および 4.9 mm の 2 種類の板に鍛造、熱延、冷却した。各工程の製造条件は次の通りである。鍛造は 30 mm 厚まで 1453K 加熱、1273K 仕上りで行い、熱延は 17 mm 厚または 7mm 厚まで 1453 K 加熱、1223K 仕上りで行った。ついで 1323K-1.8ks (1050°C-0.5h) 水冷の中間焼なましを行ったのち約 30% の冷間圧延を行った。ついでアルゴンガス雰囲気中 1223K-1.2ks (950°C-20 min) 空冷の焼なましを行い、さらに LTS (低温鋭敏化)+SR (応力除去熱処理を考慮した 823K-54ks (550°C-15h) の熱処理と 873K-72ks (600°C-20h) の強鋭敏化熱処理を施した。耐食性試験は母材、溶接再現熱サイクル材および TIG 溶接材について行った。

2・2 溶接再現熱サイクル試験

厚さ 12 mm の焼なまし材を用いて、高周波誘導加熱により単層溶接を模した単一熱サイクルと多層溶接を模した二重熱サイクルおよびそれぞれに LTS

原稿受理 昭和62年4月8日 Received Apr. 8, 1987

* 正 会 員 住友金属工業(株)総合技術研究所 尼崎市西長州本通, Technical Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd., Nishinagasu-hondori, Amagasaki

** 住友金属工業(株)総合技術研究所 尼崎市西長州本通, Technical Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd., Nishinagasu-hondori, Amagasaki

Table I. Chemical compositions of alloys (wt%).

Alloy	Specimen No.	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Nb	Al	N	Nb/C
Nb-free	1	0.004	0.44	0.37	0.001	0.001	73.54	15.47	—	0.107	0.0016	—
	2	0.007	0.41	0.41	0.001	0.001	73.15	15.56	—	0.137	0.0019	—
	3	0.024	0.36	0.28	0.010	0.001	74.75	15.95	—	0.080	0.0065	—
<0.01%C-Nb	4	0.005	0.41	0.42	0.001	0.001	74.01	15.52	0.23	0.143	0.0019	46.0
	5	0.008	0.42	0.44	0.001	0.001	74.17	15.46	0.46	0.146	0.0027	57.5
	6	0.005	0.43	0.42	0.001	0.002	73.79	15.36	0.46	0.145	0.0018	92.0
0.01~0.02%C-Nb	7	0.014	0.42	0.41	0.001	0.001	73.83	15.52	0.24	0.137	0.0021	17.1
	8	0.015	0.42	0.42	0.001	0.002	75.09	15.26	0.45	0.129	0.0029	30.0
	9	0.016	0.43	0.40	0.001	0.002	74.33	15.48	0.70	0.146	0.0033	43.7
	10	0.010	0.31	0.34	0.008	0.001	74.50	15.30	0.54	0.140	0.0063	54.0
0.02~0.03%C-Nb	11	0.020	0.41	0.41	0.001	0.001	73.86	15.48	0.24	0.148	0.0021	12.0
	12	0.021	0.41	0.41	0.001	0.001	74.69	15.56	0.71	0.142	0.0028	33.8
0.03~0.04%C-Nb	13	0.034	0.41	0.41	0.001	0.001	74.81	15.48	0.25	0.142	0.0021	7.3
	14	0.035	0.41	0.43	0.001	0.002	74.10	15.57	0.46	0.145	0.0025	13.1
	15	0.032	0.43	0.42	0.001	0.001	74.81	15.48	0.46	0.150	0.0023	14.3
	16	0.040	0.41	0.42	0.001	0.002	75.99	15.41	0.70	0.154	0.0038	17.5

Fig. 1. Schematic diagram of simulated HAZ test.

+SR を考慮した熱処理 (823K-54ks) を組み合わせた 4 種類の熱サイクル (Fig. 1) を付与した試料を作成した。

2・3 TIG 溶接試験

厚さ 4.9mm の焼なまし材を用いて、電流 60A、電圧 15V、3.3mm/s の速度でアルゴンシールドガス中 TIG ビードオン溶接を行い、その表面層から腐食試験片を溶接金属部が中央部に位置するように採取した。

2・4 応力腐食割れ試験

厚さ 4.9mm の板から圧延方向に平行に板厚中央部から 2mm×10mm×75mm の短冊型試験片を切り出した。この試験片を 2 枚重ね、半径 7.5mm で U 字型に曲げ、さらに 5mm 拘束した。いわゆる二重 U 字曲げ試験片を用い、500ppmCl⁻ を含有する非脱気 (室温で 8ppm の溶存酸素)、573K(300℃) の高温水中に 3600ks(1000h) 浸漬し、SCC 試験を行った。静置型オートクレープを使用し 720ks(200h) ごとに液を更新

した。試験後二重 U 字曲げの内側試験片の断面を光学顕微鏡観察し、最大割れ深さを測定した。

2・5 粒界腐食試験

600 合金は Cr 含有量が 15% と低いため、オーステナイトステンレス鋼に対して用いられている粒界腐食試験法 (沸騰 65% HNO₃ 溶液浸漬) をそのまま適用しにくい。そのため 600 合金の粒界腐食感受性について HNO₃ 濃度の影響を調べ、40% が適正であることが判明したので、本研究では厚さ 4.9mm の板か

ら圧延方向に平行に板厚中央部から 3mm×10mm×40mm 切り出した短冊試験片を沸騰 40% HNO₃ 溶液中に 86.4ks(24h) 浸漬した。試験後試験片の断面を光学顕微鏡観察し、最大粒界侵食深さを測定した。また腐食減量も測定した。

2・6 磁化率測定

精密磁気天秤を用い、外部磁場 1300 Oe における磁化率を測定した。試験片は 4×5mm であった。

2・7 炭化物観察

炭化物の析出状況を抽出レプリカ電顕により観察した。試料からの炭化物の抽出は王水 (HCl:HNO₃:グリセリン=1:1:2) で腐食した試料にカーボン蒸着し、3% ブロムアルコールで抽出する、いわゆる抽出レプリカ法による。

3 実験結果および考察

3・1 母材の耐食性に及ぼす Nb の影響

Nb 添加した 600 合金の粒界腐食試験結果を Fig. 2 に示す。Nb/C 比を種々変化させた Nb 添加 600 合金の耐粒界腐食性は Nb/C 比が大きくなるにしたがって良好になっている。すなわち LTS+SR を考慮した 823K-54ks の熱処理を施した材料では Nb/C 比が約 20 倍以上で粒界侵食は生ぜず耐粒界腐食性が良好である。さらに強鋭敏化熱処理 (873K-72ks) を施した場合は Nb/C 比が約 40 倍以上で粒界侵食が生じにくくなっている。

つぎに Cl⁻ 含有高温水中における Nb/C 比を種々変化させた Nb 添加 600 合金の SCC 試験結果を Fig. 3 に示す。強鋭敏化熱処理を施しても Nb/C が 30 な

Fig. 2. Effect of Nb/C ratio of 75%Ni-15%Cr-Nb alloys on the intergranular corrosion depth in boiling 40% HNO_3 solution for 86.4 ks (24 h).

Fig. 3. Effect of Nb/C ratio of 75%Ni-15%Cr-Nb alloys on SCC crack depth in non-deaerated water containing 500 ppm Cl^- at 573K for 3600 ks (1000 h).

Fig. 4. Effect of thermal cycle of 75%Ni-15%Cr and 75%Ni-15%Cr-0.54%Nb alloys on corrosion rate in boiling 40% HNO_3 solution for 86.4 ks (24 h).

いし 40 倍以上で IGSCC は約 $50\mu\text{m}$ 以下となり耐 IGSCC 性が良好となり、耐粒界腐食性と同じような結果を得た。このような Nb 添加による耐食性向上効果は、後述するように Nb による固溶 C の固定作用、すなわち安定化作用によって固溶 C 量が減少し、鋭敏化熱処理を施してもクロム炭化物が生成しがたくなっているためであろうと考えられる。なお、Fig. 3 で Nb/C 比が 60 倍程度と固溶 C の固定に十分と思われる Nb を添加しても C 量が約 0.01wt% 以下の極低炭素合金ではなお約 $50\mu\text{m}$ 程度の微小割れが認められる理由は微量不純物元素の粒界偏析などの影響に起因するものであろうと思われるが、本研究では明らかにすることができなかった。

3・2 溶接部の耐食性に及ぼす Nb の影響

(1) 溶接再現 HAZ 材の耐食性 Table I 中の試料 No. 3 の Nb 無添加 600 合金と試料 No. 10 の 0.54% Nb 添加 600 合金について溶接再現 HAZ 材の耐食性をクロム炭化物の析出挙動との関係において調査した。Fig. 4 に溶接再現 HAZ 材の粒界腐食試験結果を示す。

Nb 無添加の通常の 600 合金でも熱サイクルのままでは粒界腐食は生じにくい、823K-54ks の熱処理を施すと耐粒界腐食性は劣化し、特に二重熱サイクル材でその劣化が著しい。この熱サイクルと粒界腐食との関係は粒界におけるクロム炭化物 (Cr_{23}C_6) の析出状況と定性的に一致している。すなわち単一熱サイクル材においては Fig. 5 に示すように熱サイクル前の素材は比較的粗大な未固溶クロム炭化物 (Cr_7C_3 と同定) が点在している組織であるが、ピーク温度が高くなると共に未固溶クロム炭化物が次第にマトリックスへ固溶してゆき、その量が減少している。この熱サイクルのままの状態では粒界への新たなクロム炭化物の生成がほとんどみられず耐粒界腐食性は良好である。

しかしながら、この熱サイクル材に LTS+SR を考慮した 823K-54ks の熱処理を施すとピーク温度の上昇と共に Cr_{23}C_6 から成る新たなクロム炭化物の粒界析出量が増加する傾向を示し、腐食速度の増加(耐粒界腐食性の劣化)とよい対応を示した。

二重熱サイクル材については最初の熱サイクル (1573K 加熱) で未固溶炭化物が完全にマトリックスに固溶してしまうため、二回目の熱サイクルと 823K-54ks の熱処理を施した場合に粒界へのクロム炭化物の核生成 - 成長が起る。特に Fig. 6 に示すようにクロム炭化物の析出が最も生じやすい 973 ~ 1273K の温度で顕著に生じ、Fig. 4 の耐粒界腐食性の劣化とよい対応を示した。

Fig. 5. Electron micrographs of carbide precipitation of simulated HAZ (single thermal cycle) of 0.024%C-75%Ni-15%Cr alloy.

SCC 試験結果も Fig. 7 に示すように粒界腐食挙動と同様な傾向を示した。

これらの結果から熱サイクルの作用は母材に存在していた未固溶クロム炭化物のマトリックスへの固溶と粒界へのクロム炭化物の核生成であり、この二つの作用によりその後の 823K 熱処理時に鋭敏化が促進されたものと考えられる。Fig. 8 に二重熱サイクル材の熱履歴と組織（とくにクロム炭化物の生成状況）との関係を模式的に示す。

一方、Nb 添加 (0.54% Nb) 600 合金では Nb 無添加 600 合金で最も鋭敏化の促進される熱サイクル条件でも Fig. 9 に示す電顕写真からわかるようにクロム炭化物の粒界析出が全く認められず、Fig. 4 や 7 の△▲のように耐粒界腐食および耐 IGSCC 性が良好であることから、Nb による安定化が有効に作用しているものと判断される。

完全オーステナイトである 600 合金のような Ni 基合金においてもクロム欠乏層の存在により磁化率が変化することはすでに岡田らによって報告されている。そこでこの磁化率測定を溶接再現 HAZ 材で行うこと

によってその鋭敏化挙動と Fig. 4 や 7 の耐食性のデータとの相関性を調べた。Fig. 10 に再現 HAZ 材の磁化率測定結果を示す。二重熱サイクル材では粒界腐食や IGSCC 特性とおおむね一致しているが、単一熱サイクルを与えた Nb 無添加 600 合金では一致していない。この理由としては粒内に未固溶クロム炭化物が存在する組織では、新たに生成するクロム炭化物は粒界以外にこれら未固溶クロム炭化物も析出のサイトとなり、粒内にもクロム欠乏層が生じているためであろうと考えられる。

(2) 溶接 HAZ 部の耐食性 TIG ビードオン溶接継手の HAZ 部の耐食性を Nb/C 比を種々変化した Nb 添加 600 合金に対して調査した。Fig. 11 に SCC 試験結果を示す。TIG ビードオン溶接継手の HAZ 部の耐 IGSCC 性は Fig. 3 に示した強鋭敏化処理材の耐 IGSCC 性とほぼ同様な挙動を示し、Nb/C 比がおおよそ 30 倍以上で良好となることが確認された。

3・3 Nb 炭窒化物の析出挙動

Nb 添加 600 合金における Nb (C, N) の等温析出挙動を 0.54% Nb 添加 600 合金 (試料 No. 10) を用い

Fig. 6. Electron micrographs of carbide precipitation of simulated HAZ (double thermal cycle) of 0.024% C-75% Ni-15% Cr alloy.

Fig. 7. Effect of thermal cycle of 75% Ni-15% Cr and 75% Ni-15% Cr-0.54% Nb alloys on SCC crack depth in non-deaerated water containing 500 ppm Cl^- at 573 K for 3600 ks (1000 h).

て抽出レプリカ電顕により調査した。Nb (C, N) の等温析出挙動は Fig. 12 に示すように温度、保持時間に対して C 型曲線を示しており、1173 ~ 1373K の温度域において析出しやすく、とくに 1223 ~ 1323K の温度域では極めて短時間のうちに析出する。析出形態は温度によって多少ちがいがみられるようであり、おおまかには高温側から粒状、棒状または針状、微細

な粒状または糸状の順であるが、粒界に析出するものは必ずしも形態が定まっていないようである。

600 合金におけるクロム炭化物の等温析出挙動はすでに報告されているように、およそ 773 ~ 1173K の温度域において析出しやすく、Nb (C, N) の析出しやすい 1173 ~ 1373K の温度に比べて低温域に位置している。このため、Nb 添加 600 合金を 1173 ~

Fig. 8. Schematic diagram of morphological changes of carbides during weld simulated double thermal cycles.

Fig. 9. Electron micrographs of simulated HAZ (single and double thermal cycles) of 75%Ni-15%Cr-0.54%Nb alloy.

Fig. 10. Effect of thermal cycles on magnetic susceptibility of 75%Ni-15%Cr-0.54%Nb alloys measured at room temperature.

1373K の温度域で熱処理するか, あるいは溶接熱サイクルのように高温からこの温度域を横切る熱履歴をうけると固溶 C や N の多くはまず Nb と結びついて Nb (C, N) として析出することになるため, 合金中の固溶 C 量が減少し, その後のクロム炭化物の生成しやすい 773 ~ 1173K の温度での熱履歴を受けても容

易にはクロム炭化物が量的にも時間的にも析出しにくいように考えられる。

3・1 や 3・2 節で Nb 添加 600 合金の耐食性がすぐれる理由はこのためであろうと思われる。

このように Nb 添加による安定化効果は 600 合金のような Ni 基合金においてもステンレス鋼と同じように大きいことが認められた。Nb と同じような安定化作用を有する Ti と比べると, 少なくとも 600 合金においては Ti より Nb の方が安定化効果, すなわち固溶 C の固定作用が大きいように思われる。

このことに関して Ni 基合金では Ti-C および Nb-C の溶解度積に関するデータはまだ得られていないようであるので, オーステナイトステンレス鋼ですでに得られている溶解度積 (Ti-C : $\log_{10}[\text{Ti}][\text{C}] = -8900/T + 4.46$ ⁸⁾, Nb-C : $\log_{10}[\text{Nb}][\text{C}] = -15110/T + 8.28$ ⁹⁾) を用いて固溶 C の固定効果の平衡状態での計算を行った。計算結果は Fig. 13 に示すように Nb は Ti に比べて固溶 C の固定作用が大きいことを示しており, 600 合金のような Ni 基合金においてもオーステナイトステンレス鋼と同じような Nb の働きがあるように推察される。

4 結 論

(1) C 量をおよそ 0.01 wt% 以上含有した Ni 基 600 合金の溶接熱サイクル等の熱履歴による耐食性劣化は, 炭化物析出挙動によって説明することができ, 安定化元素としての Nb を適正量添加することによって耐食性劣化を防止できる。

(2) C 量がおよそ 0.01wt% 以上の 600 合金において Nb を Nb/C 比でおよそ 30 倍以上添加した改良 600 合金は Cl⁻ 含有非脱気高温水中で母材および溶接 HAZ 部共に耐応力腐食割れ性

が良好である。

(3) Nb 添加した改良 600 合金における Nb (C, N) はおよそ 1223 ~ 1323K の温度において最も析出が速い。

(昭和62年3月12日 腐食防食部門委員会第137回例会にて講演)

Fig. 11. Effect of Nb/C ratio on the SCC crack depth of 75%Ni-15%Cr-Nb alloys in non-deaerated water containing 500 ppm Cl^- at 573 K for 3600 ks (1000 h).

Fig. 12. Isothermal precipitation curves of Nb(C, N) in 75%Ni-15%Cr-0.54%Nb alloy after solution-treated at 1573 K.

Fig. 13. Relationship between total carbon content and dissolved carbon content as a function of Ti/C and Nb/C ratio calculated from Ti-C and Nb-C solubility products.

参考文献

- 1) R. C. Scarberry, S. C. Pearman and J. R. Crum, Corrosion, **32**, 401 (1976).
- 2) 小若正倫, 長野博夫, 工藤超夫, 山中和夫, 岡田康孝, 南 孝男, 防食技術, **30**, 692 (1981).
- 3) M. R. Copson and G. Economy, Corrosion, **24**, 55 (1968).
- 4) M. Kowaka, H. Nagano, T. Kudo, Y. Okada, M. Yagi, O. Takaba, T. Yonezawa and K. Arioka, Nucl. Tech., **55**, 394 (1981).
- 5) 小若正倫, 長野博夫, 工藤超夫, 山中和夫, 岡田康孝, 第26回腐食防食討論会予稿集, p. 196 (1980).
- 6) 岡田康孝, 吉川州彦, 行俊照夫, 日本金属学会誌, **45**, 496 (1981).
- 7) 長野博夫, 工藤超夫, 山中和夫, 南 孝男, 日本金属学会, 昭和56年春期第88回講演大会予稿集, p. 268 (1981).
- 8) P. G. Stone, J. Orr and J. C. Guest, J. Br. Nucl. Soc., **14**, 25 (1975).
- 9) 山田武海, 学位論文 (東京大学) (1973).