

## (674) 不純ヘリウム中における耐熱合金の脱浸炭挙動におよぼすSiの影響

金属材料技術研究所 坂井義和 田辺龍彦  
鈴木正 吉田平太郎

## 1. 緒言

高温ガス炉の熱交換器に使用される耐熱合金は冷却材に含まれる不純物によって酸化・脱浸炭の腐食をうけ、そのクリープ破断寿命

は脱浸炭に著しく影響される。脱浸炭挙動はHe中の不純物組成のみならず、温度や合金組成によっても異なる。本報では脱浸炭挙動に及ぼす合金組成及び温度の効果を調べるために、4種類の合金について800~1000°Cの第2He中で腐食試験を行なった結果を報告する。

## 2. 実験方法

表1に供試材の化学組成を示す。F-1はSUS304相当、F-2はインコロイ900相当、F-3はSUSXM15J1相当の合金である。試験片は $20 \times 10 \times 6\text{ mm}$ の板状でエメリー紙1200番で研磨した。腐食試験は800, 850, 900, 950, 1000°Cの各温度で500hr行なった。ガス流量は300cc/minである。表2にHeガスに含まれる不純物組成を示す。試験後、重量変化、炭素含有量変化、組織変化の観察、EPMAによる観察、表面腐食生成物のX線回折による同定、エネルギー分散型X線分析装置による形態観察及び構成元素の定量分析を行なった。

## 3. 実験結果

図1に500hr腐食後の試料表面から1mmの部分の炭素含有量変化と温度の関係を示す。F-3を除く合金は900~950°Cで浸炭し、1000°Cでは逆に著しく脱炭する。これらに対しF-3は800~1000°Cの範囲で極くわずか浸炭するのみで脱浸炭の温度依存性是非常に少ない。これはSiの添加によって脱浸炭挙動が抑制されることが示唆している。酸化皮膜についてみると、X線回折及びEPMAによる同定の結果、F-1, 2, 3合金共にMnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>及びCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が生成している。しかし低Si含有材F-1, F-2は酸化物-地金界面にクサビ状のSiの内部酸化物が認められるが、高Si含有材F-3においてはSiの内部酸化物は認められない。深瀬らは大気中酸化で13Ni-18Cr-3.5Si合金は生成酸化物が強く固着しやすく離現象が認められない間は、クサビ状の内部酸化物SiO<sub>2</sub>はまったく検出されず、酸化物のはく離が生じたときにはじめて内部酸化物SiO<sub>2</sub>が生成されると報告している。これらのことから高Si含有材F-3の酸化皮膜の保護性が非常に優れていると思われる。このような合金で3.5%程度のSi添加は表面酸化皮膜Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>をより緻密で保護的な酸化皮膜にする働きがあり、それによって雰囲気との反応界面が酸化皮膜表面となり、脱浸炭挙動が抑制されると考えられる。

文献(1) 深瀬幸重、根本力男 鉄と鋼 63 (1977) P 688

表1 供試材の化学組成 (wt%)

	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	Ti	Al	Fe
F-1	0.063	0.59	0.98	8.69	18.00	0.04	—	—	Bal
F-2	0.061	0.55	0.94	31.27	20.76	0.03	0.43	—	Bal
F-3	0.057	3.38	0.48	13.13	18.84	0.07	—	—	Bal
Inconel 617	0.070	0.19	0.05	Bal	20.31	8.64	0.57	0.72	1.02

表2 第2He中の不純物組成 (ppm)

H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
3	300	1	100	4	N.D.	<5

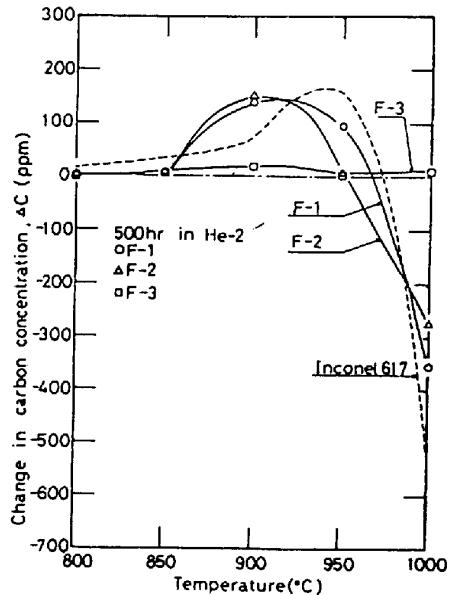


図1 腐食後の炭素含有量変化

図2は500hr腐食後の試料表面から1mmの部分の炭素含有量変化と温度の関係を示す。F-3を除く合金は900~950°Cで浸炭し、1000°Cでは逆に著しく脱炭する。これらに対しF-3は800~1000°Cの範囲で極くわずか浸炭するのみで脱浸炭の温度依存性是非常に少ない。これはSiの添加によって脱浸炭挙動が抑制されることが示唆している。酸化皮膜についてみると、X線回折及びEPMAによる同定の結果、F-1, 2, 3合金共にMnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>及びCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が生成している。しかし低Si含有材F-1, F-2は酸化物-地金界面にクサビ状のSiの内部酸化物が認められるが、高Si含有材F-3においてはSiの内部酸化物は認められない。深瀬らは大気中酸化で13Ni-18Cr-3.5Si合金は生成酸化物が強く固着しやすく離現象が認められない間は、クサビ状の内部酸化物SiO<sub>2</sub>はまったく検出されず、酸化物のはく離が生じたときにはじめて内部酸化物SiO<sub>2</sub>が生成されると報告している。これらのことから高Si含有材F-3の酸化皮膜の保護性が非常に優れていると思われる。このような合金で3.5%程度のSi添加は表面酸化皮膜Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>をより緻密で保護的な酸化皮膜にする働きがあり、それによって雰囲気との反応界面が酸化皮膜表面となり、脱浸炭挙動が抑制されると考えられる。