

腐食溶液中の 690 系 Ni 基合金のインパクトフレッティング摩耗における 不動態化挙動に関する研究

Study on passivation behavior of Ni base alloy 690 under impact fretting wear
in corrosive solution

佐賀大・理工（正）*佐藤 善紀 佐賀大・理工（正）張 波

Yoshiki Sato* and Bo Zhang*

*Saga University

1. 緒言

加圧水型原子炉における蒸気発生器の主要部品である電熱細管の材料には優れた耐食性や耐熱性、耐 SCC（応力腐食割れ、Stress Corrosion Cracking）性が求められ、690 系 Ni 基合金は特に優れた耐 SCC 性を示す。しかしながら、稼働時にはこれら細管と固定具との間でのフレッティングおよびインパクトフレッティングによる摩耗が生じる。過去にこの 690 系 Ni 基合金に対するフレッティング試験¹⁾はいくつか行われてきたものの、インパクトフレッティング試験は行われていないのが現状である。

また、腐食環境下において摩擦摩耗が生じるような機械要素では激しい摩耗を引き起こすことがある。これはシビアな環境下で用いられる材料の適切な寿命評価を下すうえで重要な現象であり、腐食環境での摩耗特性を調べることは喫緊の課題である。本研究では、インパクトフレッティング試験装置に電気化学的手法を用い、690 系 Ni 基合金の摩耗に及ぼす腐食の影響について、試験中の不動態化挙動を基に調査する。

2. 実験方法

インパクトフレッティング試験装置の概略図を Fig. 1 に示す。上部試験片を垂直 (Z 方向)、下部試験片を水平 (X 方向) に正弦波で振動させ、インパクトフレッティングを発生させる。Z 方向の振動を X 方向の 2 倍の振動数に設定し、下部試験片が 1 往復する間に上部試験片を 2 回衝突させる。X 軸方向を 40Hz、Z 軸方向を 80Hz で駆動させた場合に生じる最小の非接触時間は約 6ms であり、上部試験片が 1 衝突するごとに停止時間を設け、非接触時間を制御する。本稿では非接触時間を 6~44ms にて、また実験時間を 5000 秒で一定として実験を行う。

下部試験片は腐食溶液で満たされた容器に設置され、下部試験片を作用極としてポテンショスタットに接続される。参照電極には飽和カロメル電極 (Saturated Calomel Electrode)，対極には 30mm×30mm×t0.2mm の白金板を用いた。本研究では、上部試験片に ϕ 6.4mm の Al₂O₃ ボール (Ra:0.1μm, HV1800)，下部試験片にはバフ研磨で仕上げた ϕ 10mm×3mm の 690 系 Ni 基合金のディスク (Ra:0.01-0.02μm) とした。腐食溶液に 0.1mol/L Na₂SO₄ 溶液を用い、試験の前処理として 10 分間のカソード処理の後、所定の電位に設定後 2 時間程度待機させ、表面の電流を安定させてから試験を行った。試験条件を Table 1, 690 系 Ni 基合金の化学組成を Table 2 に示す。また、試験後の摩耗痕は共焦点型レーザー顕微鏡により観察及び測定された。摩耗の評価については、過去の研究²⁾から測定電流を時間で積分して得られた電荷に対し、ファラデーの法則に従い算出された体積は、形状測定から得られた基準面より下部の体積とほぼ一致することがわかっている。そのため本稿においても同様に、測定した電流を基に算出された体積を用いる。その際 690 系 Ni 基合金の電気化学当量は 0.2653mg/As とした。

Table 1 Experimental conditions for impact fretting wear test

Impact load, N	3
Amplitude (in X dir.), μm	50
Frequency, Hz	X:40, Z:80
Non-contact time t, ms	6, 31, 44
Test time, s	5000
Number of cycles	50000~200000
Water temperature T, °C	30, 50, 70, 90
Solution	Na ₂ SO ₄ aq. 0.1mol/L
Potential, mV (vs. SCE)	+200
Electric conductivity, μS/cm	15000~16000 (at 25 °C)
pH	10(NH ₃ aq. added)

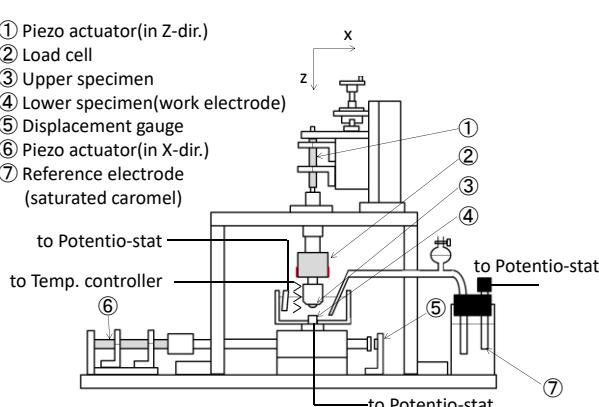


Fig. 1 Schematic diagram of impact-fretting test rig

Table 2 Chemical composition of Ni-base alloy 690

C	Mn	P	S	Si	Ni	Cr	Cu	Fe
0.03	0.11	0.007	0.001	0.22	59.98	29.15	0.02	10.02

3. 実験結果及び考察

摩耗痕の表面形状により得られた比摩耗量および摩耗痕の例をそれぞれ **Fig. 2**, **Fig. 3** に示す。比摩耗量は非接触時間とともに増加する傾向にある。また非接触時間 6ms では温度とともに比摩耗量が増加し、90°C においては 30°C と比較して約 3.2 倍を示した。しかし非接触時間 31ms, 44ms では 70°C から 90°C にかけて比摩耗量が減少した。

Figure 4 にポテンショスタットにより測定された電流の例を示す。温度 90°C, 非接触時間 6ms では電流は比較的高く、試験終了直前では $60\mu\text{A}$ 程度を示した。これに対し非接触時間 44ms では $15\mu\text{A}$ 前後で推移した。温度が 90°C かつ非接触時間が 31ms 以上では厚く強固に形成された酸化被膜によって摩耗が低減されたが、非接触時間 6ms ではその被膜が保護作用を示すには厚さが十分ではなく、比摩耗量は温度とともに増加したと考えられる。

非接触時間 44ms, 温度 70°C 及び 90°C で試験した際に得られた電流と荷重の例を **Fig. 5** に示す。最大荷重 3N に到達後、除荷中に電流が急激に上昇し、荷重が 0 付近まで低下して間もなく電流はピークを示し、その後電流は急速に減衰した。これはインパクトフレッティングによって酸化被膜が破壊されたことに起因したアノード反応の発生と、再不動態化に至るまでの挙動を示していると考えられる。荷重がピークを迎えるまで接触面積が増大しつつ両試験片ではすべりが生じ、表面は機械的作用による損傷を受ける。その後の除荷の過程で接触面積は小さくなりながら、損傷面は腐食溶液と接触し、アノード電流が発生する。またそれに伴う再不動態化により電流が減衰した。再衝突に至るまでに 90°C では $0\mu\text{A}$ 付近、70°C では $10\mu\text{A}$ 前後まで低下しており、90°C では 70°C に比べ急速に減衰したことがわかる。またピーク電流はそれほど同等の値を示しているが、これは 90°C かつ 44ms の非接触時間では、前述のように強固な酸化被膜の形成により、ピーク電流が摩耗面における腐食生成物の除去量とともに低下したためと推察される。

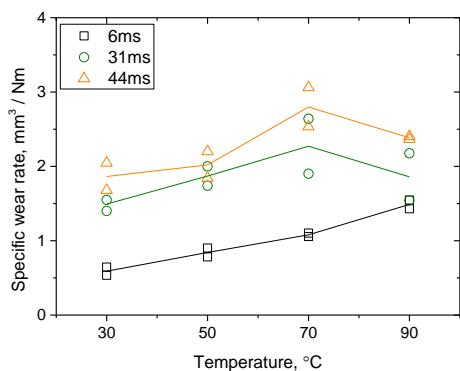


Fig. 2 Specific wear rate of Ni-base alloy 690 obtained from Faraday's law

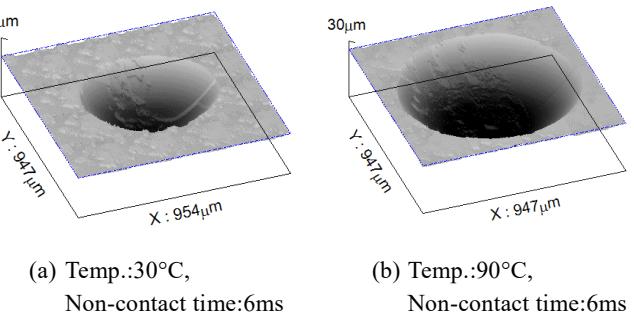


Fig. 3 Typical wear scar of Ni base alloy 690 disk

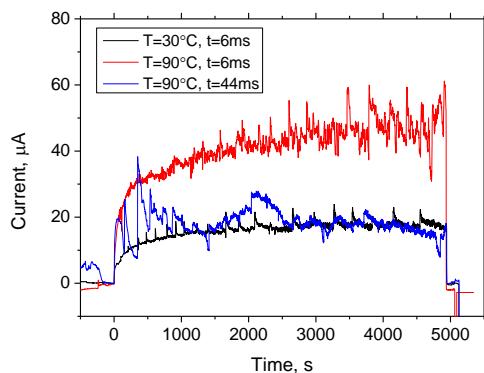


Fig. 4 Current behavior of Ni base alloy 690 under impact fretting against Al_2O_3 ball in Na_2SO_4 solution

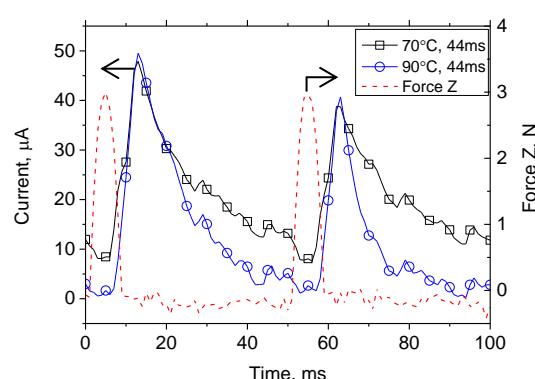


Fig. 5 Typical current and load behavior of Ni base alloy 690 during one cycle of impact fretting

4. 結言

本研究では Na_2SO_4 溶液中の 690 系 Ni 基合金のインパクトフレッティング摩耗に及ぼす腐食の影響について、電気化学的手法を用いて調査した。その結果、本研究の非接触時間が 6ms において、温度 30°C から 90°C では、水温とともに比摩耗量および電流は増大した。温度 90°C では他の温度と比べて急速な不動態化が生じ、非接触時間 31ms 以上において成長したその被膜は保護作用を示し、比摩耗量は低下した。

文献

- 1) J. Y. Yun et al., Wear, 313 (2014) pp.83-88.
- 2) 佐藤ら, 日本機械学会論文集, 88, 906 (2022) 21.