

住友金属工業(株) 中央技術研究所 榎木義淳 志田善明
吉川州彦 諸石大司

1. 緒言

高温ガス炉には、現在、発電用、多目的用および原子力製鉄用HTGRがあり、後者ほど炉出口温度が高い。これらの熱交換器用材料としては発電用にはインコロイ800、原子力製鉄用にはNi基耐熱合金等の使用が考えられており、高温ガス炉雰囲気中でHe中に含まれる不純物の影響を受けて、内部酸化、脱浸炭、脱クロム等の現象による高温性質の変化が予想されるため、高温ガス炉用耐熱材料のHe中挙動を把握することが極めて重要であり、これまでも多くの研究が行なわれている^{(1)~(9)}。本研究ではこのような情勢を考慮して、高温ガス炉近似He中でのインコロイ800およびNi基耐熱合金の腐食およびクリープ挙動について検討したのでこれらの結果を報告する。

2. 試験方法

He中の腐食およびクリープ破断試験は、ガス循環部、精製部、不純物ガス混合部を経て各試験装置にガスが供給されるHeループ試験装置を用いて行なった。試験雰囲気としては、インコロイ800では発電用高温ガス炉近似Heを考慮し、Ni基耐熱合金については原子力製鉄用高温ガス炉の不純物組成を考慮したものであり、試験時のHe中不純物はガスクロマトグラフと露点計を用いて分析した。なおHeガス流量は腐食試験では16 CC/min・cm² (インコロイ800) および25 CC/min・cm² (Ni基合金)とし、クリープ破断試験では100 CC/minで行なった。

3. 供試材

インコロイ800の腐食試験では、内部酸化の要因であるTi, Alを主として変化させ、さらにC, Si, Mn, Ni, Nb, Zrの影響についても検討した。また通常成分材についてクリープ破断試験を行なった。Ni基合金については、原子力製鉄熱交換器用として当社で開発したNi-27.5Cr-5Mo-5W合金⁽¹⁰⁾のクリープ破断試験を行ない、Ni-Cr-Mo-W系合金(Cr: 10~30%, Mo, W: 0~35%)について腐食試験を行なった。腐食試験片は3t×5w×30~40ℓであり、クリープ破断試験片は前者では6w×0.7t×30G・Lの板状、後者では6φ×30G・Lの棒状試験片を用いた。試験片の表面はいずれも機械加工後エメリー紙800メッシュ(インコロイ800の腐食試験片のみ600メッシュ)にて仕上げた。

4. インコロイ800のHe中挙動

表1. 供試材化学成分(1)

(wt %)

試験項目	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Ti	Al	Nb	Zr
腐食	0.06 0.22	0.3 1.5	0.6 2.2	0.01	0.006	31.5 70	20.0	0 1.8	0 2.7	0 1.0	0 0.1
クリープ	0.07	0.48	0.87	0.016	0.005	33.03	20.75	0.84	0.44	—	—

4.1 試験条件

供試材は腐食試験については、50kg大気高周波溶製、クリープ破断試験については8ton電気炉溶製したものである。いずれも溶製後鍛造、圧延した後1150℃で溶体化処理を施した。化学成分を表1に示す。

試験雰囲気はGA社がPeach-Bottom炉の運転条件に基づき定常運転時近似ガスとして提案

表2. He中不純物組成(1)

(ppm)

	H ₂	N ₂ O	CO	CO ₂	CH ₄	O ₂	N ₂
正常運転時想定ガス	200	≤ 1	10	—	20	< 1	< 1
リーク想定ガス	1500	≤ 1	450	—	50	< 1	< 1

したガス組成に準拠した。さらに腐食試験では、蒸気発生器より水または蒸気がリークした場合を想定した雰囲気下でも行なった。表2にこれらのガス組成を示す。

4.2 腐食挙動

(1) インコロイ800の腐食挙動

正常運転時想定ガスによるインコロイ800の酸化は殆んど肉厚減少をもたらさないが、粒界酸化を生じている。粒界酸化は図1に示すように800℃以下ではほぼ放物線的に進行し、800℃、3000hrで75μ程度の深さまで達する速さであった。酸化スケールの構造は図2に示すごとく、表面スケールはMn, Cr, Si, Ti, Alがこの順に外側から濃化しており、最外層はMnO・Cr₂O₃となって草状に存在する。その下層にCr₂O₃が生じ、粒界酸化物はAl, Ti 酸化物であり、進行先端はAl 酸化物よりなる。酸化物近傍では選択酸化により生じた組成変化がみられ、スケール直下では1.5Cr, 0.3Si, 0.2Mn, 0.05Ti, 0.2Al程度の組成になっており、炭化物析出のないdenuded zoneが生じている。

(2) 添加合金元素の影響

インコロイ800の内部酸化は粒界に沿ったAl, Ti 酸化物の析出からなるが、内部酸化の状態は合金元素量、温度によって変わってくる。800℃で見るとAl, Ti を含まない場合は内部酸化が発生していない。Al 単独では0.4~1%の範囲は粒界酸化優先型であり、1.5~2.5%では全面に均一な内部酸化を生じ、2.5%以上では内部酸化は生じなくなる。Ti 単独では粒界酸化型となっている。Ti, Al 複合添加になるとTi が多いと粒界酸化型で、Al が多いと粒内にも内部酸化を伴う粒界酸化優先型となる。Al が2%以上になると内部酸化は生じなくなる。内部酸化侵入深さを図3に示す。Ti, Al 添加のない場合Mn, Si が多

いと酸化は抑制されるが、Ti, Al 添加の場合は粒界酸化はMn, Si によって抑制されない。脱浸炭については、インコロイ800はこの条件で浸炭するが、Al, Ti 量を変えても図4に示すような浸炭傾向にある。

4.3 クリープ挙動

700~1000℃でのクリープ破断試験結果

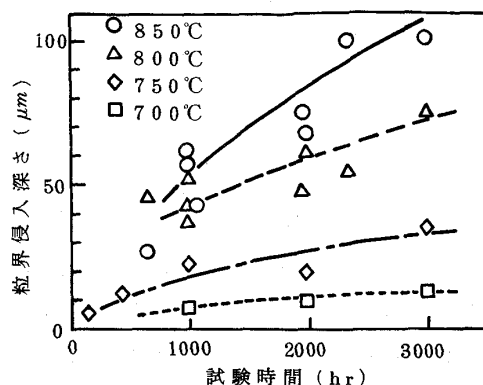


図1. インコロイ800の正常運転時想定ガス中における粒界酸化侵入速度

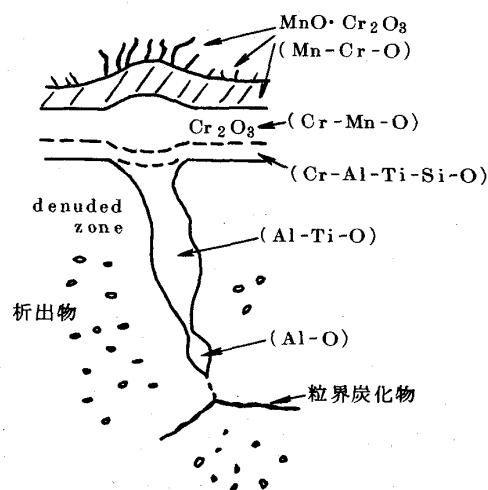


図2. インコロイ800のスケール構造の模式図
(正常運転時想定ガス)

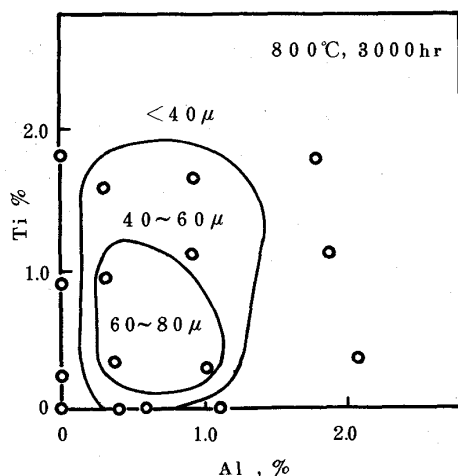


図3. 内部酸化侵入深さに及ぼすAl, Tiの影響
(正常運転時想定ガス)

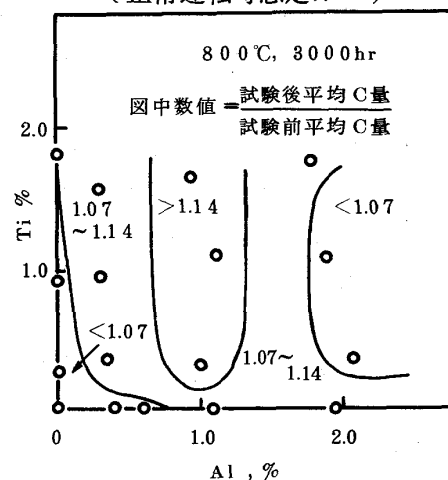


図4. 浸炭比に及ぼすAl, Tiの影響
(正常運転時想定ガス)

を図5に示すが、He 中と大気中との強度差は殆んど認められない。しかし約1000 hr の比較的長時間データではHe 中の第3期クリープの時間が短くなっている。酸化被膜はHe 中、大気中とも Cr_2O_3 とスピネルの2種類であり、Al が粒界に沿って内部酸化している。Ti はむしろ表面の酸化膜中やメタルと酸化膜の境界付近に集まっており、Cr 欠乏層はHe 中より大気中の方が大きい。一方、雰囲気による表面クラックの数や深さには顕著な差は見られないが、大気中の表面クラック内にはかなりの酸化膜が認められる。今回調査したクリープ破断試験材ではクラックが多数発生しているためばクラックと内部酸化との区別が困難であり、内部酸化に関する十分な検討はできなかったが、著者らはこれまでに、内部酸化深さはHe 中より大気中の方が大きいことを明らかにしている⁽⁴⁾ことから、表面近傍の変質層深さは大気中の方が大きいと考えられる。しかし、大気中では酸化被膜生成による強化効果が考えられ、クラック内部に酸化物が生成され、クラック先端部の鈍化効果がある⁽⁸⁾ために、両者の影響が相殺されてHe 中と大気中との強度差が認められなかったと考えられる。

表3. 供試材化学成分(2)

(wt %)

試験項目	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	W	B	Zr
クリープ	0.04	0.02	0.82	0.001	0.009	27.65	5.02	5.04	0.0052	0.017
腐食	0.07	<0.01	0.50	<0.01	<0.01	10/30	0/35	0/35	0.004	0.03
5%づつ変化										

5. Hi 基合金のHe 中挙動

5.1 試験条件

供試材はいずれも真空溶製、鍛造後溶体化処理したものであり、化学成分および試験雰囲気を表3、表4に示す。

5.2 Ni-27.5Cr-5Mo-5W 合金のクリープ挙動

1000℃でのクリープ破断試験結果を図6に示す。He 中では大気中に比較して破断強度が低下するが、長時間側になるとその度合が小さくなっている。クリープ曲線を比較すると大気中では第2期クリープ段階と第3期クリープ段階が明瞭に区別できないのに対し、He 中でははっきりと区別され、第3期開始から破断に至るまでの時間が大気中より短いのが特徴である。またHe 中での酸化被膜は非常に薄く、短時間では Cr_2O_3 のみであるが試験時間が長くなると写真1に示すように Cr_2O_3 の最外層にMnを含むスピネルが形成することが確認されている。組織的には、本合金は内部酸化は全く

見られず、脱浸炭についても雰囲気による差は殆んど認められないが、Cr 欠乏層深さは大気中の方が大きい。一方表面クラックは、大気中では粒界だけでなく粒内にも多数みられ、試験片の内部にも粒界

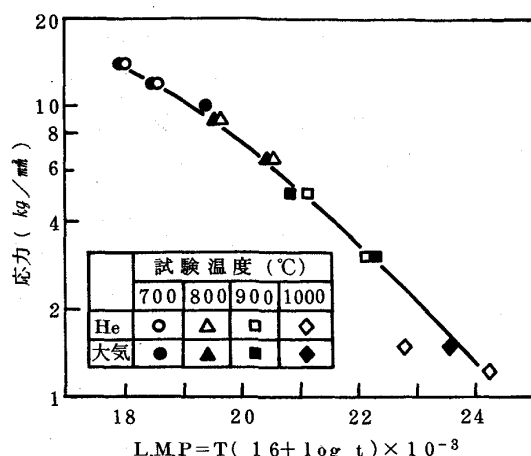


図5. インコイ800のクリープ破断試験結果

表4. He 中不純物組成(2)

(ppm)

H ₂	H ₂ O	CO	CO ₂	CH ₄	O ₂	N ₂
300	3	100	1	4	<1	<1

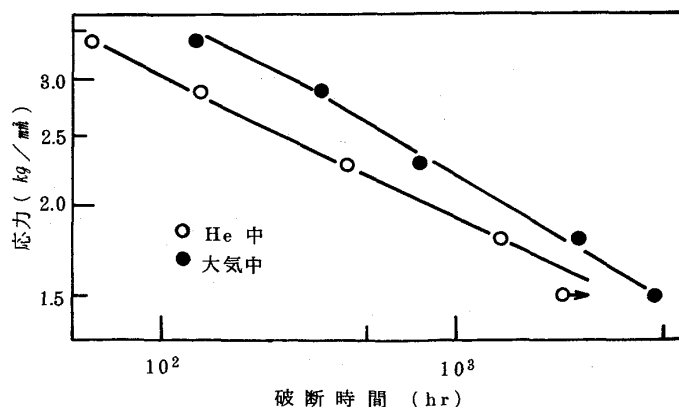


図6. クリープ破断応力-時間線図

クラックが発生しているのに対し、He 中では表面からの粒界クラックしか認められない。以上のことから He 中では形成される酸化被膜の厚さが、特に短時間側で薄いために、酸化膜の強化作用が得られずクラックが発生し、一旦発生するとクラックの伝播を抑える力が大気中に比較して弱いために、伝播しやすいところがどんどん成長していくことが He 中での強度低下の一因と考えられる。

5.3 Ni-Cr-Mo-W 合金の腐食挙動

1050°C で 200 hr 加熱した試験材について試験前後の重量変化および脱浸炭挙動を検討した。図7は10Cr材と25Cr材の試験前後の平均C量の比を示したもので、Cr, Mo, Wの増加により脱炭が抑制されることがわかる。また本試験においては酸化被膜の剥離は特に見られず、重量変化がほぼ脱浸炭に対応している。

6. まとめ

(1) インコイ 800 の He 中腐食挙動から見た問題点としては、Ti, Al が含有されているために生ずる粒界酸化であり、粒界酸化に対して通常成

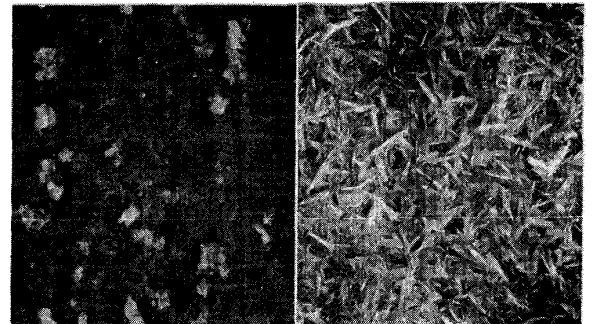
分の Ti, Al 量は好ましくない範囲にあるが、今回行った 700 ~ 1000°C でのクリープ破断強度は大気中と殆んど差がなく、発電用ガス炉の使用温度付近では、クリープ破断強度に影響をもたらすほど大きい侵入深さはないと思われる。

(2) Ni-27.5Cr-5Mo-5W 合金の 1000°C での He 中クリープ破断強度は大気中に比較して若干低下するが、長時間側ではその度合が小さく、クラック伝播挙動が強度差の一因と考えられる。

(3) Ni-Cr-Mo-W 系合金の He 中腐食挙動については Cr, Mo, W の増加が脱炭抑制に効果がある。

〔文 献〕

- 1) D.S. Wood : British nuclear Energy Society Conference , 1971, paper No. 18
- 2) R.A.U. Huddle : 同上, 1974, Nov. paper No. 40
- 3) H.G.A. Bates : 同上, 1974, Sep. paper No. 13
- 4) R.H. Cook : PETTEN International Conference on Alloy 800, 1978, K 1
- 5) J.G.Y. Chow : 同上, 1978, K 19
- 6) J.E. Forrest : 同上, 1978, K 29
- 7) 吉田他 : 学振第 123 委研究報告, vol 15, 1974, P 265
- 8) 仲西他 : 同上, vol 19, 1978, P 23
- 9) 村瀬他 : 日本原子力学会誌, vol 18, 1976, P 641
- 10) 行俊他 : 学振第 123 委研究報告, vol 18, 1977, P 163
- 11) 諸石他 : 日本原子力学会分科会予稿集, 1975, P 29



(a) 58 hr 破断材 (b) 1402 hr 破断材
5μ

写真 1. He 中酸化被膜の形態

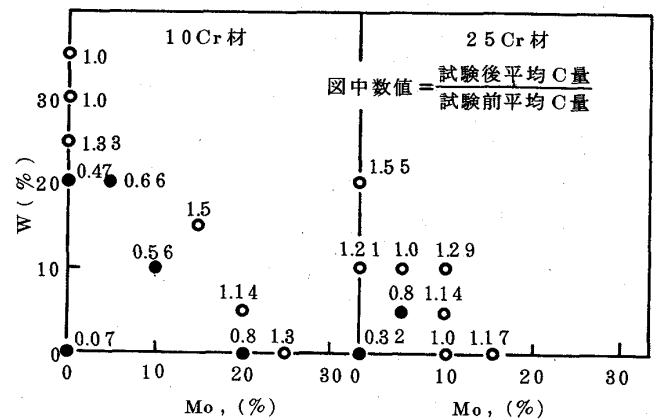


図 7. 脱浸炭挙動と Cr, Mo, W 量との関係