

(439) ハステロイ X₁ の還元ガス中における水素透過

金材技研

岸本直樹

田辺 龍彦

吉田平太郎

渡辺 亮治

I. 緒言

多くの金属材料において、その表面状態が水素透過性に著しい影響を与えることは、良く知られている。通常、合金を構成している元素全てについて、熱力学的に酸化されない条件を達成することは、困難なため極力表面の影響を避けるよう努めて、水素透過が測定されている。ところが、高温ガス炉や核融合炉材料の実機における環境においては、多少なりとも表面酸化が避けられない。そこで本報告では逆に表面生成物に重点を置き、高温ガス炉の中間熱交換器候補材料ハステロイXRに着目して、還元ガス(80% H₂, 15% CO, 5% CO₂)中の水素透過性を、純水素中の結果と比較しつつ検討する。又、この材料を、表面生成物と、合金自体の2相物質としてとらえる観点から、表面生成物の影響を考察する。

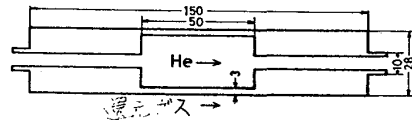


図1. 試料形状.

II. 実験方法

試料は、図1に示すような形状で、中央付近の水素透過部分はエメリー紙04番まで研磨した。試料の一端にヘリウム(1 l/min)、外側に還元ガス(0.5 l/min)又は純水素(1 l/min)を流し、ヘリウム中に混入する水素を、ガスクロ・四重極質量分析計で検出し、水素透過量を求めた。同時に、短冊形の試料(10×20×2 mm³)を、水素透過用試料に取り付けておき、重量変化、X線回折、EPMAによる表面生成物の同定、形態観察用に供した。

III. 実験結果

図2は、還元ガス中で、温度一定条件下での水素透過量の時間変化を示す。水素透過量は、昇温直後より時間とともに減少し、約10時間経過後は、 $t^{1/2}$ に比例して減少していることがわかる。昇温後しばらくは、合金中の水素透過の混合律速であるが、長時間側では、表面生成物の水素透過で律速されていることを示している。長時間側での時間依存性は、比較的均質な表面層が、金属イオンの拡散律速で成長していることと対応していると考えられる。特に、800℃に関しては、単一の表面生成物が時間とともに $t^{1/2}$ に従って成長すると思えば理解できる。還元ガス中の水素透過の大きな特徴は、高温ほど、水素透過量が減少することである。但し、同一の酸化膜の温度依存性は、正の温度係数をもつ。この結果は、酸化物の質的相違に主点がある。高温ほど酸化反応速度が大きく、より厚い酸化膜を生成し、水素透過を阻害するとも考えられるが、重量変化、EPMAそしてX線回折の結果によれば、表面生成物の単純な量的変化によって、水素透過量が減少するのではなく、むしろ、酸化物の(形態的相違も含めて)質的相違が関与していると考えられる。図3に、1000℃、50時間後の試料の断面を示した。高温になるに従、Cr₂O₃に対して、MnCr₂O₄が顕著になることから、高温の長時間での水素透過は、マンガンスピネル層で決まっており、それが有効な障壁になっていると考えられる。

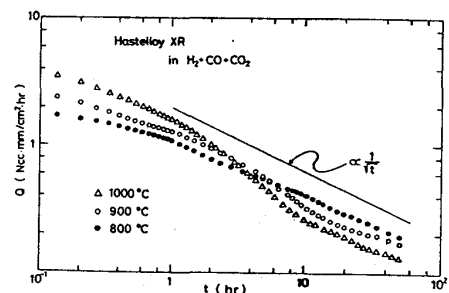


図2. 水素透過量の時間依存性.

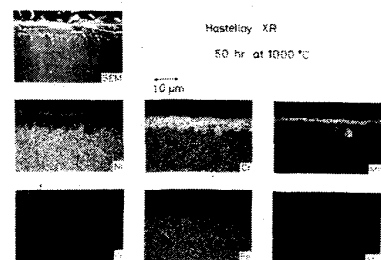


図3. 試料断面のEPMA面分析.