

極低酸素ポテンシャルの気相中における Ni-Cr 合金の応力下酸化挙動

Oxidation behavior under stress of Ni-Cr alloys in gas phase under extremely-low oxygen potential

東北大学 大学院工学研究科 阿部 博志 Hiroshi ABE Member
東北大学 大学院工学研究科 渡辺 豊 Yutaka WATANABE Member

Oxidation behavior and cracking susceptibility of the Ni-Cr alloys (Ni-14Cr, Ni-22Cr and Ni-30Cr) under extremely-low oxygen partial pressure have been investigated by experiments used as plate specimen and Reverse U-Bend (RUB) specimen for 750 hours at 400 °C in two kinds of gas system (inert gas and dry steam) under various oxygen potential (Ni stable, Ni/NiO equilibrium and NiO stable).

The Ni-Cr alloys cracked along grain boundary both in inert gas system (with trace O₂, without H₂O) and in hydrogenated steam. The cracking susceptibility was confirmed in near Ni/NiO equilibrium in hydrogenated steam as contrasted with higher oxygen potential in inert gas system. This result shows that potential range for the cracking susceptibility seemed to be different between the two kinds of gas system. Cracking severity was highest for Ni-14Cr and lowest for Ni-30Cr both in inert gas and steam. But even Ni-30Cr was not immune to IG cracking in steam near Ni/NiO equilibrium.

Keywords: Ni-Cr alloy, grain boundary, oxygen partial pressure, superheated steam, oxidation

1. 緒言

軽水炉構造材料の応力腐食割れ(SCC)は、軽水炉の構造健全性を確保する上で重要な経年劣化現象の一つであるが、材料因子、環境因子、力学因子の連成した複雑な現象であることから、メカニズムには不明な点も多い。最近の高分解能透過型電子顕微鏡を用いた SCC き裂先端のナノスケール分析などに依れば、BWR 環境中での低炭素ステンレス鋼から PWR 1 次系での Ni 基合金まで、広い環境と材料の組み合わせにおいて、き裂先端前方での特定合金成分の選択酸化を伴う内方酸化が共通した特徴として観察されてきており、固相酸化の主導的関与が示唆されてきている[1]。また、高温水および過熱水蒸気環境中における 600 合金の SCC 試験結果によると、どちらの環境においても同様の粒界型応力腐食割れ(IGSCC)挙動を示すことが報告されており[2]、過熱水蒸気は高温水中 SCC 評価のための試験環境として広く受け入れられている[3]。

本研究は、Ni 基合金の SCC を対象とし、SCC 感受性発現条件を皮膜特性と粒界内方酸化の観点から理解

する上での基礎的知見を得ることを目的とした。具体的には、Ni-Cr 二元系合金について 2 種類の気相系(不活性ガス系および過熱水蒸気系)において酸素ポテンシャル、Cr 含有量を変数とした応力下酸化試験を行い、酸化挙動ならびに割れ感受性を評価した。

2. 試験方法

2.1 供試材および試験片

供試材には軽水炉構造材として用いられる Alloy600(Ni-14Cr-8Fe)、Alloy690(Ni-30Cr-8Fe)を代表とする Ni 基合金の Cr 含有量をカバーするよう、Cr 含有量の異なる 3 種類の Ni-Cr 合金 (Ni-14Cr、Ni-22Cr、Ni-30Cr) を溶製した。それぞれの化学組成を Table 1 に示す。これらはいずれも、1230°C/10 時間の均質化熱処理と熱間圧延の後に 1180°C/30 分の容体化処理が施されている。これらから、2 軸応力を付与でき応力弛緩が少ない逆 U 曲げ(RUB)試験片を作製し、気相中における酸化試験に供した。

Table 1 Chemical composition of Ni-Cr Alloy (wt%)

	Ni	Cr	Fe	Mn	Mg	Si	P	S	O
Ni-14Cr	Bal.	13.89	0.014	0.049	0.008	<0.001	0.002	<0.001	0.006
Ni-22Cr	Bal.	21.87	0.019	0.046	0.003	0.007	0.001	<0.001	0.004
Ni-30Cr	Bal.	29.67	0.029	0.044	0.002	0.012	<0.001	<0.001	0.003

2.2 応力下酸化試験

試験環境は、酸素ポテンシャルならびに水素（プロトン）の有無を実験変数とするため、不活性ガス系（高純度 Ar (He)ガス+微量酸素圧制御）および過熱水蒸気系（水素/水蒸気比制御）の2種類の気相系を採用し、試験温度は 400°C、試験時間は 750 時間とした。設定する酸化力は、主要合金成分 (Cr, Ni) / 酸化物の解離圧を参考にしながら選択した。しかし実際の試験環境が、想定した条件とは違った酸素ポテンシャルである可能性も否定できない。そこで本研究では反応容器内に純金属(Ni, Fe, Cu, Co)を設置し、それぞれの酸化の有無ならびに酸化物種から実際の酸素ポテンシャルの範囲をモニターした。

3. 結果ならびに考察

3.1 試験環境の検証

不活性ガス系および過熱水蒸気系における計4回の試験について、目標とした試験条件および純金属の酸化物の解離圧に実際の酸素ポテンシャル範囲を加筆して Fig. 1 に示す。これから、全ての試験で実際の酸素ポテンシャルが目標値に比べ低い方向にシフトしていたが、不活性ガス系では Ni 安定域および NiO 安定域、過熱水蒸気系では Ni/NiO 解離圧近傍および NiO 安定域における酸化試験が実現できたと判断された。

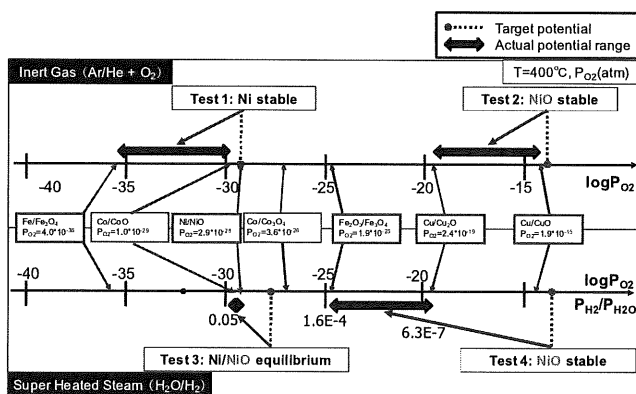


Fig. 1 Validation result of the actual oxygen potential

3.2 酸化挙動ならびに割れ感受性

不活性ガス系・NiO 安定領域における試験片の表面および断面方向からの様相を Fig. 2 に示す。Ni-14Cr において長さ数 mm に及ぶ粒界を経路としたき裂が複数認められ、高い割れ感受性を示した。Ni-22Cr および Ni-30Cr においても長さ数十μm の割れが確認されたが、

極めて限定的であり、Ni-14Cr との間には割れ感受性に大きな違いがあるものと判断された。一方 Ni 安定領域 (Fig. 3) では、全ての試験片で割れは認められなかったが、Ni-22Cr において皮膜の損傷が顕著であり、Cr 含有量の違いにより形成された酸化物の構造ならびに保護性が異なることが示唆された。

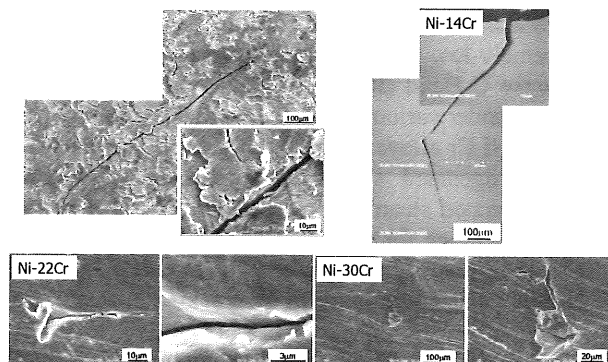


Fig. 2 NiO stable-Inert Gas: Appearance and cross-sectional view of RUB specimen

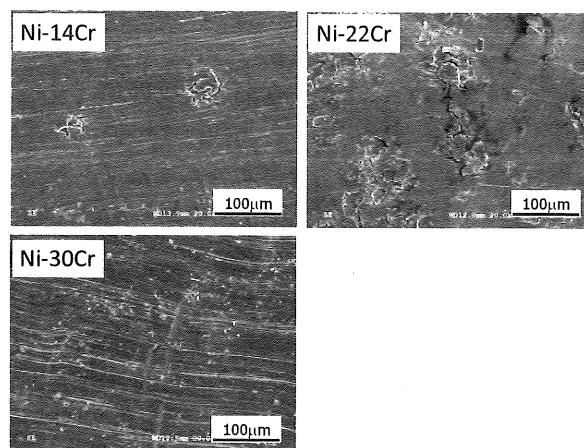


Fig. 3 Ni stable-Inert Gas: Appearance of RUB specimen

次に、過熱水蒸気系・Ni/NiO 解離圧近傍における試験片の様相を Fig. 4 に示す。全ての試験片において明確な粒界割れが確認された。割れの密度ならびにき裂の開口幅から、Cr 含有量の増加と共に割れ感受性が低下していると考えられる。一方、上記条件に比べ高い酸素ポテンシャルであった NiO 安定域 (Fig. 5) では、全ての試験片で損傷は一切認められなかった。

以上の結果をまとめて Table 2 に示す。極低酸素ポテンシャル下の水分子が存在しない不活性ガス中において、Ni-Cr 合金は粒界割れ感受性を示すことが明らかになった。また、2 種類の気相系において割れ感受性を示す酸素ポテンシャルの範囲が異なることが示唆され

た。

これらの特徴は、試験片表面に形成された酸化皮膜の構造の観点から説明できると考えられ、今後詳細な酸化皮膜分析を行う予定である。

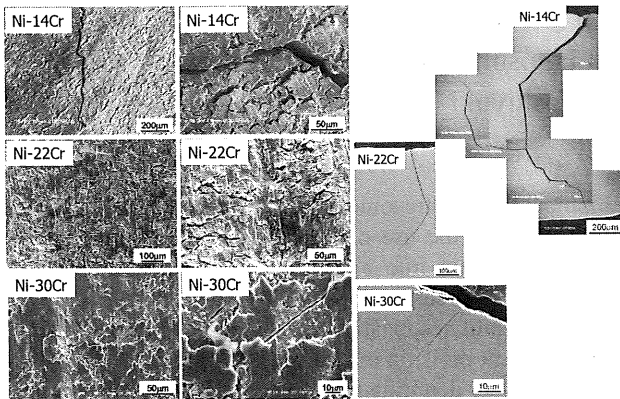


Fig. 4 Ni/NiO equilibrium-Dry Steam: Appearance and cross-sectional view of RUB specimen

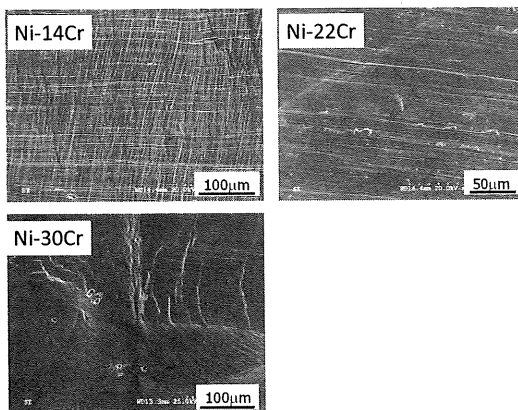


Fig. 5 NiO stable-Dry Steam: Appearance of RUB specimen

Table 2 Summary of Cracking Susceptibility

Environment		Materials		
		Ni-14Cr	Ni-22Cr	Ni-30Cr
Inert Gas (Ar + O ₂)	Inert Gas Ni stable (log P _{O₂} = -35 ~ -29)	No Crack	No Crack	No Crack
	Inert Gas NiO stable (log P _{O₂} = -19 ~ -15)	Cracked	> Cracked	= Cracked
Steam	Dry Steam Ni/NiO equilibrium (log P _{O₂} = -29 ~ -28)	Cracked	> Cracked	> Cracked
	Dry Steam NiO stable (log P _{O₂} = -25 ~ -19)	No Crack	No Crack	No Crack

4. 結言

Ni-Cr 二元系合金について 2 種類の気相系 (不活性ガス系および過熱水蒸気系) において酸素ポテンシャル、Cr 含有量を変数とした応力下酸化試験を行い、酸化挙動ならびに割れ感受性を評価した。得られた結果を以下に記す。

- (1) 400℃の過熱水蒸気に加え、水分子を含まない不活性ガス環境においても、酸素ポテンシャルの範囲によっては割れ感受性を示した。
- (2) 不活性ガス系において、NiO 安定域で割れ感受性を示し、Ni 安定域では一切割れを生じなかった。一方過熱水蒸気系では、Ni/NiO 解離圧近傍で割れ感受性を示したのに対し、NiO 安定域では試験片表面にき裂は確認されなかった。それぞれの気相系で、割れ感受性を示す酸素ポテンシャルの範囲が異なることが示唆された。
- (3) 割れを生じた条件下では、割れ感受性が Cr 含有量と共に低下したが、Ni-30Cr においても明確な割れ感受性が認められた。

謝辞

本研究の一部は、「革新的実用原子力技術開発費補助事業 (経済産業省)」によるものであることを付記する。

参考文献

- [1] 例えば、L.E. Thomas, S.M. Bruemmer, *Proc. 13th Int. Symp. On Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors*
- [2] G. Economy, R.J. Jacko, and F.W. Pement, *Corrosion*, vol.43, 1987, pp.727-734
- [3] B.M. Capell and G.S. Was, *Metall. Mater. Trans. A*, Vol.38A, 2007, pp.1244-1259