

## 技術報告

UDC 621.039.52 : 669.018.44 : 620.193.5 : 661.939.1

## 超合金の不純物を含むヘリウム中での酸化について\*

榊原 瑞夫\*\*・番野 郁男\*\*・関野 昌蔵\*\*

## Oxidation of Superalloys in Impure Helium

Mizuo SAKAKIBARA, Ikuo BANNO, and Shozo SEKINO

## Synopsis:

An investigation was made to clarify the corrosion of several superalloys in impure helium.

The corrosion in helium was more severe than in air. This corrosion was due to the insufficiency in supply of oxidizing species to form a continuous protective scale. For this reason, the severe corrosion occurred with the formation of Cr-denuded zone and with internal oxidation.

This oxidation could be reduced by the surface treatment, such as calorizing and pre-oxidizing in air to form a protective film on the surface.

(Received Jan. 14, 1974)

## 1. 緒 言

世界的にエネルギー危機がさげばれている今日、公害のないきれいで膨大な新エネルギーの出現が期待されている。このエネルギーとして石炭ガス化および水素の利用が考えられている。しかし、石炭をガス化するにしても、水素を水から分離するにしても一次エネルギーが必要である。この一次エネルギーとして原子力発電、とくにエネルギー効率の高い高温ガス炉、さらに原子力エネルギーの直接利用が期待されている。すでに GGA 社で高温ガス炉が商用化されており前途は明るい。熱エネルギーを電力の媒介なしに直接各プロセスに使おうとすれば、ガス温度としては  $1000^{\circ}\text{C}$  がほしい。しかし  $1000^{\circ}\text{C}$  以上の超高温ガスを経済的に安全に使うにはまず耐熱材料の開発が要請される。とくに高温ガス炉で用いられる材料は微量の不純物を含むヘリウム雰囲気中にさらされるため、腐食が問題になる。ヘリウム中での腐食については口内外でのデータも少ないことから不明な点が多い。そこで  $1000^{\circ}\text{C}$  の不純ヘリウム中での腐食について検討した。

## 2. 実験方法

高温用材料として代表的な 9 種の超合金を用いて不純物を含むヘリウム中で腐食試験をおこなった。供試材の化学成分を Table 1 に示す。A は Incoloy 800, B は Inconel 600, C は Hastelloy C, D は Hastelloy X,

E は Inconel 617, F は IN 519, G は Incoloy 807, H は Inconel 625, I は Astroloy 相当の合金である。A, B, E, G, H, I は Al, Ti を含有する合金。C, D, E, H, I は Mo を含有する合金。E, I は Co 含有量の高いもの、F, G, H は Nb を含有する合金である。E は 1 t 容量のエルー式電弧炉で溶解後 1 t のエレクトロスラグ再溶解 (断面  $350\text{ mm } \phi$ ) したものの、そのほかは 20 kg の真空誘導炉で溶解した。A~H は厚さ 3 mm に圧延後、I は鑄造ままの状態で  $2 \times 20 \times 30\text{ mm}$  の試験片を採取した。その後 600# のエメリー研磨紙で全面研磨し、アルコール洗浄後乾燥した。腐食試験は研磨洗浄材と洗浄後  $800^{\circ}\text{C} \times 2\text{ hr}$  空気中で酸化させたもの (酸化による重量増はいずれの合金も  $0.07 \sim 0.075\text{ mg/cm}^2$  であつた) およびカロライジング処理したもの (膜厚  $0.3\text{ mm}$ ) についておこなつた。

腐食試験に用いたヘリウムガスは Table 2 に示す 2 種で A 種は市販の 99.99% 純度のヘリウムガス、B 種は高温ガス炉内条件の近似ガスである。また一部の合金はプロセスヒートとしての還元ガスを想定した  $65\% \text{H}_2 + 35\% \text{CO}$  ガスと  $35\% \text{H}_2 + 65\% \text{CO}$  ガス中で腐食させた。さらに比較のために静止空気中でも試験した。試験条件は大気圧下で試験片表面積に対して  $1.55\text{ cc/min/cm}^2$  の流速をもつ不純ヘリウム中、 $65\% \text{H}_2 + 35\% \text{CO}$  および

\* 昭和48年4月本会講演大会にて発表  
昭和49年1月14日受付

\*\* 新日本製鉄(株)八幡製鉄所技術研究所

Table 1. Chemical composition of alloys.

Alloy	C	Si	Mn	Ni	Cr	Fe	Mo	Co	W	Al	Ti	Nb
A	0.03	0.36	0.71	32.5	22.5	42.5	—	—	—	0.46	0.43	—
B	0.03	0.33	0.19	75.7	16.8	7.2	—	—	—	0.43	0.36	—
C	0.10	0.72	0.79	57.7	15.6	6.0	16.1	—	4.0	—	—	—
D	0.09	0.54	0.50	48.0	22.2	17.8	9.1	1.4	0.6	—	—	—
E	0.06	0.44	0.01	54.3	21.5	0.13	10.2	11.7	—	0.99	0.36	—
F	0.29	1.06	0.79	23.5	23.4	50.0	—	—	—	—	—	1.5
G	0.07	0.50	0.80	45.0	20.0	23.0	0.2	3.0	5.0	0.45	0.50	1.0
H	0.05	0.30	0.15	62.1	22.0	3.0	9.0	—	—	0.20	0.20	4.0
I	0.06	0.04	0.01	55.2	14.9	0.25	5.9	16.5	—	4.65	3.60	—

Table 2. Impurity levels in helium (ppm).

NOTE	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>
A	5.3	5.0	1.0	5.0	5.0	5.0
B	5.0	218.0	113.0	1.96	6.15	<1.0

35% $H_2$ +65% $CO$  中で  $1000^\circ C$  で 500, 600hr 腐食させた。また一部の合金は  $30\text{ kg/cm}^2$  圧下で  $7.1\text{ cc/min/cm}^2$  の流速をもつ B 種ヘリウム中で  $1000^\circ C$ , 500hr 腐食させた。腐食試験中いずれの場合もガスの分析は行なわなかった。腐食試験後大気圧下の試験材は剝離した全スケールとともに、高圧下の試験材は剝離したスケールは回収できず、密着したスケールとともに重量を測定した。またいずれの場合も酸化面を走査電顕で観察し、その後切断して酸化層および内部酸化について顕微鏡観察、EPMA 分析により検討した。

### 3. 実験結果

Fig. 1 に A 種ヘリウムガス中、空気中、65% $CO$ +35% $H_2$  中で  $1000^\circ C$ , 600hr 腐食した結果を示す。2~3 の合金を除くとヘリウム中および 65% $CO$ +35% $H_2$  では空気中に比較し腐食されやすかった。とくに合金 G はこの傾向が著しかった。

Fig. 2 に大気圧および  $30\text{ kg/cm}^2$  圧の B 種ヘリウム中で  $1000^\circ C$ , 500hr 腐食させたときの内部酸化の深さを示す。内部酸化は EPMA 分析により検討した。内部酸化は 2~3 の合金を除くと高圧下で試験したほうが深かった。

Fig. 3 に 600# 研摩材、 $800^\circ C$  で 2hr 予備酸化(酸化増量  $0.07\sim 0.075\text{ mg/cm}^2$ ) した試料および  $0.3\text{ mm}$  厚さのカロライジング処理した試料を  $1\text{ kg/cm}^2$  の A 種ヘリウム中で  $1000^\circ C$ , 600hr 腐食させた結果を示す。合金 D, E とくに E は 600# 研摩材に比較し、一度空気中で酸化させたもののほうが耐食性がすぐれていた。またいずれの合金でも表面にカロライジング処理することによって耐食性は向上した。このときの断面組織を Photo. 1

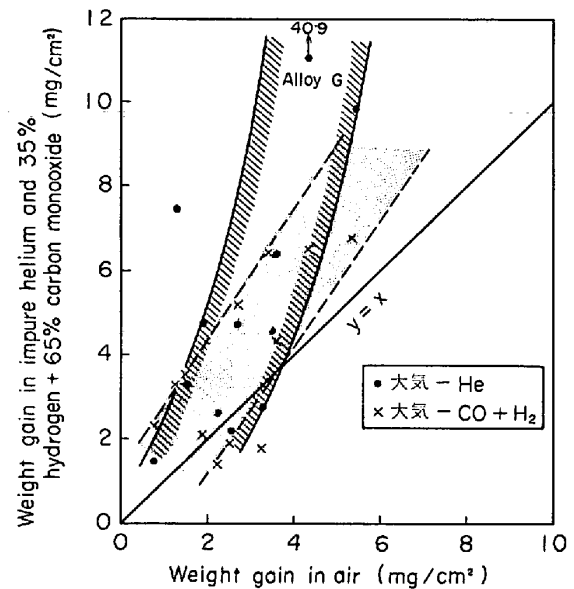


Fig. 1. Comparison of the weight gains exposed to  $1\text{ kg/cm}^2$  impure helium (A), 35% hydrogen-65% carbon monoxide and air for 600 hours at  $1000^\circ C$ .

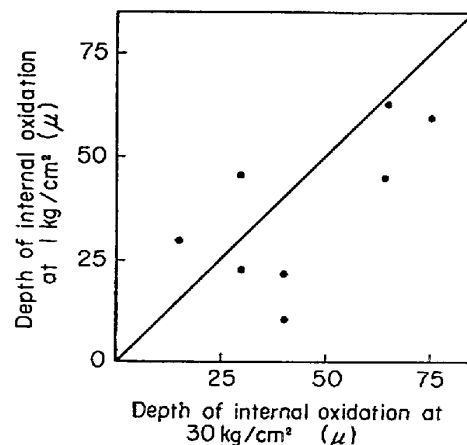


Fig. 2. Relation between the depths of internal oxidation exposed to  $1\text{ kg/cm}^2$  and  $30\text{ kg/cm}^2$  impure helium (B) for 500 hours at  $1000^\circ C$ .

に示す。600# 研摩材に比較し、表面処理することによって内部酸化がいちじるしく減少したことがわかる。

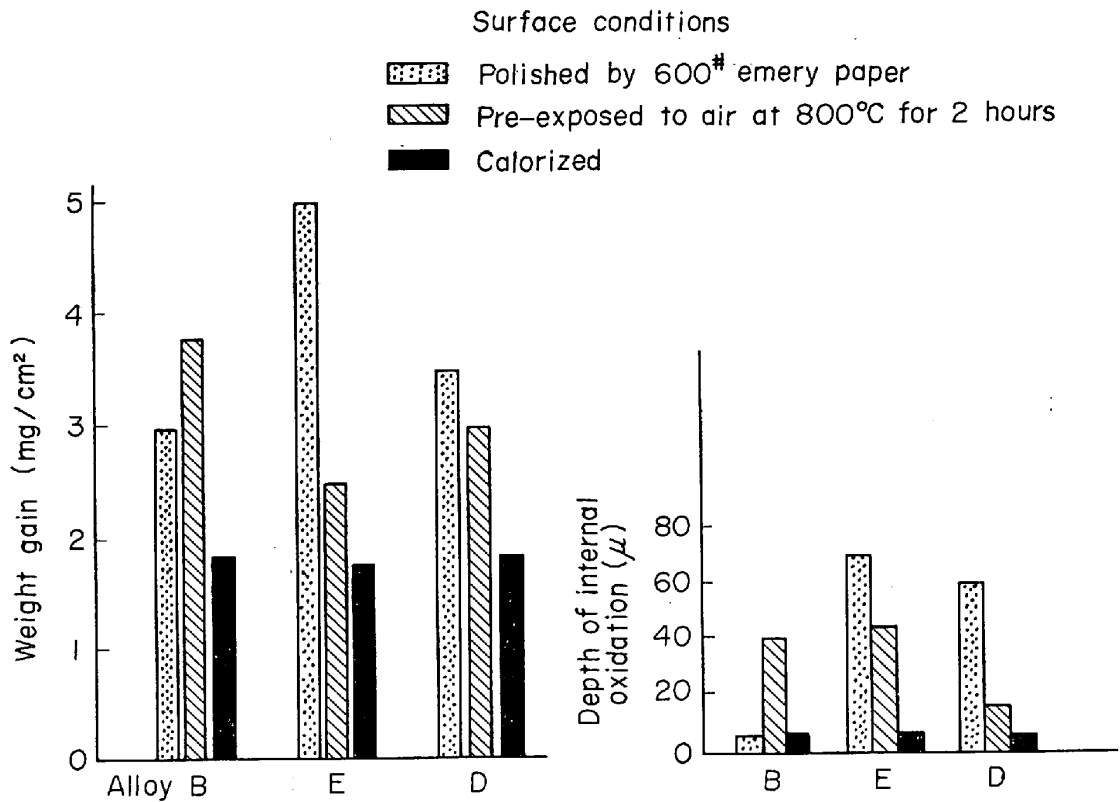


Fig. 3. Effect of the surface conditions on the weight gain and depth of internal oxidation exposed to 1 kg/cm<sup>2</sup> impure helium (A) for 600 hours at 1000°C.

Fig. 4 は各種雰囲気中で腐食させたB合金の酸化層と地の境界面から地の方向にCr量の変化を示したものである。A種ヘリウム中では地からの脱Crがおこりやすかつた。

Fig. 5 はA種ヘリウム中で腐食させた各合金の脱Crの程度を示す。合金によって大きな差があることがわかる。脱Crと内部酸化深さはFig. 6に示すように比例関係にあり、内部酸化が深いほど脱Crがはげしい。この脱Cr域の深さと合金中のCr, Ti, Al, Co, Nbにつ

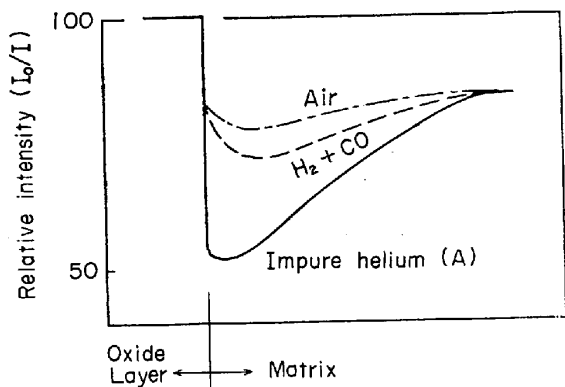


Fig. 4. Change of chromium content along depth direction in B alloy exposed to 1 kg/cm<sup>2</sup> various atmospheres at 1000°C for 600 hours.

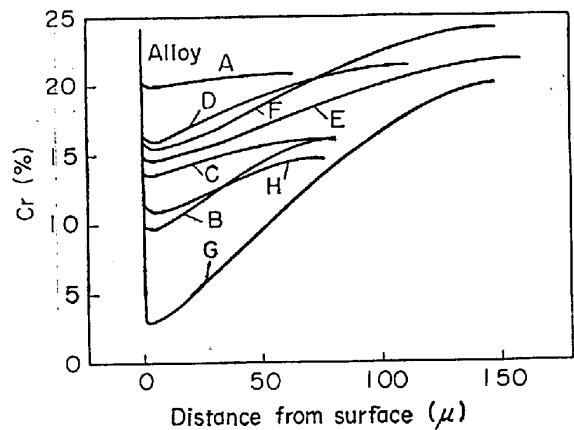


Fig. 5. change of chromium content along depth direction in various alloys exposed to 1 kg/cm<sup>2</sup> impure helium (A) atmosphere at 1000°C for 600 hours.

いて重回帰分析すると、脱Cr域の深さD(μ)に対し、調べた合金の範囲内ではCrとTiが有意で  $D = 14.8 + 4.72Cr + 52.5Ti$  で示された。ここでCr, Tiはいずれも重量%表示である。

Fig. 7 は計算値と実測値の関係を示す。実測値と計算値はよく一致していることがわかる。すなわち調べた合金の範囲内では内部酸化深さはCrとTiで律せられて

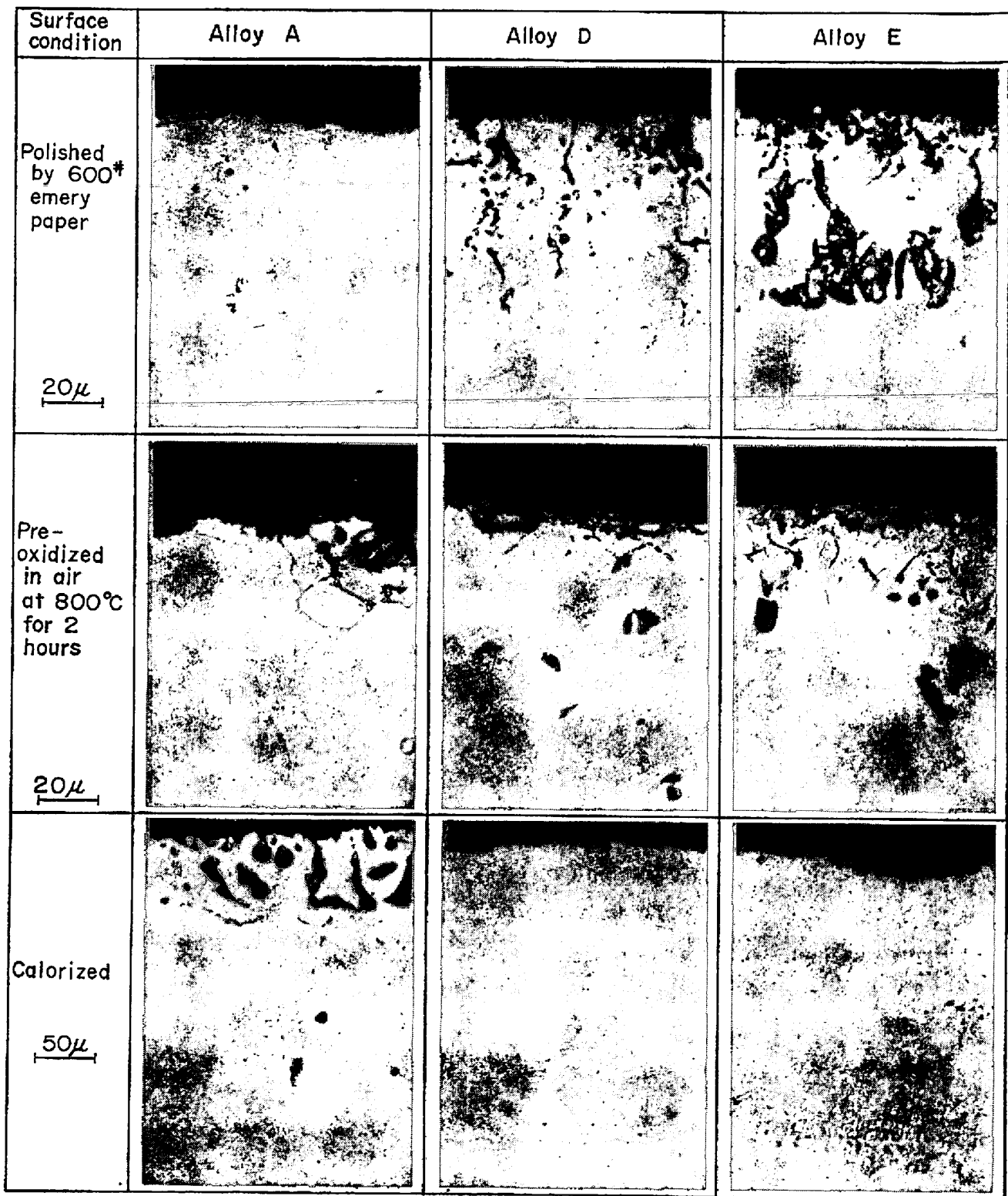


Photo. 1. Cross sectional view of the specimens of different surface conditions, oxidized in 1 kg/cm<sup>2</sup> impure helium (A) at 1000°C for 600 hours.

いることがわかった。

Photo. 2 は酸化層表面の走査電顕像を示す。酸化の少ない合金Dは表面に大きく剝離したスケールが散在するが、地と密着したスケールはなめらかで緻密であつた。

一方腐食の激しい合金Gはスケール全体が地に密着していない。腐食が中程度の合金Eは合金D型とG型のスケールが混在している。

Photo. 3 は酸化層の EPMA 分析結果を示す。酸化層

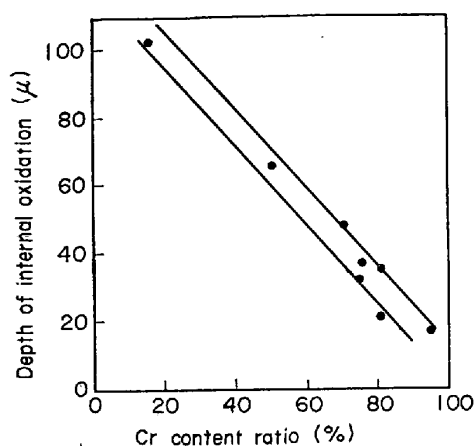


Fig. 6. Relation between the ratio of chromium content at surface to that in matrix and the depth of internal oxidation. The specimens were exposed to 1 kg/cm<sup>2</sup> impure helium (A) at 1000°C for 600 hours.

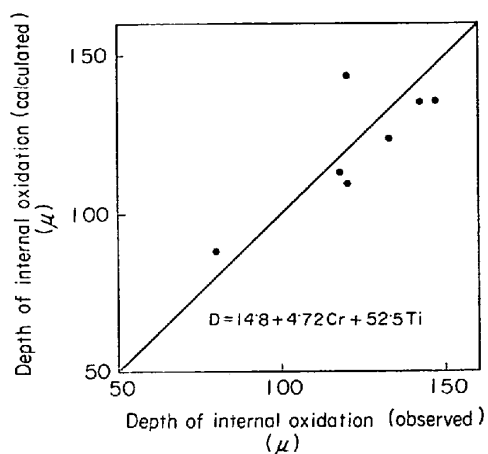


Fig. 7. Relation between the observed value and calculated value of the depth of internal oxidation exposed to 1 kg/cm<sup>2</sup> impure helium (A) for 600 hours at 1000°C.

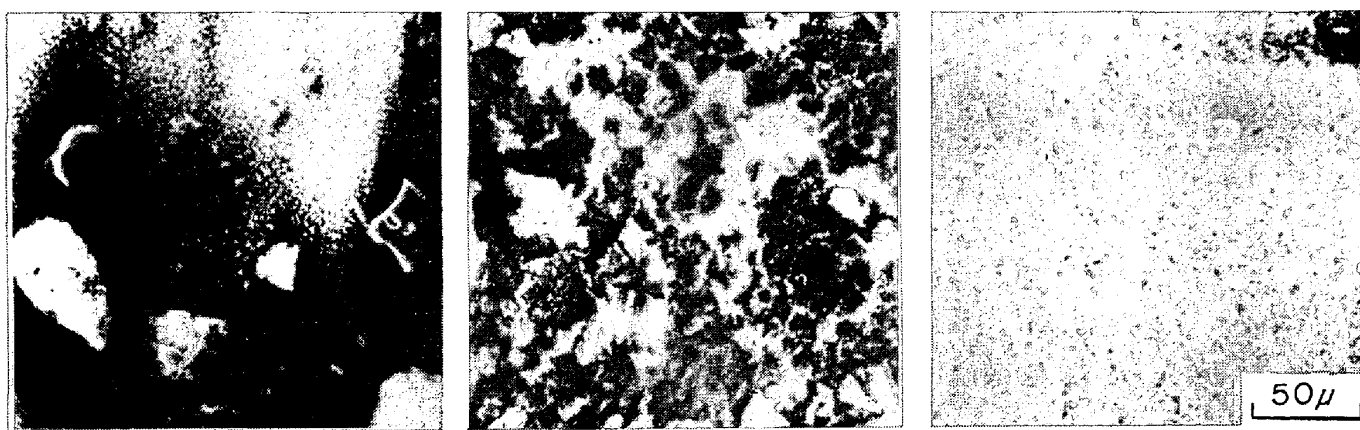


Photo. 2. Scanning electronmicrographs showing the scale surfaces. Specimens were exposed to 30 kg/cm<sup>2</sup> impure helium (B) at 1000°C for 500 hours.

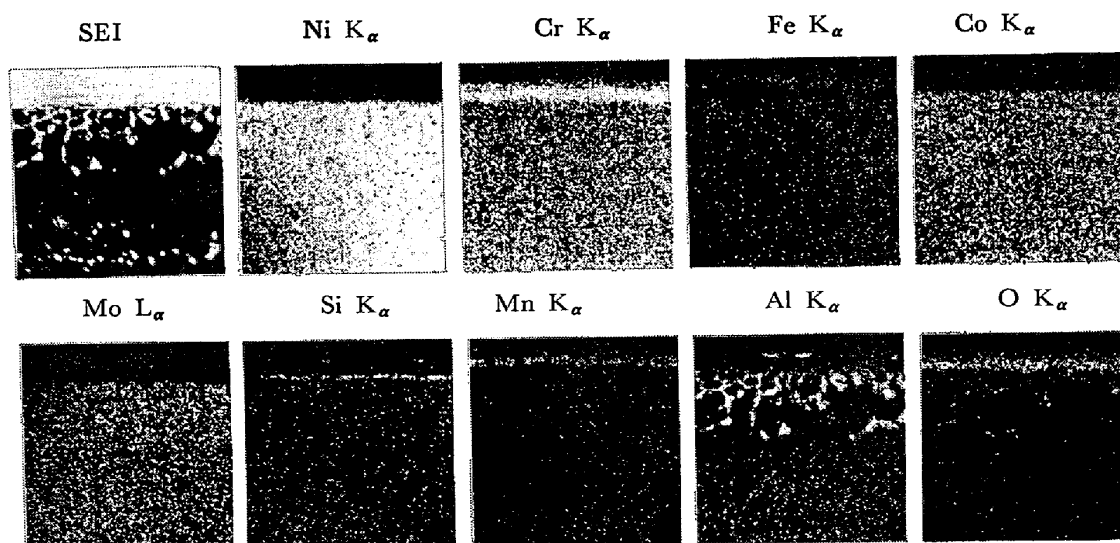


Photo. 3. Secondary electron image and characteristic X-ray images of various elements of the scale of E alloy. The specimen was exposed to 30 kg/cm<sup>2</sup> impure helium (B) at 1000°C for 500 hours.

中に濃縮している元素として Cr, Si, Mn, Al が, また酸化層中に濃縮していない元素として Fe, Ni, Co, Mo があげられた. この結果は R. A. U. HUDDLE<sup>1)</sup>らが高温ガス炉に使用される不純ヘリウム中での酸化について熱力学的に推察した結果と一致している. また詳細に観察すると, Cr 酸化層中に存在する Si, Mn 層は断続的であつた. このことは地表面をおつた酸化層が不均一で酸化に対して保護皮膜になりえないことを示していると考えられる.

#### 4. 考 察

本実験で用いた耐熱合金と不純ヘリウムの組み合わせにおいては空気中に比較しヘリウム中でのほうが腐食されやすい合金が多かつた. またヘリウム圧力が高いほど腐食をうけやすい合金があつた. 一方表面処理することによってこの腐食は軽減された. これらの原因について考察する.

不純ヘリウム中でできる酸化膜は Si, Mn, Cr の酸化物であつた. またこのヘリウム中では酸化ポテンシャルが低いためにできた酸化膜は Photo. 3 に示したように多孔質で断続的であつた. R. K. WILD<sup>2)</sup>は低圧酸素域で Nimonic 80A を酸化試験し, 酸素圧が低いと酸化層の密度は小さく, 多孔質であることを示している. これらのことから酸化ポテンシャルの低い不純ヘリウム中では酸化膜が保護膜になりえず, この断続部を通じて拡散の速い粒界にそつて酸素が進入し, 酸素と親和力の高い Al, Ti と結びつき激しい内部酸化をおこしたものと考えられる. このことから表面処理によって表面に緻密な酸化膜をつくつてやれば合金内への酸素の侵入が防げ, 酸化が軽減できると考えられる. この結果は Photo. 1 に示したとおりでその効果は顕著であつた. 一方内部酸化が Al, Ti などの選択酸化によっていることを考えるとカロライジングによる酸化の減少が奇異に感じられるが, 著者らの得た別の結果<sup>3)</sup>によると Al の含有量が 2% 付近で内部酸化をもつともうけやすく, それ以上増加し約 5% になると酸化増量, 内部酸化ともに軽微であつた. このことは Al 含有量が少ない場合酸化膜の主成分が Cr であつたのが, 高 Al 含有では Al を主体とした酸化膜になるためであろう.

高圧下での内部酸化深さは常圧下に比較し, 深くなるものと浅くなるものがあつた. CHARLOT<sup>4)</sup>らは Hastelloy X-280 を用い, 酸素分圧  $18\mu$  atm. から 1 気圧の空

気中までの範囲で実験し, 酸素分圧が低い場合密着性の保護被膜が生成せず, 良好な保護膜をえるには適当な酸素分圧が必要であるといつている. 著者らの結果では不純ヘリウム圧の高低が合金間の腐食傾向をかえている. ヘリウム圧の高低は酸化性不純物濃度の濃淡を意味し, CHARLOT<sup>4)</sup>らのいう適正酸素分圧が合金の種類によってことなつていることを示唆するものと考えられる.

#### 5. 結 論

本実験で用いた合金と不純ヘリウムの組み合わせにおいて次のことが結論できる.

1) 耐熱合金は不純ヘリウム中で酸化を激しくうける. これは酸化性不純分が少なく, できた酸化膜が断続的で保護膜になりえず, Cr の欠乏域が地の表面に形成されるとともに, 拡散しやすい粒界にそつて酸素が進入し, Al, Ti と結びついて激しい内部酸化をおこすためである.

2) 不純ヘリウム中の内部酸化は地表面での脱 Cr と関連がある. また内部酸化の深さ  $D(\mu)$  は合金中の Cr, Ti と関係があり,  $D=14.8+4.72\text{Cr}(\text{wt.}\%)+52.5\text{Ti}(\text{wt.}\%)$  であらわすことができた.

3) 空気中であらかじめ酸化させたもの, カロライジング処理によって表面に Al の富化層を与えたものは未処理のものに比較し不純ヘリウム中での耐食性が改善された.

4) ヘリウム圧力を常圧から  $30\text{ kg/cm}^2$  に高めた場合, 腐食されやすくなる合金と腐食されにくくなる合金とがあつた. これは酸化性不純分量と合金表面での保護皮膜生成の関係が合金の種類によつてことなるためであろうと推定される.

#### 6. 謝 辞

本実験の研究の一部を担当した室田昭治氏, 多くの有益な討議をしてくれた八幡技研, ならびに基礎研究所の諸氏にあつく感謝します.

#### 文 献

- 1) R. A. U. HUDDLE: Inst. Civil Engrs., London, 203 (1972), p. 17
- 2) R. K. WILD: Corrosion Science, 13 (1973), p. 105~112
- 3) 著者ら: 未発表
- 4) L. A. CHARLOT and R. E. WESTERMAN: Corrosion, 23 (1967), p. 50