

高温水中におけるオーステナイト系合金の高応力下酸化-1 Cr含有量の影響評価

The Oxidation Behavior of Austenitic Alloys under High Stress Condition in High Temperature Water
-Effect of Chromium Content-

東北大学 佐藤 崇之 Takayuki SATO
竹田 陽一 Yoichi TAKEDA Member
庄子 哲雄 Tetsuo SHOJI Member
大地 昭生 Akio OHJI

In this study, nickel-chromium binary alloys are used on the oxidation test in high temperature water to reveal the effect of chromium content on the oxidation behavior under high stress condition. It was shown that the oxidation behavior was affected by chromium content, stress condition and surface hardened layer. The feature which induced the localization of oxidation behavior was found on the oxide film of low chromium alloys. It was thought that the presence of threshold conditions about chromium content for alloys to obtain the resistance against SCC.

Keywords: Stress Corrosion Cracking, Oxide Film, Boiling Water Reactor, Ni-Base Alloy

1. 緒言

軽水炉環境で用いられる合金は Cr を主とする耐食性向上元素を含有している。高温水中のそれら材料表面には Cr 主体の酸化皮膜が形成されることで知られている。しかしながら、応力腐食割れ(Stress Corrosion Cracking ;SCC)機構における Cr の役割については様々な説があり、その挙動が完全に解明されたわけではない。これは、近年の研究や実機環境において用いられる合金が規格化された複雑な組成を有することや、割れの生じ得る過酷な応力場での挙動が十分に評価されていないことに起因する。また、酸化皮膜の評価には一般的に広範囲の平均的な情報である皮膜厚さが用いられるが、SCC に強く関与すると考えられる局所的な酸化や応力の集中による部分的な皮膜保護性の低下が割れを導く可能性が高い。このため、局所酸化についての評価を実施するは SCC の初期過程における皮膜の役割を解明することにつながる。

そこで本研究では、高温水中酸化挙動における Cr の役割をより詳細に評価するために Ni-Cr 二元系合金を供試材とし、高応力を負荷した状態で酸素富化高温高圧水中にて定応力下酸化試験を実施する。そして、高応力下における酸化挙動に及ぼす Cr の影響について調査する。

2. 供試材および実験方法

供試材として Cr 含有量が 14、22、30 [%]である Ni-Cr 二元系合金を用いた。これらの化学組成を Table 1 に示す。

Table 1 Chemical compositions of materials (wt %)

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

試験片形状は Fig. 1 に示す切欠き丸棒試験片を用いた。この形状は直径 1 mm の切欠き底部において 3 軸応力場による塑性拘束が生じ、全断面降伏を抑制するため高応力負荷条件に適している。試験片は機械加工による製作後、notch 部表面を 1 μm のアルミナ粒子を用いて湿式研磨を行い、表面硬化層の除去を試みた。試験片は Fig. 2 に示す定応力負荷治具に設置した後、ばねの圧下によって 147N、127N の荷重を大気中でそれぞれ負荷した。その後、治具ごと循環型オートクレーブ内で酸素富化高温水中(288°C、9 MPa、DO:2 ppm、溶液伝導度: 0.2 μS/cm 以下)に 300h 浸漬させた。

試験後、試験片表面および集束イオンビーム(FIB; Focused Ion Beam)装置により加工を行って露出させた断面を走査型電子顕微鏡(SEM; Scanning Electron Microscope)を用いて観察した。得られた断面像について画像解析ソフト「WinROOF」を用いて断面幅 50μm

の範囲で酸化皮膜/合金界面を約 100nm 間隔でプロットし、界面曲線を抽出した。その後、イメージ解析ソフトウェア「SPIP」を用いて酸化前の表面が有するうねりを除くためにガウシアンフィルター処理(カットオフ値 = 20 μm)を実施した[1]。また、同ソフト上でうねり除去後の界面曲線に対してラフネス解析を実施し、アボット曲線を求めた[2]。

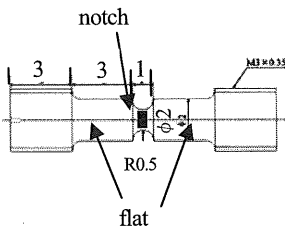


Fig. 1 Notched bar specimen

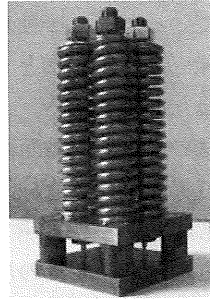


Fig. 2 Test jig

3. 結果と考察

試験後のNi-Cr二元系合金試験片表面SEM像をFig.3に示す。応力条件の異なるNi-14Cr試験片切欠き底部において、いずれも針状の酸化物が表面に形成され全体を被覆している。これらを比較すると、わずかながら高応力条件において表面に形成された針状の酸化物の方がより成長している。低応力、旋削仕上げ条件の平滑部(試験片の直径 2 mm の部位)においても同様の傾向が認められる。これら結果から、応力とともに外層皮膜の成長が促進される可能性が考えられる。一方で、Ni-22CrおよびNi-30Cr合金においては切欠き底部表面が粒子状の酸化物によって被覆されているが、これら合金の平滑部においては針状酸化物と粒子状酸化物が混在しており、同一組成の合金においても条件によって外層が異なる形態で形成されていることが分かる。このことから、外層皮膜の成長機構に対してCr含有量、応力条件および表面硬化層の影響が読み取れる。

試験後のNi-Cr二元系合金試験片断面反射電子像をFig.4に、断面像から得られた内層皮膜厚さとその標準偏差をTable2にそれぞれ示す。Table2における皮膜厚さはそれぞれ断面幅 50 μm の範囲において約 1 μm 間隔で 50 点ずつ計測を行ったものを平均化した値を示している。Cr含有量が増加するにつれ酸化皮膜厚さが増加する。この傾向は旋削仕上げの平滑部に関しても

同様に認められた。皮膜厚さの標準偏差は高応力条件のNi-14CrとNi-30Crにおいて大きな値を示した。Ni-30Crにおいては合金表面の凹部で形成された極端に薄い皮膜がその要因となっているが、酸化皮膜/合金界面は滑らかな形状である。その一方でNi-14Crにおいては界面分布のばらつきによって皮膜厚さが位置ごとに異なり、局所的に合金内方へ皮膜が成長している様子が認められる。皮膜厚さを用いての評価ではこれらの異なった事象を捉えられないことから、以下で皮膜/合金界面曲線に着目しての評価を実施する。

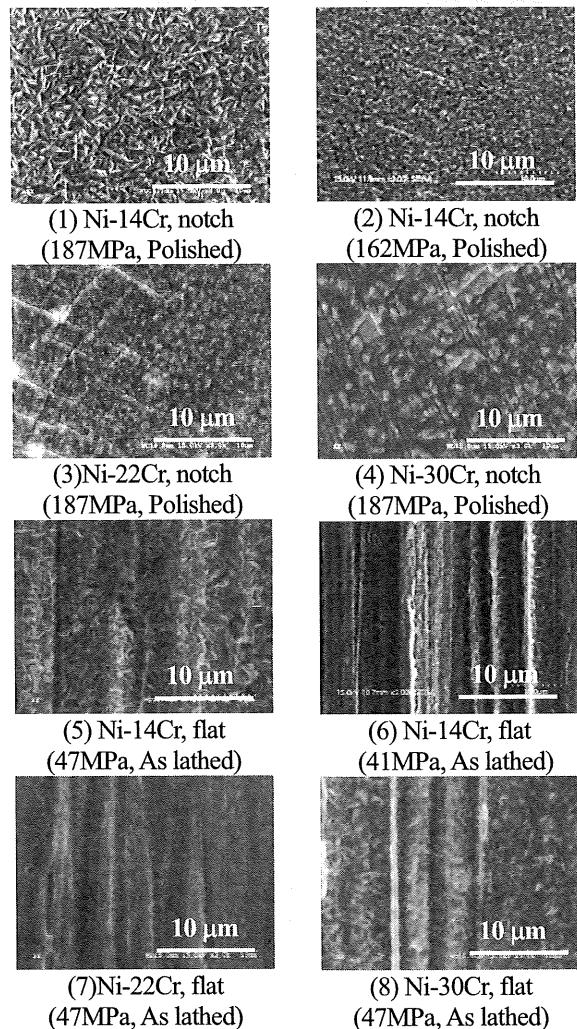


Fig.3 SEM images of the surface of Ni-Cr specimens

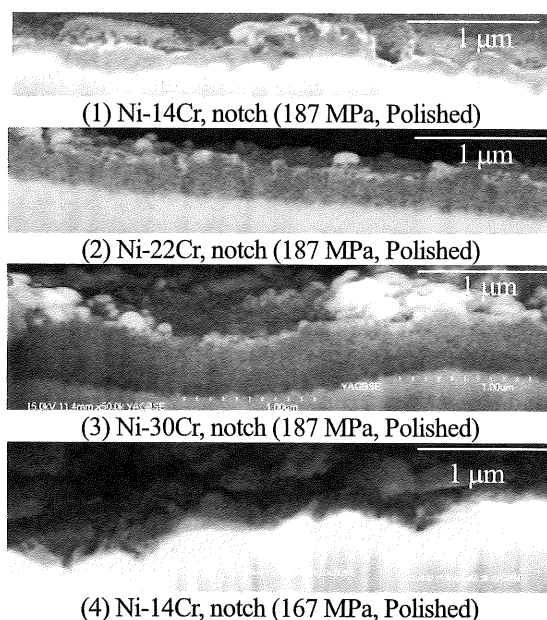


Fig.4 Backscattered electron images of the cross section of Ni-Cr specimens

Table 2 Thickness of the inner oxide layer and standard deviation of Ni-Cr specimens

	Average thickness (nm)	Standard deviation (nm)
14Cr, 187MPa, Polished	194.9	58.63
22Cr, 187MPa, Polished	366.3	22.08
30Cr, 187MPa, Polished	388.8	67.58
14Cr, 162MPa, Polished	233.5	64.76

Ni-14Cr 合金切欠き底部断面における皮膜/合金界面情報を Fig.5 に示す。断面を観察した反射電子像を結合することで得た Fig.5 (1)図において、皮膜/合金界面を平面座標の二値計測で幅約 100nm 間隔でプロットして得た界面曲線が Fig.5 (2)である。局所的な酸化に関しての詳細な評価のために 3 次の近似曲線を用いて界面曲線のうねりを除去したものが Fig.5 (3)である。Fig.6 に他の条件について同様に界面を抽出し、うねり除去を行った界面曲線を示す。Ni-22Cr や Ni-30Cr 試験片切欠き底部の界面曲線は比較的滑らかであり、近似曲線からのずれの範囲は $\pm 0.1 \mu\text{m}$ 程度に収まっている。一方で Ni-14Cr においては界面位置の近似曲線からのずれが $\pm 0.3 \mu\text{m}$ を超える箇所が存在し、断面観察の結果得られた部分的に合金内方へ皮膜が成長している様子を再現できている。しかしながら、旋削仕上げの試験片平滑部においては酸化前の合金界面粗さの影響が十分には除かれておらず、SEM 像における局所酸化部位

と界面位置の低い部位は一致していなかった。よって、今回用いたガウシアンフィルター処理条件は比較的滑らかな表面においてのみ有効であることを示している。今後、新たなうねり除去方法について検討する必要がある。

以上のように得られた各界面曲線に基づき得られたアボット曲線を Fig.7 に示す。アボット曲線は界面粗さ曲線に対して仮想剛体を上方より降下させて押し当てていった際に接触した面積の百分率 (%) を横軸に、最深部高さを基準とした時の界面高さ (μm) を縦軸に取った曲線である。この図から鏡面仕上げ条件においてはいずれも接触面積が 20% から 80% 程度の範囲において界面位置が直線的な関係で存在するプラトー領域を形成しており、かつその傾きに大きな差は見られない。これは、いずれの界面曲線も近似曲線近傍における界面位置分布のばらつきが同程度であることを示している。しかしながら、接触面積が 100 % 近傍における傾きの絶対値は Ni-14Cr のみ大きい値を示している。このことは、Ni-14Cr において酸化皮膜が合金内方へ比較的鋭い形状で成長していることを示している。さらにその傾向は Ni-14Cr 合金の 167MPa 負荷の条件においてより大きいことが読み取れる。Table 2 で示された皮膜厚さでは 167MPa 負荷の条件では 187MPa のそれと同等であり、応力の効果は主として拡散の促進により界面の不均な分布を平坦化させるものと考えられる。同条件では針状形態の酸化物を最外表面に生じており、他の合金とは異なった酸化物の形成が期待され、表面酸化機構においては酸化皮膜外層および内層のいずれにおいても応力負荷により酸化が加速されると結論づけられる。一方、高 Cr 材では比較的均一な厚さで皮膜が形成されていたことから、表面近傍における Cr の枯渇が皮膜の局所的な成長に寄与している可能性が高い。酸化の加速化や局在化が皮膜保護性を支配するとすれば、上述の Cr 含有量が 14% と 22% の間で皮膜形態が大きく異なることに併せ、これらの中にしきい条件が存在していると考えられる。加えて高 Cr 材にて表面酸化物の形態が応力、表面仕上げ条件により異なっていたことから、このしきい条件はこれらの影響を受けると考えられる。今後は表面酸化機構における Cr の挙動を明らかにすべく、表面近傍の元素移動や結晶性と局所酸化の関係を調査する。また、より Cr 含有量の間隔を狭めた Ni-Cr 二元系合金を用いて応力や表面仕上げ条件を加味した系統的な評価を計画している。

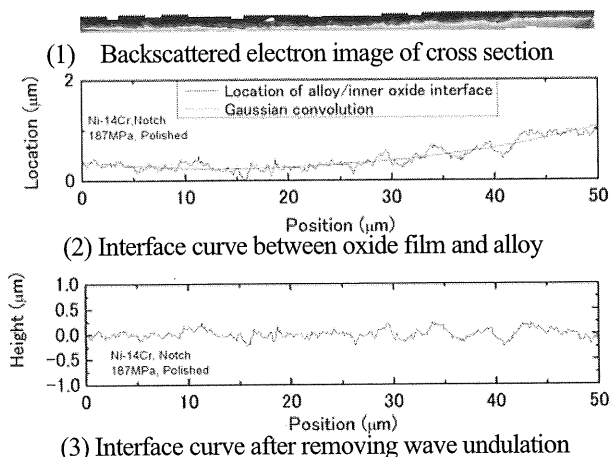


Fig.5 Interface between oxide film and alloy of Ni-14Cr notch part (187MPa, Polished)

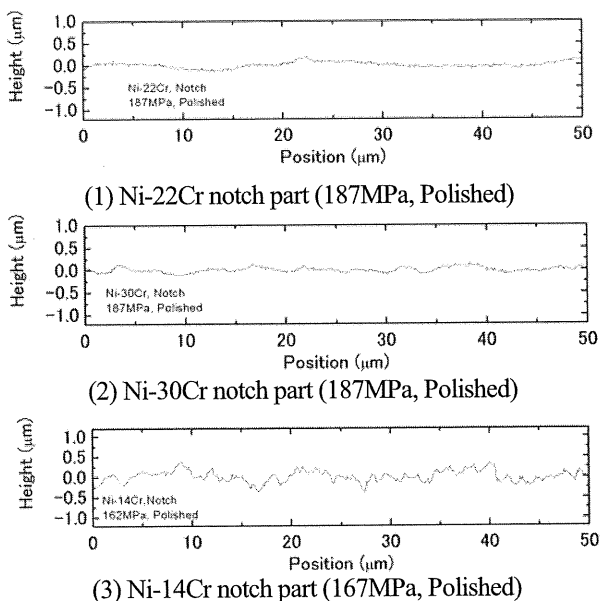


Fig.6 Interface curve after removing wave undulation

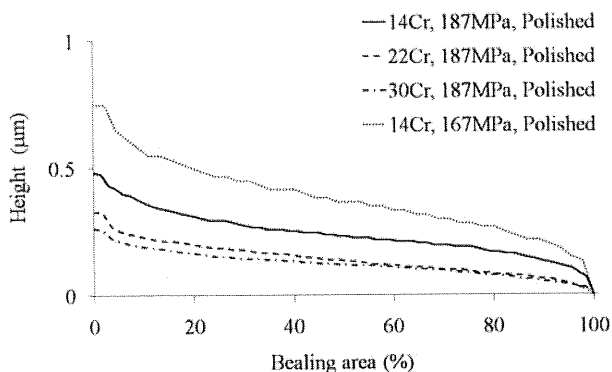


Fig.7 Bearing area curve of interface roughness curves

4. 結言

Cr含有量の異なるNi-Cr二元系合金を用いて高温水中定応力下酸化試験を行った。その結果、以下の知見が得られた。

- 1) 高温水中においてCr含有量、応力および表面仕上げ条件の影響により、材料表面で異なる酸化挙動を示すことを確認した。
- 2) 試験片切欠き底部、平滑部のいずれにおいてもCr含有量が増加するにつれて酸化皮膜が厚く成長する傾向が認められた。
- 3) 各試験片の酸化皮膜/合金界面を抽出した結果、Ni-22CrおよびNi-30Cr試験片の高応力部において、酸化皮膜/合金界面位置は比較的滑らかな分布を示した。その一方で、より低CrのNi-14Crにおいては酸化皮膜が合金内方へ成長している様子が認められた。このことから、酸化皮膜の局所的な成長に関するCr含有量のしきい条件の存在が示唆された。
- 4) SCC発生過程において重要な役割を及ぼすと考えられる局所的な酸化について、酸化皮膜厚さによる評価では現象把握に不十分であることから、酸化皮膜/合金界面に着目した評価の有用性を示した。

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] JIS B0671-1 製品の幾何特製仕様(GPS) —表面性状：輪郭曲線方式；プラトー構造表面の特性評価— 第1部：フィルタ処理及び測定条件
- [2] JIS B0671-2 製品の幾何特製仕様(GPS) —表面性状：輪郭曲線方式；プラトー構造表面の特性評価— 第2部：線形表現の負荷曲線による高さの特性評価