

過熱水蒸気中における Ni 基合金での割れ感受性、粒界酸化、皮膜酸化物に及ぼす酸化力の影響

Effect of oxygen potential on oxide film, intergranular oxidation and cracking susceptibility on nickel base alloy in superheated steam

東北大学	大学院工学研究科	熊谷 大介	Daisuke KUMAGAI	Student Member
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	渡邊 豊	Yutaka WATANABE	Member

In this study, we investigate the effect of oxygen potential on oxide film, intergranular oxidation and cracking susceptibility on nickel base alloy in hydrogenated superheated steam at 400°C. Intergranular cracking occurred at oxygen potential of $\text{LOGP}_{\text{O}_2} = -26.32$ (Ni/NiO equilibrium). In contrast, no cracking occurred at oxygen potential of $\text{LOGP}_{\text{O}_2} = -24.09$ and $\text{LOGP}_{\text{O}_2} = -27.04$ (near the cracked condition). This result shows that oxygen potential range for cracking susceptibility seemed to be narrow in hydrogenated superheated steam. Raman spectroscopic analyses have identified that Cr_2O_3 exists on oxide film of all specimens not only cracked specimens. TEM analyses have identified Cr depleted area exist ahead of crack tip. The observation supports that internal oxidation along the grain boundary cause the intergranular cracking.

Keywords: Ni base alloy, Oxygen potential, intergranular oxidation, oxide film, cracking susceptibility

1. 緒言

Ni基合金は原子炉材料として加圧水型軽水炉 (Pressurized Water Reactor : PWR)用蒸気発生器伝熱管材料あるいは、異材溶接継手などで大きな使用実績がある。しかし1972年にObrigheimの600合金(Ni-15Cr-8Fe)製蒸気発生器伝熱管拡管部や、1978年に美浜3号機のX-750合金製制御棒クラスタ案内管支持ピンで粒界型応力腐食割れ (Intergranular Stress Corrosion Cracking : IGSCC)が認められた。これらPWR1次系水中でのNi基合金のIGSCCをPWSCC(Primary Water Stress Corrosion Cracking)という。PWSCCの対策として特殊熱処理を施したTT600合金や、さらに耐PWSCC性を改良したTT690合金(Ni-29Cr-9Fe)が開発されプラントに採用されている[1]。

600合金のPWSCC発生メカニズムとして水素脆化説、内部酸化説、すべり酸化説などがあげられている。Scott等[2]は酸素の内方への拡散により酸化物を形成する内部

酸化によって粒界割れが起こるとしている。また戸塚等[3]は600合金を使用しPWR一次冷却水模擬環境中と水素ガス中でHump-SSRT試験を行い、粒界割れが一次冷却水模擬環境中のみならず水素ガス中でも発生しているとし、PWSCCの主たるメカニズムは水素脆化によるものであるとしている。しかしこれら複数のメカニズムが提案されているが、600合金のPWSCC発生メカニズムは未だ解明されていないのが現状である。

本研究では特定合金成分の選択酸化を伴う内部酸化が600合金の主たるPWSCCメカニズムであるとの立場から、水素を含む過熱水蒸気中におけるNi基合金での割れ感受性、粒界酸化、皮膜酸化物に及ぼす酸化力の影響を調査することを目的とする。

2. 過熱水蒸気中での割れ感受性評価試験方法

供試材には Ni-Cr 二元系合金および Ni-Cr-Fe 三元系合金を使用し、Cr 含有量の異なる 6 種類の Ni 基合金を用いた。Ni 基合金の組成を Table1 に示す。これらは 1230°C/10 時間の均質化熱処理と熱間圧延の後に 1180°C/30 分の溶体化熱処理が施されている。また供試材の機械的特性を Table2 に示す。本研究では平板試験片と逆 U 曲げ試験片 (Revers U Bend 試験片:RUB 試験片) を使用した。RUB

連絡先:熊谷 大介、〒980-8579 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉6-6-01-2、東北大学大学院工学研究科量子エネルギー工学専攻、電話 : 022-795-7911
e-mail : daisuke.kumagai@rbm.qse.tohoku.ac.jp

試験片は JIS 規格[4]に準拠して製造した。

Table1 Chemistry composition of Ni base alloys (wt%)

	Ni	Cr	Fe	Mn	Mg	Si	P	S	C
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
Ni-14Cr-8Fe	Bal.	13.69	7.81	0.05	0.002	0.02	0.001	<0.001	<0.001
Ni-22Cr-8Fe	Bal.	21.58	7.84	0.05	0.001	0.02	0.001	0.001	<0.001
Ni-30Cr-8Fe	Bal.	29.35	7.85	0.05	0.002	0.02	0.001	0.001	<0.001

Table2 mechanical properties of nickel base alloy

	0.2%耐力 (MPa)	引張強さ (MPa)	伸び (%)	ポアソン比	HBW
Ni-14Cr	85	386	50.7	0.339	110.2
Ni-22Cr	124	454	55.0	0.346	132.4
Ni-30Cr	156	478	58.7	0.346	113.2
Ni-14Cr-8Fe	107	423	52.3	0.268	-
Ni-22Cr-8Fe	118	439	65.3	0.266	-
Ni-30Cr-8Fe	149	452	59.7	0.265	-

試験温度は 400°C、試験時間は 750 時間とした。N₂ ガスをバブリングすることで溶存酸素濃度を 1ppb 以下に調整した高純度水を蒸発させ、Ar-4%H₂ ガスと混合し水素/水蒸気比(Partial Pressure Ratio:PPR)により酸化力を制御した反応容器内で試験を行った。PPR は以下の式[5]から導いた。各試験条件を Table3 に示す。

$$2\Delta G^{\circ}_{H_2O} - 2RT \ln(P_{H_2}/P_{H_2O}) = RT \ln P_{O_2} \quad [5]$$

Table3 Test condition of this study

	PPR	LOGP _{O2}
Test1	7.79 × 10 ⁻⁴	-26.321
Test2	5.99 × 10 ⁻⁵	-24.093
Test3	1.79 × 10 ⁻³	-27.047

なお今回目標とした酸素ポテンシャルの値は極めて低いため、試験中の実際の酸素ポテンシャルが計画した酸素ポテンシャルと必ずしも一致していない可能性があるという問題がある。そこで数種類の純金属 (Fe, Ni, Co) を試験チャンバー内に設置して、酸化の有無と酸化物の同定から試験環境中の酸素ポテンシャル範囲をモニタリングした。

3. 試験結果

3.1 酸化力に対する割れ感受性の有無

横軸に酸化力をとり、400°Cでの純金属の酸化物の解離圧、主要合金成分の解離圧、目標とした試験環境中の酸化力および割れ感受性の有無を示したものを Fig1 に示す。また純金属の酸化の有無から得られた実際の試験環境中の酸化力の範囲を矢印で示している。

Fig1 より過熱水蒸気中において Ni-Cr 合金は Test1 の試験環境でのみ割れ感受性を示した。割れ感受性は Cr 含有量の増加とともに低下していた。Test1 は Ni-14Cr だけでなく Ni-30Cr においても割れ感受性を示しており、高い割れ感受性を示す環境であると考えられる。Test2、Test3 は Ni-14Cr でさえ割れ感受性を示さず、Test1 の試験環境と比較し割れ感受性の低い環境であり、わずかな酸化力の変化で割れ感受性が大きく変化するものと考えられる。

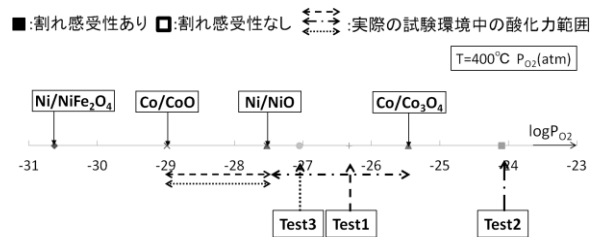
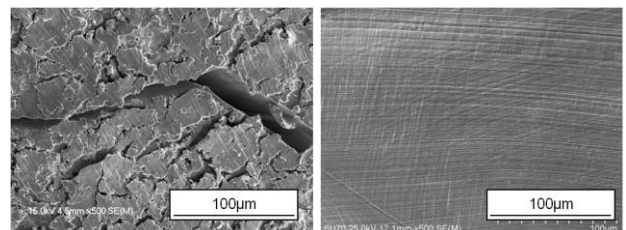


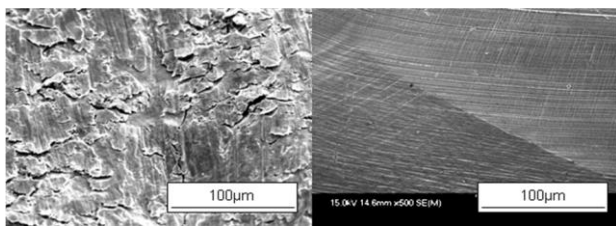
Fig.1 summary of cracking susceptibility

3.2 表面方向からの分析

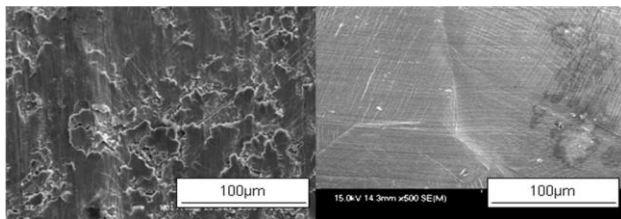
割れ感受性を示した Test1 での RUB 試験片の表面 SEM 写真および割れ感受性を示さなかった Test2 での RUB 試験片の表面 SEM 写真を Fig2 に示す。割れ感受性を示した試験片表面では皮膜の損傷がみられたが、割れ感受性を示さなかった試験片表面では皮膜の損傷がみられなかった。またこの皮膜の損傷の程度は Cr 含有量の増加とともに低下していた。割れ感受性の有無と皮膜の損傷の有無が相関していることが分かる。



(Test1-Ni14Cr-RUB specimen) (Test2-Ni14Cr-RUB specimen)



(Test1-Ni22Cr-RUB specimen) (Test2-Ni22Cr-RUB specimen)



(Test1-Ni30Cr-RUB specimen) (Test2-Ni30Cr-RUB specimen)

Fig.2 SEM image of specimen surface

上述したように、割れ感受性を示した試験片において皮膜の損傷がみられており、皮膜の良否が割れ感受性に影響する可能性がある。そこで各合金に対して皮膜の分析を行った。ラマン分光分析法を用いて RUB 試験片の皮膜酸化物の同定を行った。なお測定は複数回行い再現性を確認した。各試験における RUB 試験片の表面のラマンスペクトルを Fig3 に示す。割れ感受性の有無にかかわらず試験片全てにおいて Cr_2O_3 が形成されていることが確認された。割れの有無によって形成された酸化物に違いは見られなかった。ラマン分光分析法から得られた空間平均値的な情報のみでは、割れ感受性と酸化皮膜特徴の関係を議論するのは困難であると考えられた。今後、透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope : TEM) などを用いた皮膜の微視的構造の観察を計画している。

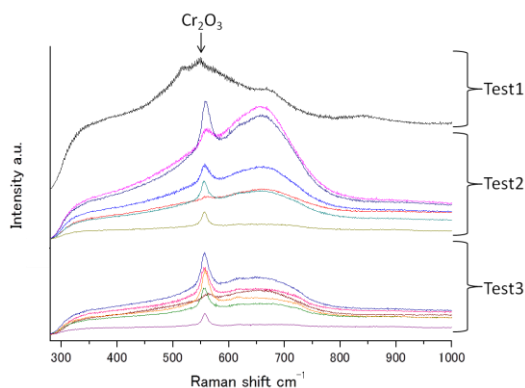


Fig.3 Measured Raman spectra of RUB specimens

3.3 断面方向からの分析

割れ感受性を示した Ni-14Cr の RUB 試験片のき裂断面 SEM 写真を Fig4 に示す。割れの形態は粒界割れであった。また、き裂先端 SEM 写真を Fig5 に示す。Fig5 より、き裂前方に粒界に沿った酸化が $10\mu\text{m}$ 程度みられた。

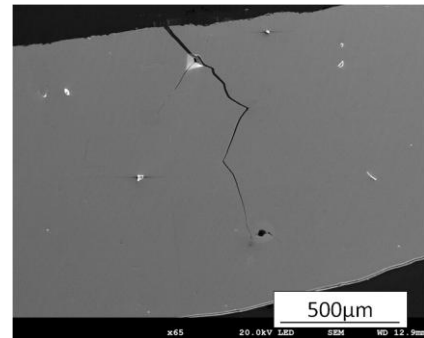


Fig.4 SEM image of cross section of crack (Ni-14Cr)

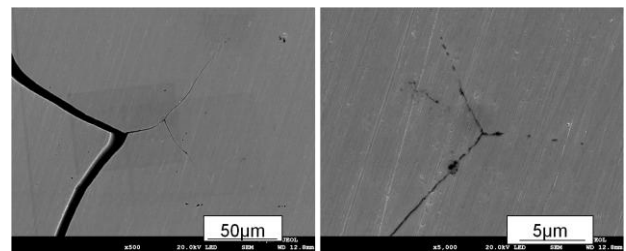


Fig.5 SEM image of crack tip (Ni-14Cr)

本研究では特定合金成分の選択酸化を伴う内部酸化が 600 合金の主たる PWSCC メカニズムであるとの立場にたっており、特にき裂先端で起きている現象を理解することが必要であると考えられる。そこで割れ感受性を示した Test1 の RUB 試験片について TEM を用いたき裂先端部の局所的な分析を行った。Fig6 にき裂先端部近傍の EDX 分析結果を示す。Fig6 より、き裂先端から前方において Cr 欠乏領域が存在しており、粒界を経路とした内方酸化が起きていた。Bruemmer 等[6]は、600 合金を PWR1 次系模擬環境で U ベンド試験片を用いた SCC 試験を行い、粒界割れ先端部に Cr 酸化物と多孔質な Ni 相を確認しており、粒界割れは粒界を経路とした内方酸化と関係するとしている。本研究で得られた結果は上述した高温水中での知見と一致しており、粒界を経路とした内方酸化が割れに寄与するものと考えられる。

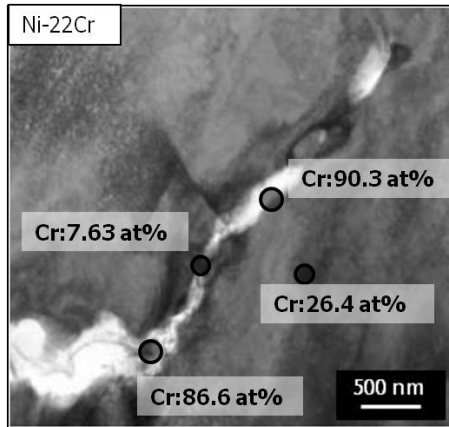


Fig.6 TEM-EDX analysis of crack tip
(Test1-Ni22Cr-RUB specimen)

4. 結言

(1) 水素を含む過熱水蒸気中において、Ni-Cr 合金は Ni/NiO 解離圧近傍で割れ感受性を示した。Cr 含有量の増加とともに割れ感受性は低下したものの、Ni-30Cr においても割れ感受性が認められた。一方で、割れ感受性が認められた酸素ポテンシャル範囲は極めて限られていた。

(2) 割れ感受性の有無にかかわらず試験片全てにおいて Cr₂O₃ が形成されていることが確認された。割れの有無によって形成された酸化物に違いは見られなかった。ラマン分光分析法から得られた空間平均値的な情報のみでは、割れ感受性と酸化皮膜特徴の関係を議論するのは困難であると考えられた。

(3) SEM 観察より、き裂先端から 10μm 程度前方にかけて粒界に沿った酸化が認められた。また、TEM を用いたき裂先端部の分析より、き裂先端から前方において Cr 欠乏領域が存在しており、粒界を経路とした内方酸化が起きていた。これより粒界を経路とした内方酸化が割れに寄与するものと考えられる。

参考文献

- [1] 米澤利夫, 日本原子力学会誌, Vol53, No10, pp710-pp715, (2011)
- [2] P.M.Scott et al., 6th international conference on degradation of materials in nuclear power systems-water reactors (1993)pp657-pp665
- [3] N.Totsuka et al., 15th international conference on degradation of materials in nuclear power systems-water reactors(2011)pp1667-pp1682.

- [4] 日本規格協会, 金属及び合金の逆 U 曲げ試験片を用いた応力腐食割れ試験方法, (JIS G 0511), (2006)
- [5] 丸山俊夫, 上田光敏, Taikabutu, 58, (5), pp269-pp274, (2006)
- [6] S.M.Bruegger et al., 9th international conference on degradation of materials in nuclear power systems-water reactors(1999)pp41-pp47