

湿式エメリー研磨により導入された極僅かな冷間加工が ニッケル基合金の水蒸気酸化挙動に及ぼす影響

Effect of slight cold work introduced with fine emery finish on oxidation and cracking behaviours of Ni base alloys in hydrogenated steam

東北大学	熊谷 大介	Daisuke KUMAGAI	Student Member
INSA Lyvo	Fethi HAMDANI	Fethi HAMDANI	Non Member
東北大学	阿部 博	Hiroshi ABE	Member
東北大学	渡邊 豊	Yutaka WATANABE	Member

Abstract

Wet polish with fine emery paper is most commonly used for final finish of SCC specimens and corrosion coupons. Although cold work introduced by the fine emery finish is slight, a series of experiments have demonstrated that the very slight cold work can affect oxidation behaviors and apparent SCC susceptibility of Ni base alloys in hydrogenated steam. Oxidation tests and reverse U type SCC experiments have been done in hydrogenated steam at 400°C for Ni-Cr binary alloys with various Cr content from 14% to 30% and with variety of surface finish. Specimens with colloidal silica-polished clearly showed poorer resistance to oxidation and cracking compared with the emery-polished specimens. Enhanced mobility of Cr in the very surface region would be the primary reason for the improved oxidation resistance of the emery-polished specimens. The results indicate the importance of the very slight cold work, which can be introduced even with the fine emery finish, in evaluation of SCC initiation of Ni base alloys.

Keywords: Ni base alloy, Steam oxidation, Cracking, Surface preparation,

1. 緒言

湿式エメリー紙による研磨は、SCC 試験片やクーポン試験片などの表面の最終仕上げとして一般的に使用されている。しかし、エメリー紙による湿式研磨においても、試料最表層には幾分かの機械加工が導入されることになる。一方、材料表面に存在する加工層が、水蒸気環境における Ni 基合金での酸化挙動、割れ感受性に影響することが報告されている。Scenini ら[1,2]は、480°Cの水素を含む水蒸気中において 600 合金の平板試験片を用い酸化試験を行っている。その中で、電解研磨を行った試験片においては内部酸化が、機械研磨を行った試験片では外部酸化が起こっているとしている。また、400°Cの水素を含む水蒸気中において 600 合金を用いて割れ感受性評価試験を行っている。その中で、電解研磨を行った試験片よりも機械研磨を行った試験片の方が耐 SCC 性に優れていることを示している。これらの結果は、外部酸化皮膜形成を促進する Cr の短絡拡散と関係するものと考えられて

いる。しかし割れ感受性に関して、Scenini ら[2]の示した結果と逆の結果も報告されている[3]。

本研究では、湿式エメリー研磨によって合金表面に導入された僅かな冷間加工が Ni 基合金での水蒸気酸化、割れ感受性に及ぼす影響を調査するため、湿式エメリー紙で研磨を行った試験片とともに、コロイダルシリカのような粒度の小さい研磨剤を用いて最終仕上げを行った試験片を用いて水蒸気酸化試験を実施した。

2. 過熱水蒸気中酸化試験方法

2.1 供試材および試験片

供試材には Cr 含有量の異なる 9 種類の Ni-Cr 二元系合金を用いた。Ni 基合金の化学組成を 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。本研究では平板試験片と逆 U 曲げ試験片(RUB 試験片)を使用した。平板試験片は湿式エメリー紙で#2400 まで研磨を行った後、片面のみをコロイダルシリカ(粒度 0.06μm) で最終仕上げを行った。また、RUB 試験片は湿式エメリー紙及びコロイダルシリカで最終仕上げを行ったものを用いた。

連絡先: 渡邊豊、〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉
6-6-01-2、東北大学工学研究科、
E-mail: yutaka.watanabe@qse.tohoku.ac.jp

Table1 Chemical composition of Ni base alloys (wt%)

	Ni	Cr	Fe	Mn	Mg	Si	P	S	O
14Cr	Bal.	13.89	0.014	0.049	0.008	<0.001	0.002	<0.001	0.006
16Cr	Bal.	15.7	0.015	0.049	0.005	0.001	0.001	<0.001	0.002
18Cr	Bal.	17.73	0.017	0.047	0.003	0.005	0.001	<0.001	0.003
20Cr	Bal.	19.79	0.018	0.045	0.005	0.009	0.001	<0.001	0.008
22Cr	Bal.	21.87	0.019	0.046	0.003	0.007	0.001	<0.001	0.004
24Cr	Bal.	23.76	0.027	0.047	0.003	0.008	0.001	<0.001	0.003
26Cr	Bal.	25.51	0.022	0.046	0.008	0.007	0.001	<0.001	0.003
28Cr	Bal.	27.55	0.024	0.045	0.001	0.006	0.001	<0.001	0.006
30Cr	Bal.	29.67	0.029	0.044	0.002	0.012	<0.001	<0.001	0.003

2.2 試験環境

本研究では2種類の過熱水蒸気環境において酸化試験を実施した。試験条件をまとめたものをTable2に示す。

400℃の水素を含む過熱水蒸気環境では、高純度水を蒸発させ、Ar-4% H_2 ガスと混合し水素/水蒸気比 (Partial Pressure Ratio:PPR) により反応容器内の酸化力を制御した。試験環境中の酸化力は $P_{O_2}=4.8\times10^{-27}$ (atm)であり、Ni/NiO 解離圧(3.0×10^{-28} (atm))よりも16倍程度高い環境で試験を行った。使用した純水は N_2 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。

700℃の過熱水蒸気環境では、500h(30,100,250hで中断再開)の水蒸気酸化試験を実施し、それぞれの時間での重量増加を測定し、重量法によって評価した。

Table2 Summary of test conditions

Test Condition	Hydrogenated steam	Pure steam
Temperature (°C)	400	700
Duration (hour)	750	500
Pressure (atm)	1	1

3. 試験結果

3.1 加工硬化層の有無

Fig.1に表面処理の異なる試験片の断面硬さ分布を示す。コロイダルシリカで最終仕上げを行った試験片は、湿式エメリー紙仕上げの試験片と比較し、合金表面での硬さが減少しているため、湿式エメリー紙で研磨したことで極表面に導入された加工硬化層が除去されているものと考えられる。

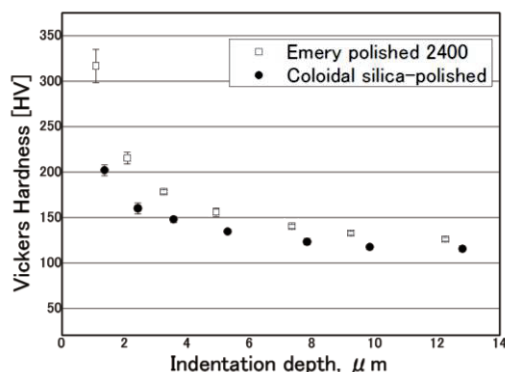
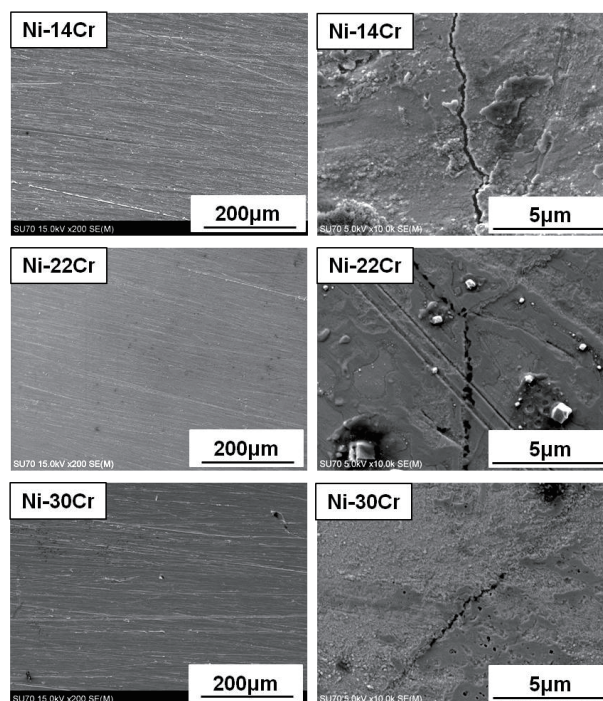


Fig.1 Hardness as a function of indentation depth : Emery-polished and Colloidal silica-polished

3.2 400℃の水素を含む水蒸気環境における Ni-Cr 合金での酸化、割れ特性に及ぼす表面処理の影響

Fig.2にRUB試験片の表面SEM写真を示す。湿式エメリー紙で研磨を行った全てのRUB試験片で割れは認められなかった。また、表面に研磨痕が確認認められたことから皮膜は非常に薄いものと考えられる。一方で、コロイダルシリカで最終仕上げを行ったRUB試験片では、Ni-14Crにおいてのみ明確な割れが認められた。また、Ni-22Cr、Ni-30Crでは粒界に沿って皮膜の損傷が認められたが、明確に開口していなかった。また、断面観察よりNi-14Crではき裂深さが100μm以上にも及ぶ一方で、Ni-30Crではき裂深さがナノメートルオーダーであり非常に浅いものであったことから、今回は割れ感受性なしと判断した。



(a)Emery-polished (b)Colloidal silica-polished

Fig.2 Surface view of RUBs specimens exposed to hydrogenated steam at 400℃ for 750h

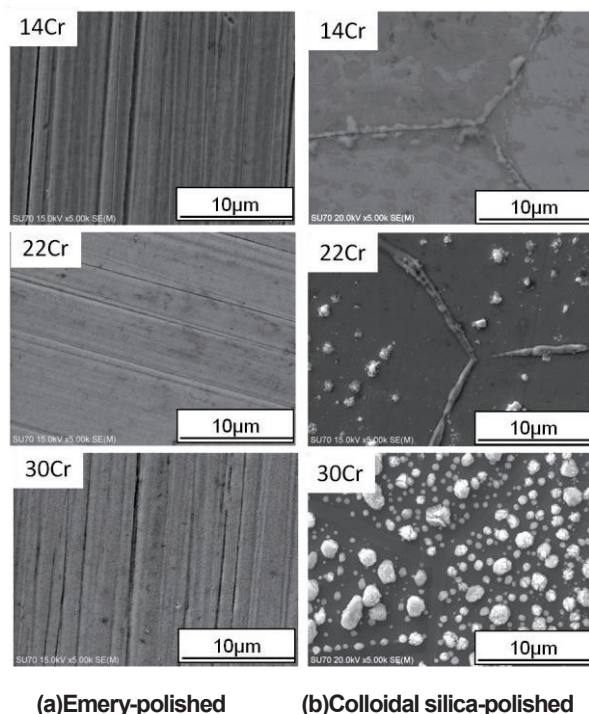
Table3に割れの有無及びRUB試験片のラマン分光法測定結果を示す。湿式エメリー紙で研磨を行った全てのRUB試験片で Cr_2O_3 の明確なピークが認められた。一方で、コロイダルシリカで最終仕上げを行ったRUB試験片では異なる傾向を示した。Ni-14Crでは Cr_2O_3 とNiOが形成されていた。また、 Cr_2O_3 のピーク強度が小さく、複数点測定したものの Cr_2O_3 のピークを示さない箇所もあることから Cr_2O_3 が十分に形成されていない可能性が示唆

された。Ni-22Cr、Ni-30Cr では Cr_2O_3 、NiO に加え NiCr_2O_4 が形成されており、それぞれのピーク強度は異なっていた。

Table3 Summary of cracking susceptibility and oxide Raman analysis (excitation wavelength:532nm) in hydrogenated steam at 400°C

Surface preparation	Materials		
	Ni-14Cr	Ni-22Cr	Ni-30Cr
Emery-polished	No Crack Cr_2O_3	No Crack Cr_2O_3	No Crack Cr_2O_3
Colloidal silica-polished	Crack NiO (Cr_2O_3) <u>weak</u>	No Crack NiCr_2O_4 Cr_2O_3 NiO	No Crack Cr_2O_3 NiCr_2O_4 NiO

Fig.3 に平板試験片の表面 SEM 写真を示す。平板試験片では両者の酸化形態に大きな違いが認められた。湿式エメリー紙で研磨を行った全ての平板試験片では明確に研磨痕が確認されたため、皮膜が非常に薄いものと考えられる。一方で、コロイダルシリカで最終仕上げを行った平板試験片では粒界に沿って突起物を形成していた。また、Ni-22Cr、Ni-30Cr では結晶粒上に数 μm 程度の粒状酸化物を形成していた。



(a)Emery-polished (b)Colloidal silica-polished
Fig.3 Surface view of plate specimens exposed to 400°C steam for 750h

Fig.4 にコロイダルシリカで最終仕上げを行った Ni-14Cr の平板試験片の STEM 像と EDX マッピング結果を示す。皮膜直下の結晶粒界に沿って内部酸化が認めら

れた。また、粒界酸化部の先端から先の結晶粒界に沿って Cr 欠乏領域が認められた。一方で、湿式エメリー紙で研磨を行った平板試験片では粒界に沿った内部酸化および Cr 欠乏層は認められず、表面に連続的な Cr リッチな酸化皮膜を形成していた。

これらの結果は、湿式エメリー紙で研磨をすることによって合金の極表面に導入された冷間加工が Cr の外方拡散を加速し、酸素の拡散障壁となる保護皮膜の形成を促進させたものと考えられる。このことが湿式エメリー紙研磨を行った RUB 試験片では高い耐 SCC 性を示した理由であると考えられる。

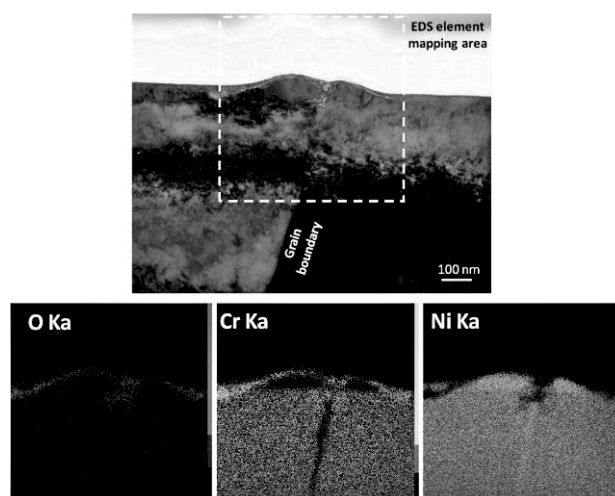


Fig.4 Cross-sectional STEM observation of colloidal silica-polished Ni-14Cr plate

2.3 700°Cの水蒸気環境における Ni-Cr 合金での酸化特性に及ぼす表面処理の影響

Fig.5 に平板試験片の断面 SEM 写真を示す。湿式エメリー紙で研磨を行った試験片では非常に薄い皮膜を形成しており、Cr 含有量が異なる材料間での酸化挙動に明確な差異は認められない。

一方で、コロイダルシリカで最終仕上げを行った試験片では、湿式エメリー紙で研磨を行った試験片と比較し厚い内層皮膜を形成していた。また、Cr 含有量が異なる材料間での酸化挙動が明確に異なっていた。コロイダルシリカで最終仕上げを行ったことで、金属の極表面に導入された冷間加工が除去され、Ni 基合金での酸化挙動に及ぼす Cr 含有量の影響を明確にしたものと考えられる。

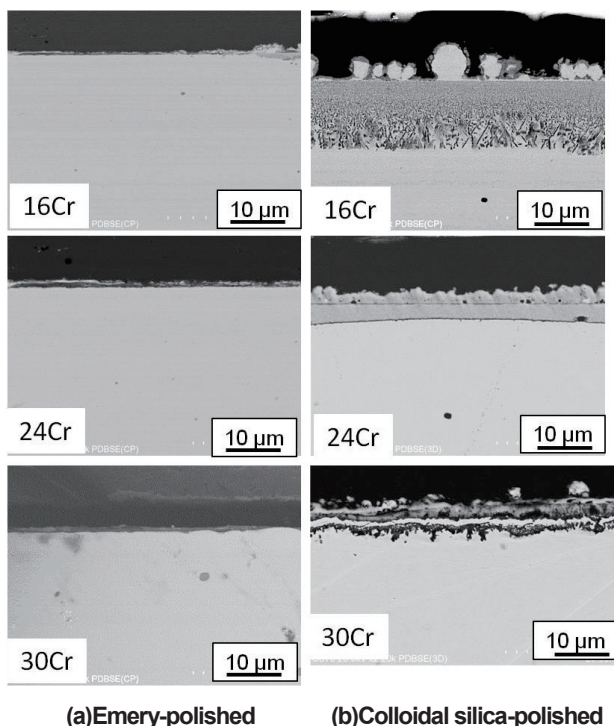


Fig.5 Cross sectional SEM view of samples steam-oxidized at 700°C for 500h

2.4 Ni-Cr 合金での酸化速度に及ぼす Cr 含有量の影響

700°Cの水蒸気酸化試験における重量増加の結果から、以下の式を用いて導出した各試験片での n 値を Fig.6 に示す。

$$\log\left(\frac{\Delta m}{A}\right) = c + n \cdot \log(t)$$

(Δm :重量変化、 t :試験時間、 c :切片、 n :傾き)

コロイダルシリカで最終仕上げを行った試験片の方が大きな n 値を示し、酸化速度が大きいことがわかる。また、湿式エメリー研磨を行った試験片では Cr 含有量に対して n 値の依存性は見受けられない。一方で、コロイダルシリカで最終仕上げを行った試験片では、Ni-24Cr-Ni-26Cr において小さい n 値をしている。コロイダルシリカで最終仕上げを行ったことで極表面に存在する冷間加工が除去され、Ni 基合金における酸化挙動に及ぼす Cr 含有量の影響を明確にさせたものと考えられる。これより、耐水蒸気酸化性を示す最適な Cr 含有量は 24~26% (Ni:Cr=1:3?) であると考えられる。

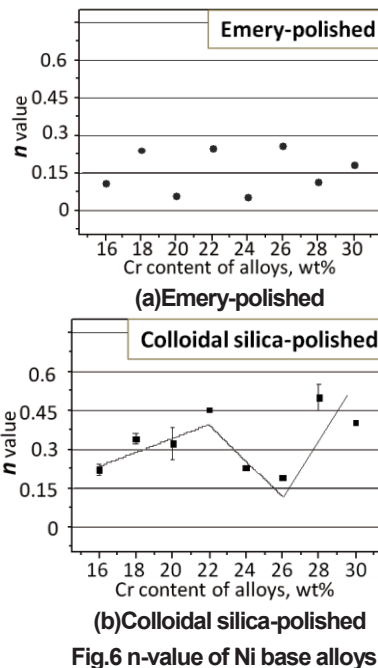


Fig.6 n-value of Ni base alloys

4. 結言

- ・湿式エメリー紙で研磨を行うことで極表面に導入された冷間加工は酸化特性及び割れ感受性に著しく影響を与えた。これは、Cr の拡散が促進されたことで、Cr リッチな酸化皮膜が連続的に形成されたことによるものと考えられる。

- ・材料表面に冷間加工が存在しない材料において材料本来が持つ酸化特性が表れた。

- ・400°Cの水素を含む水蒸気中において、コロイダルシリカで最終仕上げを行った Ni-14Cr では割れ感受性を示した。一方で、湿式エメリー紙で研磨を行った Ni-14Cr では割れ感受性を示さなかった。コロイダルシリカで最終仕上げを行った Ni-14Cr の極表層において粒界に沿った内部酸化及び Cr 欠乏領域が認められた。このような特徴は湿式エメリー紙で研磨を行った試験では認められなかった。

- ・700°Cの水蒸気酸化試験では、湿式エメリー紙による研磨の影響が明確に確認できた。コロイダルシリカで最終仕上げを行った試験片での結果から、耐水蒸気酸化性を示す最適な Cr 含有量は 24~26% であると考えられる。

参考文献

- [1] F.Scenini, R.C.Newman, R.Cottis, R.Jacko, 12th International conference on environmental degradation, (2005), 891-902.
- [2] F.Scenini, R.C.Newman, R.A.Cottis, R.J.Jacko, Corrosion, 60 (2008), 824-835.
- [3] S. Le Hong, Corrosion, 57 (2001), 323-333.