

# Ni基合金におけるクロム炭化物析出の キャラクターゼーションと耐IGSCC性向上への役割

山中 和夫\*

The Characterization of Precipitation and Role of Grain Boundary Chromium Carbide  
on the IGSCC Resistance of Nickel Base Alloys

Kazuo YAMANAKA

**Key words :** chromium carbide ; nickel base alloy ; IGSCC ; grain boundary segregation ;  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  ; high temperature water.

## 1. 緒言

Ni基合金の応力腐食割れ(SCC)は粒界に沿った割れが支配的であり、その感受性は金属組織、とくにクロム炭化物の粒界析出挙動や微量成分元素の粒界偏析挙動と密接に関係している。

近年、軽水炉構造部材に用いられるNi基合金では耐SCC性の飛躍的向上をはかる目的で析出強化のための時効熱処理やクロム炭化物を粒界にSemi-continuous(半連続状)に析出させる特殊熱処理が積極的に採用されている<sup>1)~6)</sup>。

すなわち、軽水炉炉内における支持ピンやスプリング、バナ材に多用されているX-750合金(15%Cr-8%Fe-2.5%Ti-0.7%Al-1%Nb-72%Ni)や718合金(19%Cr-52.5%Ni-0.9%Ti-0.6%Al-3%Mo-5%Nb-18%Fe)では析出強化と耐食性の観点から溶体化熱処理後1118K-86.4ks空冷+978K-72ks空冷の二段時効熱処理が行われている<sup>1)2)</sup>。

また、蒸気発生器伝熱管に用いられるNi基600合金(75%Ni-15%Cr-9%Fe)に対しては特殊熱処理(Thermal Treat-

ment, 略してTT処理)と称する973K近傍における恒温長時間熱処理により耐SCC性を向上させる方法が考えられ、米国をはじめフランス、スウェーデン、日本などの軽水炉蒸気発生器伝熱管に適用されている<sup>3)~6)</sup>。

しかしながら、その向上機構については十分明らかでなく現在も世界各国で研究が行われている。本報では、とくにNi基合金における粒界クロム炭化物の析出のキャラクターゼーションと耐粒界応力腐食割れ(IGSCC)向上への役割機構に焦点を当てて最近までの研究成果を紹介する。

## 2. Ni基合金におけるクロム炭化物析出のキャラクターゼーション

### 2・1 クロム炭化物生成相および析出挙動

Ni基合金において生成するクロム炭化物には $\text{Cr}_7\text{C}_3$ と $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ の2種類存在することが明らかにされている<sup>7)~9)</sup>。結晶構造は $\text{Cr}_7\text{C}_3$ は正斜方晶(orthorhombic),  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ は面心立方格子である。

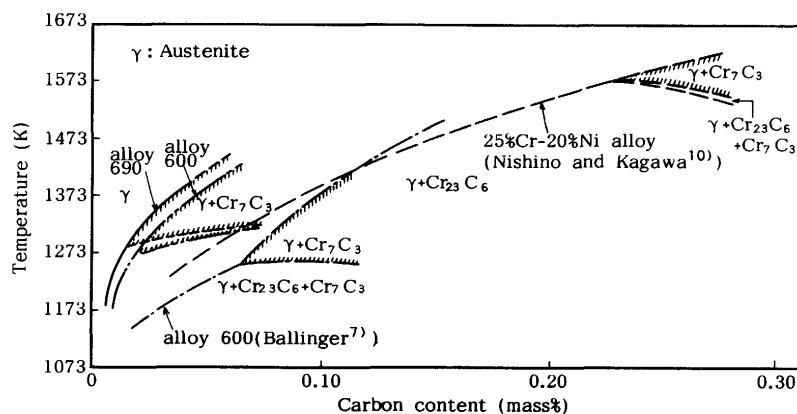


Fig. 1. Chromium carbide phase of various alloys in high temperature.

平成5年2月8日受付 平成5年4月9日受理 (Received on Feb. 8, 1993; Accepted on Apr. 9, 1993)

\* 住友金属工業(株)鉄鋼技術研究所防食研究室室長 (Corrosion Research Laboratory, Iron & Steel Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd., 1-8 Fuso-cho Amagasaki 660)

Ni基合金は総じて高温における炭素固溶度が小さく、炭素含有量が多くなると最終焼鈍後の合金中に鍛造、熱延工程で生成したクロム炭化物が一部未固溶として残存する。Fig. 1 にNi基600合金や690合金およびFe基の25%Cr-20%Ni-bal. Fe合金の約1173K以上の高温において生成するクロム炭化物相を文献データも合わせて示す。Ni基600および690合金の約1273K以上の高温における未固溶炭化物相は主として $\text{Cr}_7\text{C}_3$ である。約1273K以下の温度では $\text{Cr}_7\text{C}_3$ 以外に立方晶構造の $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ もみられるが、これが溶け残りの未固溶のものなのか、いったん固溶して新たに析出したものなのか現在のところ明らかではない。

一方、Fe基の25%Cr-20%Ni-bal. Fe合金では、約0.25 mass%以上の高炭素でしかおよそ1473K以上の高温域でのみしか $\text{Cr}_7\text{C}_3$ は安定相として存在せず、通常の低炭素合金において生成するクロム炭化物相はすべて $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ 単相である<sup>10)</sup>。インコイ800合金も同様に通常の低炭素合金で生成するクロム炭化物相は $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ のみである<sup>11)~13)</sup>。600や690合金などの高Ni合金では $\text{Cr}_7\text{C}_3$ が低炭素-低温域でも準安定相として存在することは興味深い事実である。

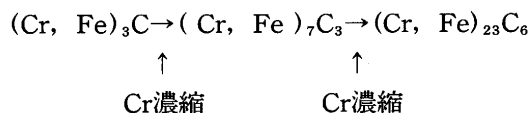
これに対して、およそ1173K以下の低温域においてNi基合金で新たに析出するクロム炭化物は $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ であるという報告が多い。Fig. 2 に一例としてNi基600合金における $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ の等温析出曲線を示す。析出初期は優先的に粒界に析出し、1073K付近で析出が最も速く温度-時間軸に対してC型曲線を呈している。時効時間を長くするとやがて粒内にも $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ の析出がみられるようになり、そのnoseも1073K付近の温度域にある。

軽水炉の支持ピンやバネ材に用いられている析出硬化型Ni基合金であるX-750合金(15%Cr-8%Fe-2.5%Ti-0.7%Al-1.0%Nb-bal.Ni)や718合金(19%Cr-0.9%Ti-0.6%Al-3%Mo-5%Nb-52.5%Ni-bal. Fe)のクロム炭化物析出挙動は基本的には600系合金とほぼ同様であるが、Al, Ti, Nb

などの合金元素が多く添加されているため、低温域では $\text{M}_{23}\text{C}_6$ (M: 金属元素でCrと共にTiやNbを多く含有する)と共に $\gamma'$ 相 $[\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})]$ や $\gamma''$ 相 $(\text{Ni}_3\text{Nb})$ , などの金属間化合物およびTi(C, N)も同時に析出する。

クロム炭化物析出に関しては炭素拡散律速、クロム拡散補給律速、炭化物生成反応律速の3つの律速機構が考えられているが、Ni基合金でおよそ873K以下の低温域では、Type304ステンレス鋼と同様クロムの補給速度が律速過程になっているものと考えられる。一方、比較的高温域で粒界析出のnose近傍のところでは炭素の拡散もクロムの拡散も十分に速いので炭化物形成反応それ自体が律速過程となり、クロム炭化物のなかで生成自由エネルギーの最も低い $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ が安定相として生成するものと考えられる。

クロム炭化物の生成相については高Cr炭素鋼ではCr/C比が増加するにつれて、



の炭化物が順次現れることが認められている<sup>14)</sup>。Cr量が15%以上含有する600合金や690合金のようなNi基合金でも高温でいったん未固溶炭化物として $\text{Cr}_7\text{C}_3$ なる準安定炭化物が生成し、およそ1073K以下の低温での恒温長時間保持によってエネルギー的により安定な $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ に変化していく可能性がある。

## 2・2 炭素量と固溶温度の関係

Ni基合金は18%Cr-9%Ni-73%Fe合金(Type304ステンレス鋼)や800合金のようなFe基合金より高温におけるC(炭素)固溶限が小さく、焼鈍熱処理時や焼鈍後の冷却過程で炭化物が生成しやすい性質を有している。Fig. 3 に各種Fe基およびNi基合金についてC固溶限を $1/T$ (Tは絶対温度)で整理した結果を示す<sup>15)</sup>。Cの固溶限の対数 $\log_{10}\text{C}(\text{mass}\%)$ と

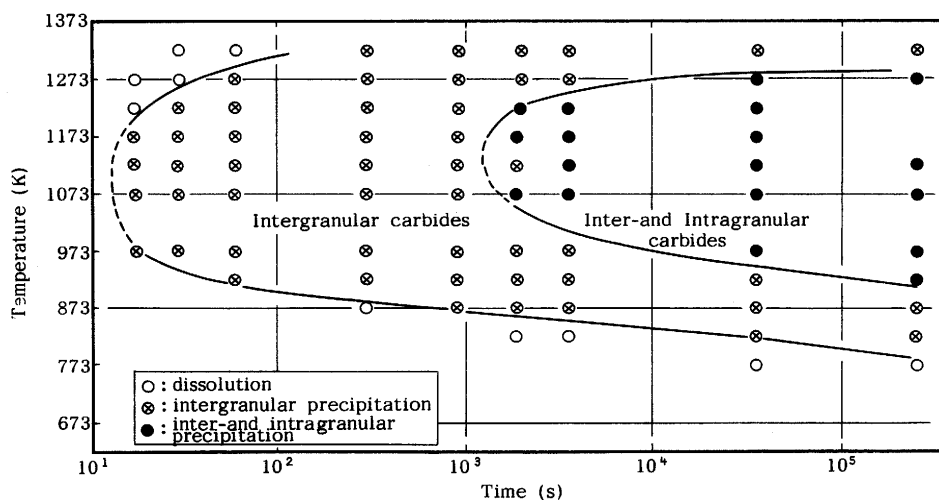


Fig. 2. Isothermal precipitation curves of  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  in nickel base alloy 600 containing 0.027%C. (Annealing temperature: 1373K)

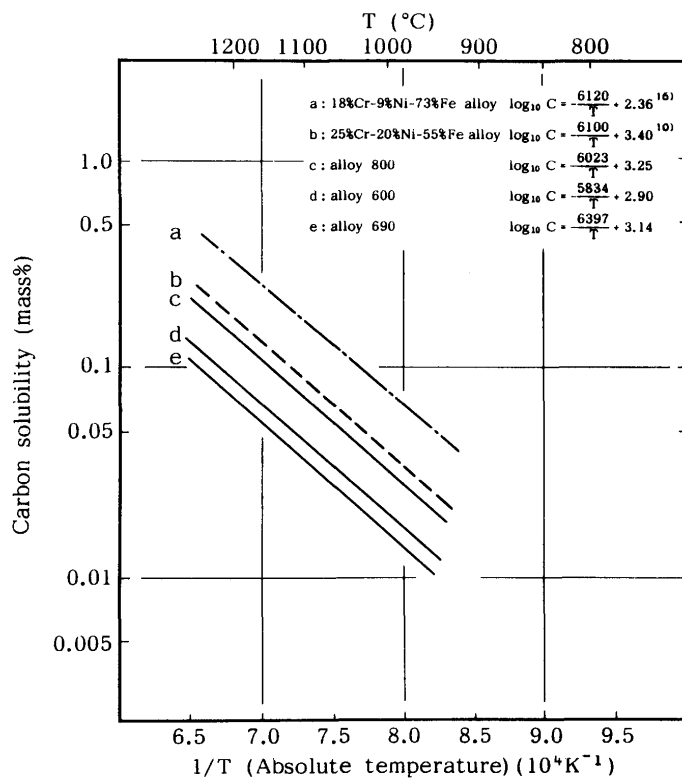


Fig. 3. Relationship between carbon solubility and reciprocal absolute temperature<sup>15)</sup>.

1/T (K) とは直線関係があり、最小自乗法でその関係を求めた結果、

$$18\%Cr-9\%Ni-73\%Fe \text{ 合金: } \log_{10} C = -\frac{6120}{T} + 2.36^{16)} \dots (1)$$

$$25\%Cr-20\%Ni-55\%Fe \text{ 合金: } \log_{10} C = -\frac{6100}{T} + 3.40^{10)} \dots (2)$$

$$800 \text{ 合金: } \log_{10} C = -\frac{6023}{T} + 3.25 \dots (3)$$

$$600 \text{ 合金: } \log_{10} C = -\frac{5834}{T} + 2.90 \dots (4)$$

$$690 \text{ 合金: } \log_{10} C = -\frac{6397}{T} + 3.14 \dots (5)$$

が成り立ち、Ni量の増加とともにC固溶限は高温側に移行している。690合金が600合金よりC固溶度が小さい理由はNiはC固溶度を小さくさせる作用があるが、CrはNiよりも更にCの固溶度を小さくさせる働きがあることによるものと考えられる。

西野、賀川<sup>10)</sup>はFe基合金(17~25%Cr-0~20%Ni-bal. Fe)における炭素の溶解度C(mass%)と絶対温度T(K)との間には

$$\log_{10} C = \frac{-\Delta H}{2.3RT} + A \dots (6)$$

なる関係が成り立つとしている。ここで $\Delta H$ は $Cr_{23}C_6$ 型炭化物の溶解熱(168±5kcal/mol)であり、Aはエントロピー項(定数)である。

彼らは(6)式中の $\Delta H$ は合金によって変わらず、エントロピー項(A)が変わるとしているが、高Ni合金における $\Delta H$ の

値は(3)~(5)式のようにFe基合金の $\Delta H$ とは測定誤差もあるが多少異なった値が出されている。

## 2・3 クロム炭化物析出の結晶方位関係

### 2・3・1 $Cr_{23}C_6$

$Cr_{23}C_6$ 炭化物の核生成位置はオーステナイト粒界、非整合双晶界、整合双晶界やオーステナイト母相中の転位、空孔である。

Ni基合金において析出する $M_{23}C_6$ (M: 金属原子でCrが主成分)炭化物の形態は、Type304ステンレス鋼において析出する $M_{23}C_6$ 炭化物<sup>17)</sup>と基本的には同一である。 $Cr_{23}C_6$ 炭化物の結晶構造は、単位格子中に金属原子92個、炭素原子24個を含むかなり複雑な面心立方晶をなしており、この単位格子は、オーステナイト母相の単位格子の3倍よりもわずかに小さい。またその{111}面はオーステナイト母相の{111}面の28個の金属原子のうち、4個がこの面より上または下にずれているにすぎず原子配列の不整合率は、わずか0.99%である。このため $Cr_{23}C_6$ 炭化物と母相の界面は{111}面で接し、たがい平行であることが、界面の自由エネルギーを最も下げることになる。したがって、Type304ステンレス鋼をはじめとするオーステナイト系ステンレス鋼において整合性の悪い大傾角粒界に優先析出する $Cr_{23}C_6$ 炭化物は多くの場合不連続に析出するが、一様に粒界をはさんだいずれか一方の母相オーステナイト( $\gamma$ )と{111}面を界面として、

$$\{111\}_{Cr_{23}C_6} // \{111\}_{\gamma} \langle 110 \rangle_{Cr_{23}C_6} // \langle 110 \rangle_{\gamma} \dots (7)$$

なる平行な方位関係にあり、その成長についても $Cr_{23}C_6$ と母相オーステナイトとの間に平行な方位関係にあることがすでに明らかにされている<sup>18)</sup>。

Ni基合金における $Cr_{23}C_6$ 炭化物の粒界への析出も、上述のオーステナイトステンレス鋼と同じような結晶方位関係を有している。すなわち、Fig. 4にNi基600合金における半連続状に粒界析出した $Cr_{23}C_6$ 炭化物の薄膜透過電顕像の一例を示すように、粒界析出した $Cr_{23}C_6$ は粒界をはさんだ2つの結晶粒 $\gamma_1$ 、 $\gamma_2$ のうち $\gamma_2$ との間に

$$\{111\}_{Cr_{23}C_6} // \{111\}_{\gamma_2} \dots (8)$$

なる平行な結晶方位関係があることがわかる。

非整合な双晶界に沿って析出する $Cr_{23}C_6$ 炭化物も大傾角粒界への析出と同じように、双晶境界をはさんでどちらか一方のマトリックスと同方位関係をもって析出する。

Ni基合金において粒内に析出する $Cr_{23}C_6$ 炭化物の結晶方位関係についても、オーステナイトステンレス鋼の場合<sup>18)</sup>と基本的には同じように $Cr_{23}C_6$ 炭化物とマトリックスの界面は{111}面をとることが多い。これは{111}面をとるとき界面の自由エネルギーが最も下がるためであろうと推察される。

近年、米沢<sup>19)</sup>らは熱処理条件を種々変化したX-750合金の粒界に半連続状に析出した $Cr_{23}C_6$ の母相との整合状態について詳細に調査した。その結果、粒界に析出した $Cr_{23}C_6$ が一

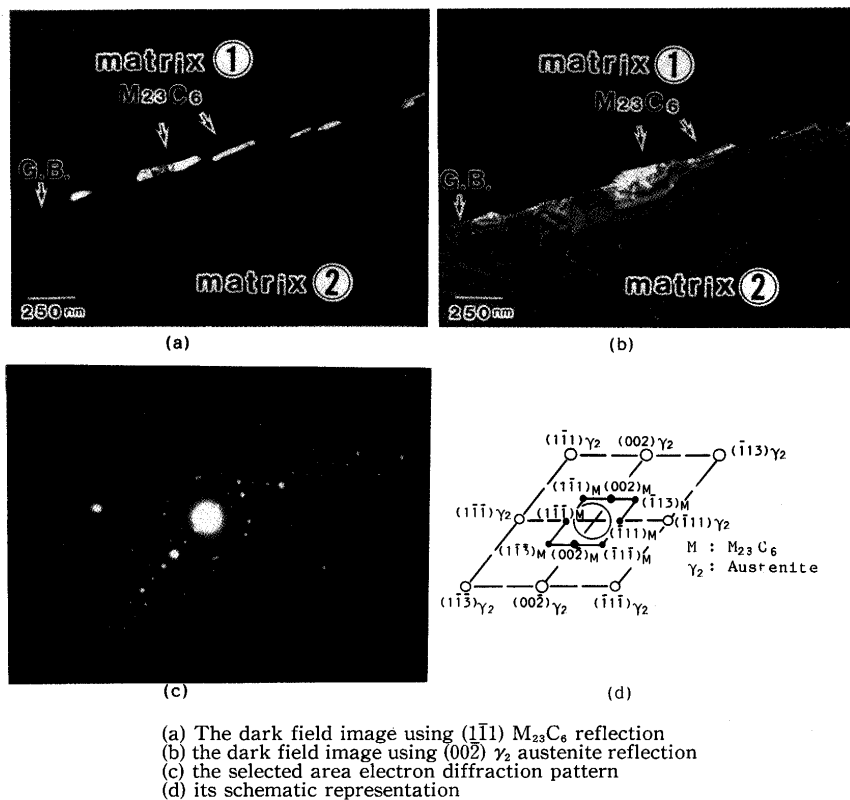


Fig. 4. Transmission electron micrographs of  $M_{23}C_6$  precipitates along the grain boundary of alloy 600 aged at 973K.

方の母相にのみ整合しているケースと粒界に析出した $Cr_{23}C_6$ が隣り合う両方の母相に交互に整合しているケースの2つのケースがあり、通常前者( $Cr_{23}C_6$ が粒界をはさんだ一方の母相にのみ整合)のケースが多い。後者の粒界に析出した $Cr_{23}C_6$ が母相と交互に整合するケースとしては焼鈍温度が十分高く時効処理温度が低い熱処理条件の場合であるとしている。その理由として彼らは $M_{23}C_6$ の格子定数はMの中身、すなわちCrやFe、Mnなどの含有成分比により異なることから、 $Cr_{23}C_6$ の格子定数が母相 $\gamma$ の格子定数の整合倍となり母相と整合するには、十分高い溶体化処理温度、適正な時効処理温度が必要とするためであろうと考えている。

### 2・3・2 $Cr_7C_3$

$M_7C_3$ 型炭化物には $Cr_7C_3$ 、 $Mn_7C_3$ 、 $Fe_7C_3$ の3種類が存在

する。 $Cr_7C_3$ および $Mn_7C_3$ は安定な炭化物として比較的早くからその存在が知られている。

これら $M_7C_3$ 型炭化物は正斜方晶(Orthorhombic)の結晶構造をなしており、母相の立方晶をなしたオーステナイト相と整合関係を保って析出しにくい、多くの場合非整合析出となるように考えられる。Ni基600合金の母相中に生成した $Cr_7C_3$ 炭化物の抽出レプリカ電子顕微鏡像の一例をFig. 5に示す。この図の電子像回折パターンからわかるように多くの場合一定方向にストリーク模様が観察されることから炭化物中に積層欠陥が多く内在している。

### 2・4 クロム炭化物析出と鋭敏化

Fig. 2に示したようなクロム炭化物が析出すると、析出したクロム炭化物の近傍にCr濃度の低下をとまうためステ

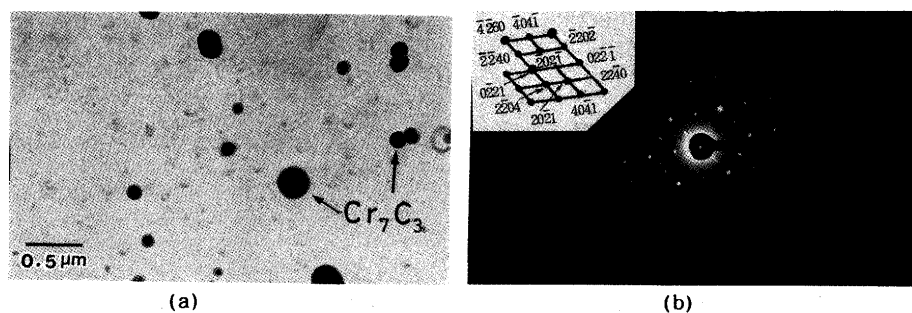


Fig. 5. Electron micrographs of  $Cr_7C_3$  precipitated in nickel base alloy 600 containing 0.027%C heat-treated at 1223K for 1.8ks and then water-quenched.

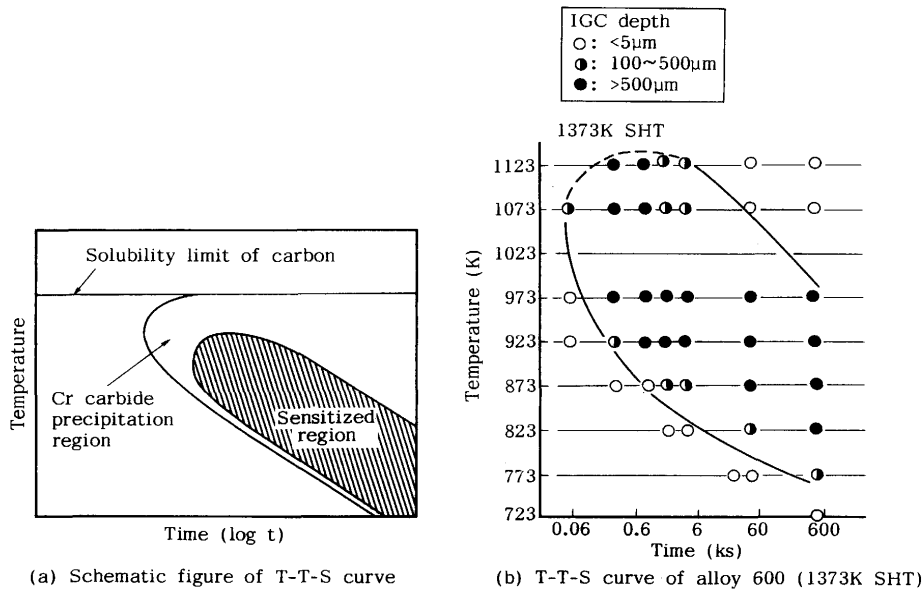


Fig. 6. Schematic figure of T-T-S curve and T-T-S curve of alloy 600 containing 0.027%C at 1373K SHT obtained by the intergranular corrosion test in the boiling 40% $\text{HNO}_3$  solution for 86.4ks.

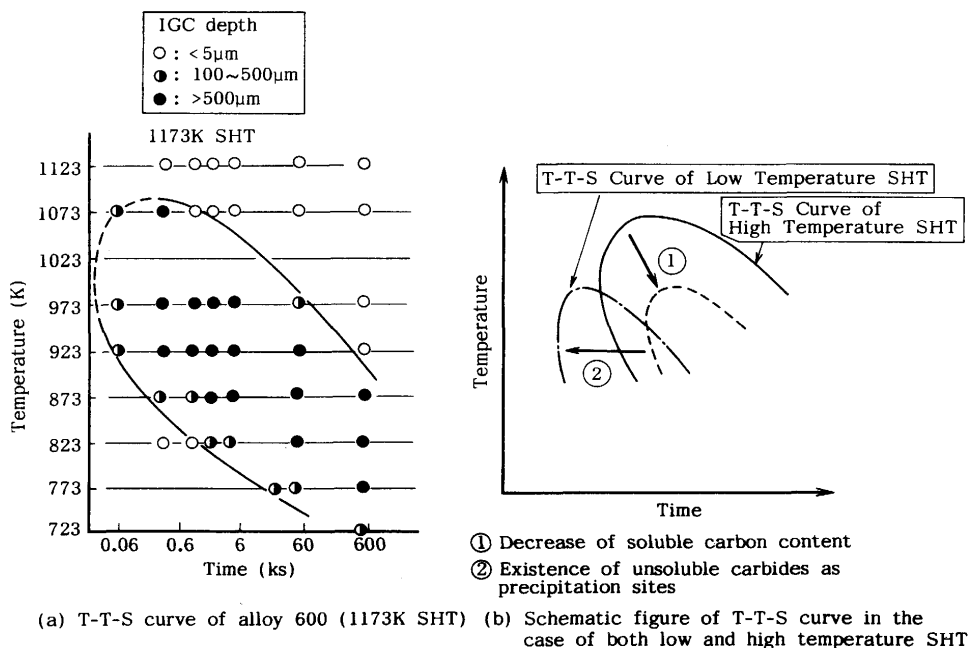


Fig. 7. T-T-S curve of alloy 600 containing 0.027%C at 1173K SHT and schematic figure of T-T-S curve in the case of both low and high temperature SHT obtained by the intergranular corrosion test in the boiling 40% $\text{HNO}_3$  solution for 86.4ks.

ステンレス鋼と同様、耐食性が劣化するいわゆる鋭敏化現象を生ずる。

Ni基600合金の粒界腐食試験によるT-T-S(温度-時間-鋭敏化)曲線の例をFig. 6に示す。焼鈍温度は1373Kである。鋭敏化領域は右下りのC型曲線を呈する。この曲線の長時間側では粒界からのCr原子の拡散によりクロム欠乏層が埋められ耐食性が良好となるいわゆる回復現象がみられる。Ni基合金はFig. 3に示したようにType304のようなFe基のオーステナイトステンレス鋼に比べて高温におけるC固溶度が小さいためクロム炭化物の析出が速く、したがって鋭敏化が

速く回復も速い特徴を有している。

なお、Ni基合金においてクロム炭化物の一部が未固溶炭化物として残存する低温焼鈍の場合Fig. 7(a)に示すように高温焼鈍の完全固溶組織の場合に比べてT-T-S曲線は低温短時間側に位置する。この理由はFig. 7(b)に模式的に示すように、粒界、粒内に新たなクロム炭化物析出の核となる $\text{Cr}_7\text{C}_3$ 主体の炭化物がすでに存在すること、完全固溶組織に比べて固溶C量が減少していることの2つの理由によるためであろうと考えられる。未固溶炭化物 $\text{Cr}_7\text{C}_3$ を核として析出する新たなクロム炭化物は $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ と $\text{Cr}_7\text{C}_3$ の2種類あるが、

$\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ の方が圧倒的に多い。

### 3. クロム炭化物析出による耐IGSCC性向上機構

Fig. 8にNi基600合金の耐アルカリIGSCC性およびIGC(粒界腐食)性に及ぼす熱処理条件の影響について示す。前者は高温高濃度NaOH水溶液中における耐アルカリIGSCC性であり、後者は600合金のクロム欠乏層を検出する試験液として知られている沸騰40%硝酸水溶液中における耐粒界腐食性である。また、図中には抽出レプリカ電顕観察によるクロム炭化物(主として $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ )の粒界析出状況も合わせて示した。

この図から973Kでおよそ300s以上加熱すると粒界クロム炭化物が半連続状に析出し始め40%硝酸による粒界腐食速度が増大してクロム欠乏層が顕著に生成していることがわかる。しかし、高温NaOH水溶液中では逆にIGSCCが生じなくなっており、クロム炭化物の粒界析出によって耐アルカリIGSCC性が著しく向上していることがわかる。また、973K近傍でクロム欠乏層が十分回復するような恒温長時間熱処理によって高温純水中の耐IGSCC性が飛躍的に向上することが明らかにされている<sup>3)-6)</sup>。

このようなクロム炭化物の粒界析出に起因するNi基合金の耐IGSCC性向上のこれまでに提案されている寄与要因としては主として化学的要因と力学的要因に大別される。化

学的寄与要因には、1)クロム炭化物自身の難溶性によるIGSCC進展抑制作用、2)クロム炭化物による粒界偏析元素の取り込みによる粒界清浄化作用、3)クロム炭化物近傍におけるクロム欠乏層(Ni, Fe富化層)形成による耐食作用、4)クロム炭化物/Ni基合金接触による電気化学的防食作用、5)クロム炭化物溶解による $\text{CrO}_2^-$ イオンによる防食皮膜の形成作用などが提案されている。一方、力学的寄与要因として、1)半連続状炭化物析出による歪集中の分散化や、2)粒界交互整合析出による粒界強化が提案されている。これら寄与要因をFig. 9に模式図でまとめて示す。

#### 3・1 化学的寄与要因

##### 3・1・1 クロム炭化物自身の難溶性によるIGSCC進展抑制作用

粒界に析出したクロム炭化物自身が腐食しがたく、IGSCC進展の障害となって働くというものである。フェライト+オーステナイト2相混合組織である2相ステンレス鋼のSCC抵抗性が高い理由としては、数十～数百ミクロンの大きさで島状に分散分布している異相(フェライト相中にオーステナイト相が点在しているような組織ではオーステナイト相)によるkeying効果<sup>35)</sup>が知られているが、粒界に析出するクロム炭化物の多くは、サブミクロンサイズであり、このような微細なクロム炭化物が2相ステンレス鋼の場合と同様なkeying効果を発揮するか否か疑問視される。

とくに、高温アルカリ(NaOH)水溶液中ではFig.10<sup>31)</sup>に示すようにアルカリIGSCCの発生する電位域 $[-1.1 \sim -1.3\text{V}]$

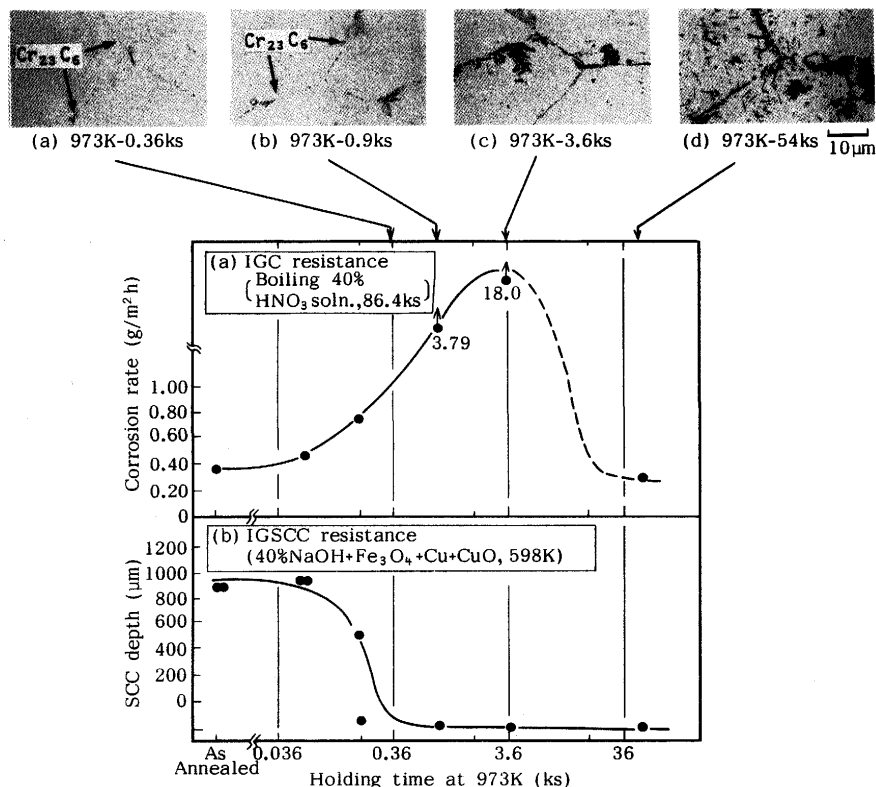


Fig. 8. Effect of heat treatment on both IGC and caustic IGSCC resistance of alloy 600<sup>31)</sup>.

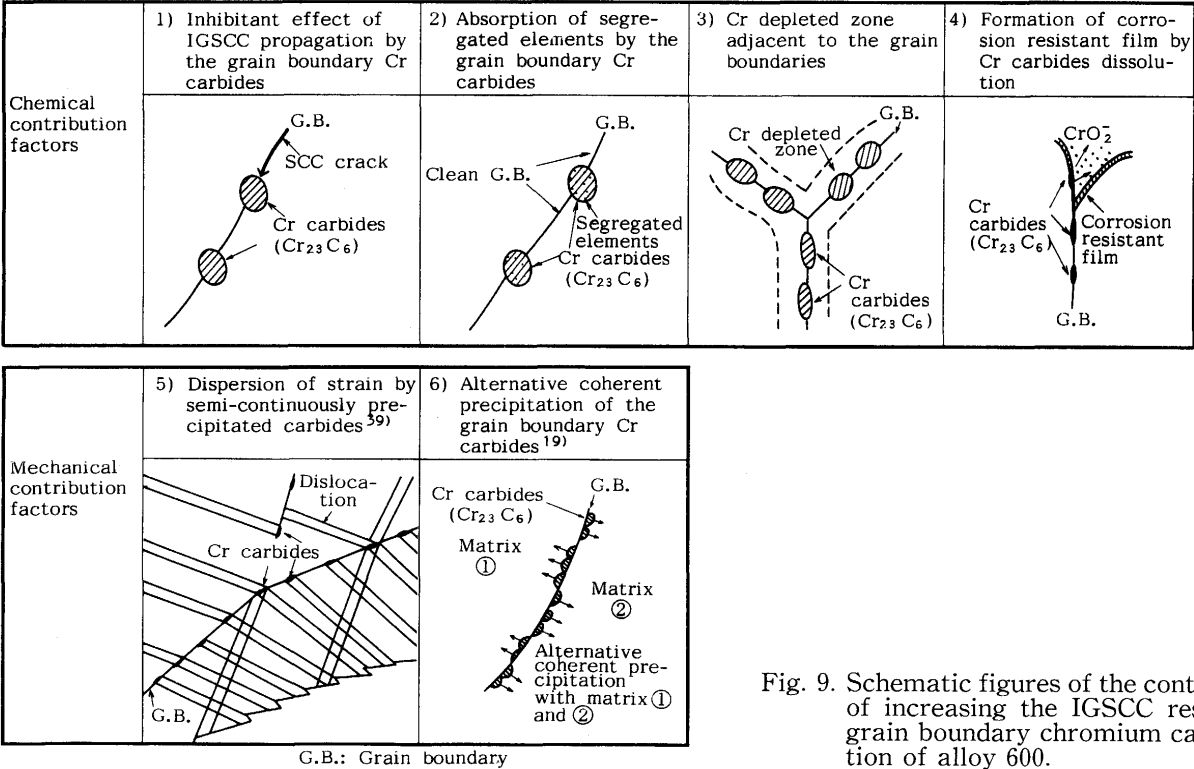


Fig. 9. Schematic figures of the contribution factors of increasing the IGSCC resistance by the grain boundary chromium carbide precipitation of alloy 600.

vs SHE]<sup>36)</sup>で $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ の電流密度はNi基600合金より高いこと、また $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ の全面腐食速度は600合金や純Niとほぼ同程度である<sup>31)</sup>ことから粒界 $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ 炭化物の存在によるIGSCC進行抑制効果は期待できないように考えられる。

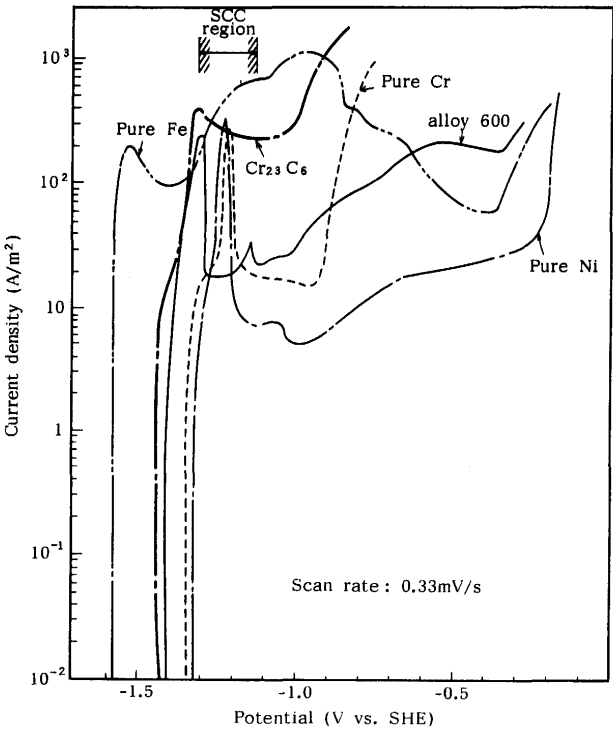


Fig. 10. Anodic polarization curves of  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ , alloy 600 and several pure metals in deaerated 40% NaOH solution at 598K<sup>31)</sup>.

3・1・2 クロム炭化物による粒界偏析元素の取り込み作用  
不動態化を阻害し腐食の活性点になるとされる粒界に偏析した微量元素(例えばPやB, Cなど)をクロム炭化物が生成する段階で取り込むことによって、偏析の少ない清浄な粒界になり、耐IGSCC性が向上するという説である。

Pの粒界偏析による有害性はすでに非鋭敏化ステンレス鋼において粒界腐食や高温水中のIGSCCに悪影響を与えることが明らかにされている<sup>20)21)</sup>。Ni基600合金においてもGuttmanら<sup>22)</sup>が、オージェ分析によりPの粒界偏析を確認しており、 $\text{Cr}^{6+}$ イオン添加65% $\text{HNO}_3$ 水溶液のような過不動態の電位に相当する高電位腐食環境において粒界腐食へのPの悪影響が認められている<sup>23)</sup>。

Fig.11にType304ステンレス鋼およびNi基600合金のオージェ分析によるPの粒界偏析測定データを平衡偏析モデルに基づく理論曲線と合せて示す。P偏析は固溶限に達する温度(973K)まで温度低下と共に急激に増加し、973K付近でその濃度はおよそ20mass%にも達している。

このようなPの偏析した合金でも低温熱処理して粒界にクロム炭化物を析出させると耐IGSCC性が飛躍的に向上する。すなわち、Airey<sup>23)</sup>によるとNi基600合金を873~973Kで3.6 ks以上加熱すればFig.12に示すように主としてPを含んだクロム炭化物が粒界に半連続状に析出し、このような組織がIGSCC(とくにアルカリIGSCC)に対する抵抗性が大きいと主張している<sup>28)</sup>。

高温アルカリ水溶液中の600合金のIGSCCについて、低温熱処理によりPの偏析が増大する筈にもかかわらず割れ抵抗性が向上する実験事実から、Airey<sup>23)</sup>やAust<sup>29)</sup>の主張するよ

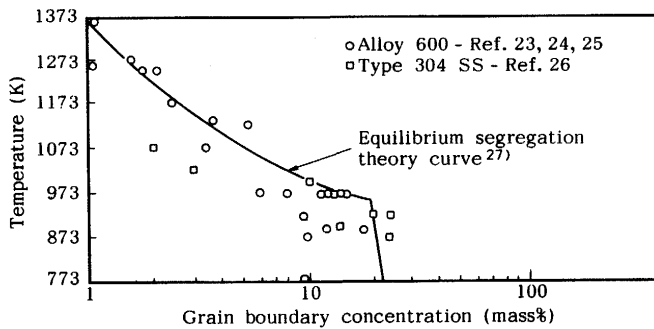


Fig. 11. Comparison of grain boundary phosphorous segregation data by Auger analysis with the equilibrium segregation theory curve.

うに低温熱処理により、Pの偏析量が減少するのではなく、クロム炭化物の中に包含されると考えた方が合理的であろうと思われる。この場合(CrP)<sub>23</sub>C<sub>6</sub>の存在が確認されている事実<sup>30)</sup>から粒界に偏析したPが半連続状に粒界に析出したクロム炭化物の中へ(CrP)<sub>23</sub>C<sub>6</sub>として取り込まれるものと推察される。

次にボロン(B)について述べる。Bは合金中の溶解度が小さく粒界に偏析しやすい。Ni基合金の粒界にBが偏析すると高温アルカリ水溶液中における耐IGSCC性や耐IGA(粒界損傷)性を劣化させる働きがある。そして低温熱処理(973K~54 ks)を施すことによりボロンの悪影響は消失する。

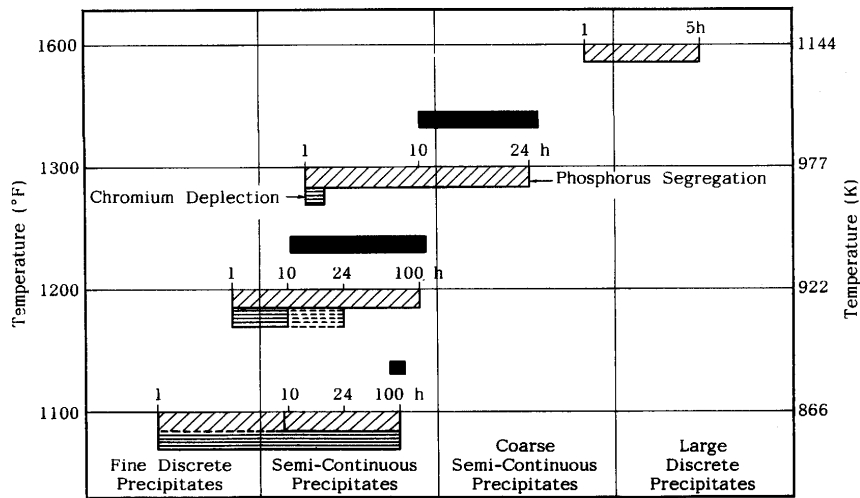


Fig. 12. Summary of grain boundary microstructure in thermally-treated alloy 600<sup>23)</sup>. (Dotted lines represent minor grain boundary segregation or chromium depletion. Solid bars) correspond to maximum improvement in caustic SCC resistance.

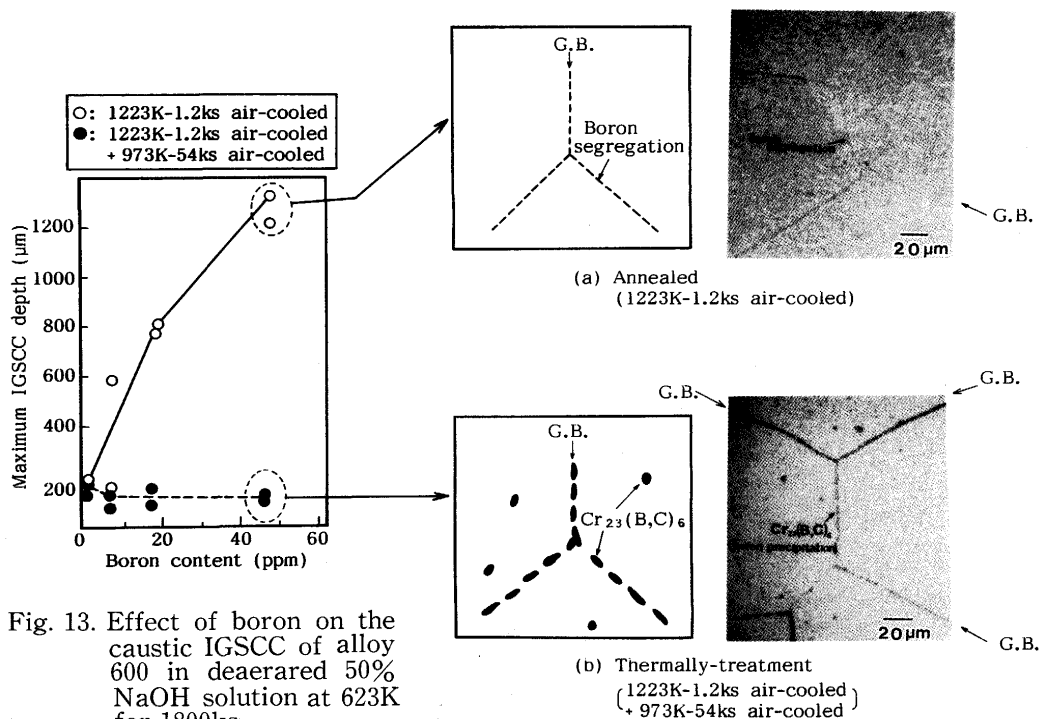


Fig. 13. Effect of boron on the caustic IGSCC of alloy 600 in deaerated 50% NaOH solution at 623K for 1800ks.

Fig. 14. Fission-track-etching images of alloy 600 containing 47ppmB<sup>31)</sup>.

Fig.13にNi基600合金焼鈍材および低温熱処理材のアルカリIGSCCに及ぼすBの影響を示す<sup>31)</sup>。Fig.14(a)は47ppmBを含有するNi基600合金焼鈍材のフィッシュン・トラック・エッチング像であるが、粒界に連続的にボロンの偏析が存在していることを示している。一方、973-54ksの低温熱処理を施した600合金ではFig.14(b)に示すようにBはクロム炭化物の析出サイトと思われるところに点々と凝集して存在している。B無添加の600合金において粒界に析出するクロム炭化物は電子線回折パターン解析から $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  (M: 金属元素でCrが主成分)であり、一方微量B添加600合金の回折パターンから測定した格子定数の値はボロンを含まない場合の値とほとんど違わないため、C原子の一部がB原子と置き代った $\text{M}_{23}(\text{C}, \text{B})_6$ の炭硼化合物として存在しているものと推定される。

炭素(C)については、低温熱処理で析出する炭化物( $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ )を構成する元素そのものであることから焼鈍状態においてC原子が偏析状態で粒界に存在しておれば容易に $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ 中に取り込まれるものと思われる。ただし、IGSCCに及ぼすC粒界偏析の影響のうち、炭素鋼や低合金鋼の硝酸塩やアルカリ(NaOH)水溶液中における耐IGSCC性への有害性についてはすでに報告されている<sup>32)33)</sup>が、Ni基合金の耐IGSCC性に及ぼす影響については現在のところほとんど明らかにされていない。

P, B, C以外の元素としてS, Ti, NiなどもNi基合金の粒界に偏析していることが確かめられている<sup>34)</sup>が、IGSCCへの影響やクロム炭化物への取り込み挙動については不明なままである。

### 3・1・3 クロム炭化物近傍におけるクロム欠乏層(Ni, Fe富化層)形成による耐食作用

ステンレス鋼では粒界にクロム炭化物が生成した際、その周辺に連続的に生じたクロム欠乏層の存在により活性経路型のIGSCCが生じるという説<sup>37)</sup>がよく知られており、Ni基合金においてもクロム酸化物( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )皮膜で耐食性が維持されるような中性から酸性側環境においては、粒界に沿って連続的に存在するクロム欠乏層の存在がIGSCCの発生原因となる。

ところが、Niはアルカリ水溶液中で耐SCC性に有効な元素であることからクロム欠乏によってNi濃度が相対的に富化した層が粒界に沿って形成され、これがアルカリ環境でIGSCC抵抗性を高めるという考え方ができる。

しかしながら、実験データではクロム欠乏模擬組成の腐食速度は600合金よりもやや大きいこと<sup>31)</sup>、また著者がすでに報告したように、急速ひずみ電極試験で75%Ni-0~15%Cr-bal.Fe合金における表面皮膜の修復速度に及ぼすCr量の影響が0~15%の範囲で極めて小さい事実<sup>38)</sup>がある。

したがって、これらを合すると粒界近傍におけるクロム欠乏層の存在は耐アルカリIGSCC性向上への寄与は小さいものと判断される。

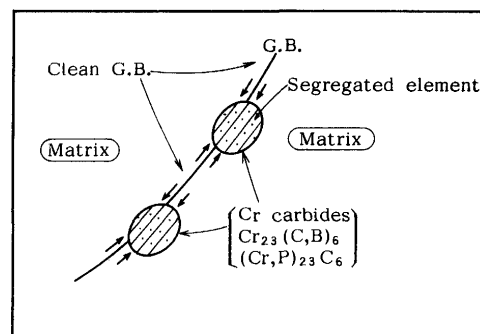


Fig. 15. Cleansing of the grain boundaries by the absorption of grain boundary segregated elements by the chromium carbides.

### 3・1・4 クロム炭化物溶解により放出された $\text{CrO}_2^-$ イオンによる耐食皮膜の形成作用

クロム炭化物の溶解によって生じた $\text{CrO}_2^-$ イオンが割れ先端部近傍の合金表面に耐食クロム酸化物皮膜を形成し、Cr含有量を高めたのと同様な効果としてSCC進行を抑制するといった考え方である。

この考え方を直接証明づけることは極めて困難であるが、間接的な傍証の実験データ<sup>31)</sup>から寄与の程度は別としてNi基合金の耐IGSCC性向上に寄与しうるものと思われる。

以上の実験事実より、クロム炭化物析出による耐IGSCC性向上の化学的寄与要因としてはFig.15に示すようなクロム炭化物によるC, B, Pなどの粒界偏析元素の取り込みによる粒界清浄化作用が最も大きいように判断される。

## 3・2 力学的寄与要因

### 3・2・1 半連続状炭化物析出による歪集中の分散化

Bruemmerら<sup>39)</sup>は高温度変形ステージをつけた高压電子顕微鏡を用いて、粒界炭化物析出の少ない600合金焼鈍材と粒界炭化物が半連続状に析出した600合金低温熱処理材のミク

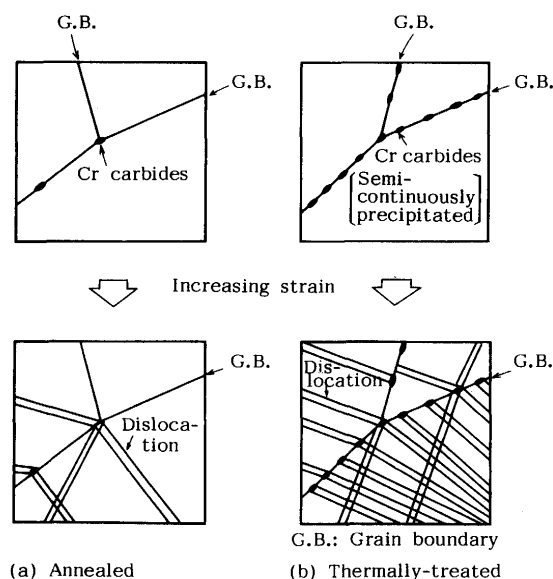


Fig. 16. Schematic illustrating micro deformation development of both annealed and thermally-treated alloy 600<sup>39)</sup>.

ロな変形挙動を直接その場観察を行った。その結果, Fig.16に模式的に示すように一定歪量条件下で炭化物析出の少ない焼鈍材では粒界に転位の堆積により高い応力(歪)の集中を生ずるのに対して, 粒界に炭化物が半連続状に分布している低温熱処理材では個々の炭化物位置で転位の堆積が生じミクロな歪量を受け持つ結果, 歪が分散化される。このようなミクロ変形特性のちがいは直接粒界割れ先端の応力分布に影響を与え, それによって割れ先端における歪速度や皮膜破壊速度, 金属溶解速度などに影響を与えるものである。このような理由から炭化物が半連続状に粒界に析出した合金では割れ先端部の粒界での応力(歪)集中が軽減される結果, SCCの進行が鈍化されるものとして炭化物の役割を解釈している。

### 3・2・2 粒界交互整合析出による粒界強化

米沢ら<sup>19)</sup>がX-750合金の耐SCC性と粒界Cr炭化物の析出形態との関係を検討したところ両者の間には極めて良い相関があり, 耐SCC性の優れたX-750合金では半連続状に粒界に析出した $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ が隣り合う結晶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有することを明らかにしている。

すなわち, 熱処理条件を種々変化させたX-750合金の耐SCC性と粒界に半連続状に析出した $\text{M}_{23}\text{C}_6$ 炭化物の母相との整合状態との関係を透過電顕による電子線回折像により詳細に観察した結果, 粒界に析出した $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ が一方の母相にのみ整合しているケースと粒界に析出した $\text{M}_{23}\text{C}_6$ が隣り合う両方の母相に交互に整合しているケースの2つのケースがあり, 後者の組織を有する合金の方が前者の組織を有する合金よりも耐IGSCC性が著しくすぐれることを見出している。

最近耐IGSCC性のすぐれたNi基690合金(30%Cr-60%Ni-9%Fe)特殊熱処理材でも焼鈍温度が高い場合にX-750合金と同じような $\text{Cr}_{23}\text{O}_6$ 炭化物の粒界交互整合析出現象が生じていることが報告されている<sup>40)</sup>。

以上, Ni基合金における粒界クロム炭化物の役割について最近までの研究成果を紹介したが, その関与機構については直接的検証が少なく, 化学的寄与要因および力学的寄与要因のなかでいずれの要因が最も寄与しているのか未だ十分解明されておらず, 今後の研究に期待するところが大きいように考えられる。

## 文 献

- 1) S. Floreen and J. L. Nelson: Metall. Trans., **14A**(1983), p.133
- 2) I. L. W. Wilson and T. R. Mager: Corrosion, **42**(1986), p.352
- 3) A. R. McIlree and H. T. Michels: Corrosion, **33**(1977), p.60
- 4) R. S. Pathania and J. A. Chitty: Corrosion, **34**(1978), p.369
- 5) Ph. Berge and J. R. Donati: Nuclear Tech., **55**(1981), p.88
- 6) M. Kowaka, H. Nagano, T. Kudo, Y. Okada, M. Yagi, O. Takaba, T. Yonezawa and K. Arioka: Nuclear Tech., **55**, (1981), p.394
- 7) R. G. Ballinger: "Huntington Alloy Product Division Technical Service", March, (1971)
- 8) C. S. Tedmon and D. A. Vermilyea: Corrosion, **27**(1971), p.376
- 9) 小若正倫, 長野博夫, 工藤越夫, 山中和夫, 岡田康孝, 南孝男: 防食技術, **30**(1981), p.692
- 10) 西野知良, 賀川直彦: 鉄と鋼, **58**(1972), p.107
- 11) S. M. Box and F. G. Wilson: JISI, **210**(1972), p.178
- 12) Ph. Berge, J. R. Donati, D. Guttman, P. Spiteri and L. Valibus: Memoires Scientifiques Revue Metallurgie, (1975), p.837
- 13) J. M. Leitnaker and J. Bentley: Met. Trans., **8A**, (1977), p.1605
- 14) A. K. Seal and R. W. K. Honeycombe: JISI, **188**(1958), p.9
- 15) 長野博夫, 山中和夫, 岡田康孝, 南孝男, 井上守, 米沢利夫, 鬼村吉郎, 笹栗信也, 日下部隆也: 鉄と鋼, **71**(1985), S678
- 16) H. Tuma, P. Grobner and K. Lobl: Arch. Eisenhutten., **40**(1969), p.727
- 17) A. B. Kinzel: J. Metals, **4** (1952), p.469
- 18) M. H. Lewis and B. Hattersley: Acta Met., **13**(1965), p.1159
- 19) 米沢利夫, 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), p.238
- 20) J. S. Armijo: Corrosion, **24**(1968), p.24
- 21) 阿部征三郎, 小島政雄, 細井祐三: 第24回腐食防食討論会予稿集, (1977), p.9
- 22) M. Guttman, Ph. Dumoulin, N. Tan-Tai and P. Fontaine: Corrosion, **37**(1981), p.416
- 23) G. P. Airey: Metallography, **13**(1980), p.21
- 24) M. Guttman, Ph. Dumoulin, N. Tan-Tai and P. Fontaine: Corrosion, **37**(1981), p.416
- 25) E. L. Hall and C. L. Briant: Metall. Trans., **16A**(1985), p.1225
- 26) E. D. Hondros and M. P. Seah: Metall. Trans., **8A**(1977), p.1363
- 27) S. M. Bruemmer and C. H. Henager: Environ. Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, NACE, (1983), p.293
- 28) N. Pessall, G. P. Airey and B. P. Linginfelter: Corrosion, **35**(1979), p.100
- 29) K. T. Aust: Trans. Met. Soc., AIME, **245**(1969), p.2117
- 30) B. R. Banerjee, E. J. Dulis and J. J. Hauser: Trans. ASM, **61**(1968), p.103
- 31) 山中和夫: 材料と環境, **41**(1992), p.462
- 32) H. H. Uhlig and J. Sava: Trans. ASM, **56**(1963), p.361
- 33) R. N. Parkins: Corrosions Sci., **20**(1980), p.147
- 34) H. Chaung, J. B. Lumsden and R. W. Staehle: Corrosion, '78, NACE No.196, (1978)
- 35) J. W. Flowers, F. H. Beck and M. G. Fontana: Corrosion, **19**(1963), p.186
- 36) H. Nagano, T. Tokimasa, K. Yamanaka and H. Miyuki: EPRI Workshop on Remedial Actions for Secondary Side Intergranular Corrosion, Baltimore, USA, (1985), p.J-1
- 37) R. W. Staehle: Proc. of the Conf. Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking, (1967), p.1
- 38) 山中和夫: 日本金属学会誌, **52**(1988), p.50
- 39) S. M. Bruemmer, L. A. Charlot and C. H. Henager: Corrosion, '87, NACE No.88, (1987)
- 40) T. Yonezawa, N. Sasaguri and K. Onimura: 1988 JAIF Int. Conf. on Water Chemistry in Nuclear Power Plants, Tokyo, Vol.1, (1988), p.490