

論 文

UDC 669.245 : 620.196.5 : 621.039.53

原子炉内環境近似の高温ヘリウム中の不純物による Ni 基耐熱合金の腐食*

新 藤 雅 美**・近 藤 達 男***

Corrosion of Nickel-base Heat Resistant Alloys in Simulated VHTR Coolant Helium at very High Temperatures

Masami SHINDO and Tatsuo KONDO

Synopsis:

A comparative evaluation was made on three commercial nickel-base heat resistant alloys exposed to helium-base atmosphere at 1 000°C, which contained several impurities in simulating the helium cooled very high temperature nuclear reactor (VHTR) environment. The choice of alloys was made so that the effect of elements commonly found in commercial alloys were typically examined. The corrosion in helium at 1 000°C was characterized by the sharp selection of thermodynamically unstable elements in the oxidizing process and the resultant intergranular penetration and internal oxidation. Ni-Cr-Mo-W type solution hardened alloy such as Hastelloy-X showed comparatively good resistance. The alloy containing Al and Ti such as Inconel-617 suffered adverse effect in contrast to its good resistance to air oxidation. The alloy nominally composed only of noble elements, Ni, Fe and Mo, such as Hastelloy-B showed least apparent corrosion, while suffered internal oxidation due to small amount of active impurities commonly existing in commercial heats. The results were discussed in terms of selection and improvement of alloys for uses in VHTR and the similar systems.

1. 緒 言

ヘリウムやアルゴンなどの不活性気体は高温における金属材料の保護雰囲気として用いられることで知られるように一般にはそれ本来の化学的不活性を印象づけるものである。しかし、純度を管理しにくい工業規模の大量の気体としては、それが種々の不純物の搬送体となりうる点で、金属材料にとっては性格の決定しがたい相手となりうる可能性をもっている。本報は直接的には今後のエネルギー資源として、しかも製鉄などのプロセス加熱源として期待されるヘリウム冷却高温ガス炉 (VHTR*) の炉内条件としてヘリウムと構造用耐熱金属材料の両立を検討することを目的とし行なつた研究の報告である。この結果は同時に一般化して解釈するならば、不活性気

体中の微量不純物による腐食の特異性をさぐる目的をも併せもたせることができるので、ここではまず研究対象とする材料として腐食の面から典型化しやすい3種の合金を選んで試験に供し、それらの挙動の比較を試みることによつて不純ヘリウム中の腐食の支配因子を考察することとした。

1.1 高温ガス炉の一次系ヘリウム中不純物

高温ガス炉は基本的に黒鉛で包まれた核燃料を炉心とし、1 000~1 300°C の黒鉛表面を通過する 40~50 kg/cm² の高圧ヘリウムを循環して熱を搬出する方法をとっている。そして炉心と熱交換器などの利用系をむすぶダクトや熱交換器自身は金属材料で作られる。ヘリウムは一部を常に精製しつつ用いられるが、黒鉛や断熱材などを多量に系内に持つために、不可避免的にある程度の不純物を含んだ状態におかれることが経験的に知られている。起点となる不純物の主なものは水分であるが、系内

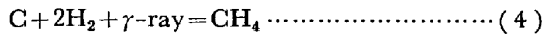
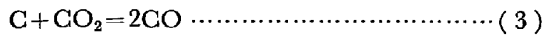
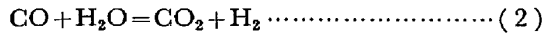
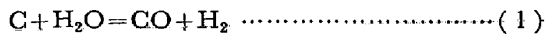
* 一般に高温ガス炉は HTGR (high temperature gas cooled reactor) とよばれるが特に高温をねらつたものを VHTR (very high temperature reactor) とよぶ。

* 昭和50年3月学振123委員会にて発表 昭和51年2月3日受付 (Received Feb. 3, 1976)

** 日本原子力研究所東海研究所 (Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura Naka-gun Ibaraki 319-11)

*** 日本原子力研究所東海研究所 工博 (Japan Atomic Energy Research Institute)

の最高温度部の炉心においては次のような反応が可能で、



(600°C 以下で生成)

これらの動的平衡が実質的な定常状態の炉内条件を決めているものと考えられている。これら不純物の存在量、存在比は既存の実験炉や原型炉の経験値をみると Dragon, AVR, Peach Bottom など¹⁾、かならずしも一定せず、炉による個性がみられるがいずれも H₂/H₂O CO/CO₂ 比が 10~100 の桁で金属材料にとつては構成元素の多くが還元性の雰囲気におかれることがわかる。

Huddle²⁾は黒鉛炉心が 1250°C 程度の炉では H₂/H₂O, CO/CO₂ 比は 25/1~250/1, CH₄ は 600°C 未満の領域にある黒鉛(C)と H₂ に γ 線が作用する結果、H₂ の 1/10~1/20 量が存在するようになるだろうといっている。またこの系では酸素は実質的に霧に近い。したがって、いずれにせよ炉内一次系のヘリウムは低酸化傾向の点で特色があり、一般の酸素や水分を含む不純気体の酸化性環境と基本的に異なるといえる。このほか CO, CH₄ による浸炭の問題も含まれると予想されている。

1.2 ニッケル基耐熱合金とヘリウム中不純物の反応に関する予備考察

金属材料に関しては、多くの場合、耐熱合金の耐食性は Cr₂O₃ を主体とする強固で密着性に富むスピネル酸化膜の形成に依存している。この防護被膜の形成は大気や炭酸ガスなどのいわゆる強酸化性雰囲気において、合金成分元素のほとんどすべてが酸化反応の対象になる場合が前提となるが、上記のようなヘリウムの中では、酸化性不純物の存在量(分圧)ならびに、それらの存在比(酸化ポテンシャル)が著しく低いので合金成分によつて酸化と還元と逆の条件におかれるものがあるため選択酸化傾向が強まると考えられる。すなわち酸化膜形成のための元素の選択範囲が制限されるので、それらの存在比や量、分布などが強酸化性雰囲気における場合とは異なつた支配因子を構成することが予想される。

本報では耐熱合金を構成する主な元素の役割をたしかめる目的で VHTR 中の不純物成分と合金側の構成成分との化学平衡でとくに酸化物形成について検討した結果腐食生成物の観点から合金が大きく 3 つの型に分けられると考えられるので、これらを代表する合金について実験で評価してみた。その供試材は次のようなものである。

① Cr の酸化による防食効果を主として期待し、他は Ni, Fe, Mo, Co などのヘリウム中で不活性となる元素で構成された Ni-22%Cr-20%Fe-9%Mo-W 合金(商品名 Hastelloy-X*)。

② 上記同様 Cr を含むが他に Ti, Al などの活性な元素を添加して高温の機械的性質を改善した Ni-22%Cr-13%Co-9%Mo-Al-Ti 合金(商品名 Inconel-617)。

③ 主成分としての Cr を含まず、Ni, Fe, Mo など低酸化ポテンシャル下で還元傾向の元素のみで構成される Ni-17%Mo-5%Fe合金(商品名 Hastelloy-B)。

以上は主な添加元素に注目したものであるが、実際的にはいずれも製造上介入する不純物を多種含んでいるので、それらの影響にも注目する必要がある。これらの合金を同一条件の VHTR 一次系冷却材を近似した組成の不純物を含むヘリウム中に露出して、酸化の速度評価と表面の変化を追跡することとした。VHTR 近似ヘリウム中の腐食挙動をもとに、一般化された耐食性支配因子の究明をこころみた。

2. 実 験

2.1 供試材料

化学組成を Table 1 に示す。ここで注目されることは Hastelloy-X 中に Al が含まれていることである。Al は一般に規格に示されないの注目されないが溶解過程で脱酸剤として添加されることがあるのでとくに注意して排除しないかぎり 0.1% 程度は常時含まれ、多い場合には 0.4% にも達する例がみとめられた。合金はいずれも圧延板を用い、固溶化処理状態で試験に供した。

* 規格 AMS 5536G (Sheet and Strip) AMS5587B (Alloy Tubing Seamless)

Table 1. Composition of specimen materials (wt %).

Element	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Fe	Co	Mo	Al	Ti	W	V	Cu
Hastelloy-X	0.06	0.43	0.60	0.007	0.005	Bal.	21.55	17.76	1.01	8.92	0.418	0.025	0.45		
Inconel-617	0.067	0.12	<0.02	0.001	0.003	Bal.	21.85		13.13	9.05	1.02	0.38			0.38
Hastelloy-B	0.015	0.41	0.72	—	<0.005	Bal.	0.32	5.71	0.46	26.52	0.23			0.35	

Table 2. Analysis of simulated VHTR helium used for testing environment (μ atm).

Impurity Type	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	H ₂ O		
					a	b	c
Mixture B	204-232	106-120	1.8-2.1	5.7-6.5	8.5-9.5	14-18	60-70

2.2 試験雰囲気

VHTR 近似ヘリウムは 99.9999% 純度のヘリウムを基にしてこれに不純物を添加した混合ガスを用いた。ヘリウムの組成は Table 2 に示すようなものとした。H₂O を除いたこれらの値は既存の高温ガス炉の経験値をもとにして、原子炉の炉心温度をやや高めにとつた場合を想定した高 H₂, CO 組成のものである。水分は反応管出口で 9, 16, 65 μ atm の 3 水準に保ち実施した。なおこの組成は分圧近似したものであるから 40 kg/cm² の運転圧力の原子炉からサンプリングしたガスを常圧で分析するとこの 1/40 程度と考えられる。

ヘリウム中の不純物の分析は試験部の入口と出口で行ない、H₂O は自動露点計 (SHAW HYGROMETER), その他の成分は HID 検出器付ガスクロマトグラフ (柳本 G-1800-H 型) を用い、H₂, O₂, N₂, CH₄, CO はモレキュラーシーブカラム, CO₂ は活性炭カラムを用いて測定した。

2.3 実験手順

使用した試験片は 5×10×0.5 mm に切断したクーポンを用いた。表面処理は 1200 番エメリー紙で湿式研磨により仕上げたが、とくに試料の鋭い角部はすべてまるめるように注意した。特級アセトン中で超音波洗浄し、真空乾燥後秤量して、ただちに試験に供した。なお表面積は正確を期するために各試料ごとに万能投影機を使用し、10倍に拡大して測定した値をもとにして計算した。

添加する不純物が微量なため反応条件を正しく保つためにはヘリウムの流量が重要な因子となる。そこで予め高流量の予備実験で求めた腐食速度をもとに、計算によつて反応による酸化性不純物 (主として H₂O) の時間消費速度を求め、換算ヘリウム量でこれの約 10 倍程度を目安として供給した。消費量は反応の初期と定常期とで異なるので、手操作で加減し試料表面積 1 cm² 当たり 1000°C において、ヘリウム流量として 50~100cc/min を与えることとした。

腐食による重量測定は目的により二つの方式を混用した。すなわち比較的高い水分のヘリウムを用いる実験では連続式の自動熱天秤 (真空理工 TGD 3000) を用い、一方低水分の場合は石英製の反応炉を用い重量測定も断続的に行なうこととした。

しかもこの場合、試料の秤量後の再使用は行なわず孤立に試験した結果を蓄積する方式をとつて結果に統計的精度を与えることにした。

Fig. 1 に腐食試験装置のフローシートを示す。腐食試験のテストセクションとしては 4 台の石英製の反応炉と 1 台の自動熱天秤を有する。テストセクションの入口出口においてヘリウム中の不純物を分析できるように露点計, ガスクロマトグラフを配置してある。本装置はヘリウム中の微量不純物が問題となるので配管はステンレス管, 接続には金属ジョイント (ステンレス管とガラス管の接続にはテフロンジョイント) を使用するなど大気からの汚染を極力おさえるよう注意を払つて製作した。

試料は冷却取出し後に重量変化の測定, 走査電顕, X線マイクロアナライザー (XMA) を使用して被膜表面の観察, 光学顕微鏡, XMA による局部腐食の解析を行なつた。試験部のヘリウムの圧力は大気圧, 試験温度は全て 1000°C に統一した。

3. 結 果

反応は全体として 400 hr までの実験では放物線速度則, すなわち, $W^2=kt+C$ の時間依存則に従うことが確認された。ここで W は単位表面積当たりの重量変化 (mg/cm²), k は速度定数 (mg²/cm⁴·hr), t は時間 (hr), C は定数 (mg/cm²) である。

3.1 ハステロイ-X とインコネル-617 の挙動の比較

水分の分圧は 9 μ atm と 65 μ atm の 2 条件で行なつた。

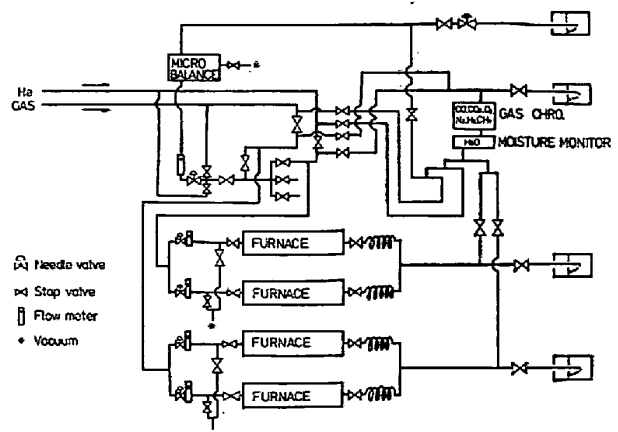


Fig. 1. Flow sheet of corrosion testing apparatus.

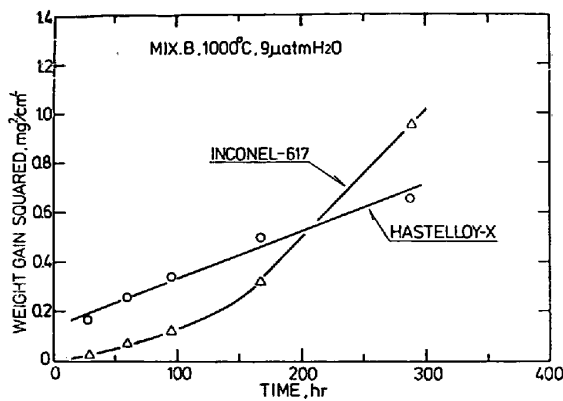


Fig. 2. Corrosion of Hastelloy-X and Inconel-617 in Type B helium-base mixture ($9\mu\text{ atm H}_2\text{O}$).

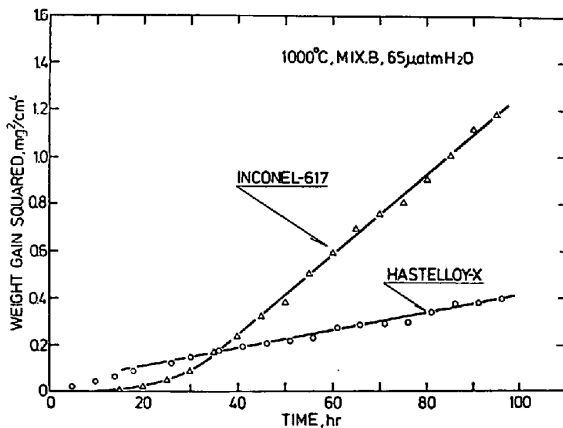


Fig. 3. Corrosion of Hastelloy-X and Inconel-617 in Type B helium-base mixture ($65\mu\text{ atm H}_2\text{O}$).

1) 重量変化

水分の分圧が $9\mu\text{ atm}$ の条件で重量変化を測定したものが Fig. 2 である。Fig. 2 の縦軸は単位面積当たりの重量増加量の自乗をとっているため放物線速度則に従う反応は直線関係にプロットされる。インコネル-617 の腐食は初期には Hastelloy-X に比較して低速の放物線的挙動を示した。しかし約 150 hr の時点から速度遷移があり、一段と高い放物線速度に移る。一方 Hastelloy-X は終始一定の k をもつ放物線に従った。

水分が $65\mu\text{ atm}$ の条件での重量変化を自動熱天秤を使用して連続測定した結果を Fig. 3 に示す。Fig. 2 と同様縦軸は重量増加量の自乗である。ここで注目されることは低水分の場合と同様、インコネル-617 の重量増加の傾向は初めの約 30hr までは低速で進行するが、そこで遷移し、急激に速くなる。この遷移現象は後述のように反応機構の変化に関係しており、ヘリウム中の水分の違いはインコネル-617 の腐食の第 2 段階の始まる時間

の差になつて現われると考えられる。したがつて低水分条件では初期の低酸化速度状態がより長時間続くが、遷移が起こることにおいては水分の高低にかかわらず共通である。

Hastelloy-X の場合は水分の高低については実験を行なつた時間範囲では最初から一定の放物線則にしたがつて酸化が進行する点で変わりはなく単に速度定数 k に影響がみられた。Hastelloy-X の k 値とヘリウム中水分の系統的な関係については別に報告する⁹⁾。

2) 表面状態

試験に用いたすべての試料について、走査電顕および XMA を使用して被膜表面の観察を行なつた。

上記 2 合金の水分 $9\mu\text{ atm}$ の条件で酸化を行なつたときの被膜表面の走査電子顕微鏡による観察結果を Photo. 1 に示す。Hastelloy-X は、30 hr から 300 hr までのどの場合も最外表面はフィラメント状の生成物でおおわれている。写真はその 96hr の例である。インコネル-617 は、低酸化速度の段階に属する 96hr の時点では、外表面に粒状の生成物を含む均一な造膜がみられる。しかしより高速度への遷移後の 288hr では Hastelloy-X 同様、フィラメント状生成物でおおわれた状態に変化している。

これらの表面における合金元素の含有比率を外表面から XMA を用いて測定し、定性的な目安を得た。そのうち Hastelloy-X の場合を Fig. 4 に示す。この図では、便宜的にもとの合金組成を基準にした増減を比で示している。Hastelloy-X では水分分圧、時間に関係なく、表面に Cr, Mn が検出されている。インコネル-617 の場合を Fig. 5 に示す。この結果が示すように 96hr (遷移前) と 288hr (遷移後) の酸化後では表面の組成が互に大きく異なる。すなわち均一な膜生成を主とした酸化の初期には、酸化物は Ti, Al を主体に構成される、やがて Cr 主体の膜におきかえられると解釈される。さらに注目されることは Ti については時間によつて大きく変わらないが、Al の方は、再び減少しており、結局造膜の進行によつて次第に埋没して表面には出てこなくなるとみられる。

3) 局部腐食

Hastelloy-X, インコネル-617 とともに粒界が優先的に腐食される傾向を示した。その侵食深さを水分 $9\mu\text{ atm}$ $65\mu\text{ atm}$ の 2 条件で測定した結果が Fig. 6 である。いづれの条件でも粒界の侵食深さはインコネル-617 の方が深く、その差は水分量の多い方が大きい。

これらの粒界酸化物を垂直断面につき XMA によつて元素分布をしらべたものが Photo. 2 である。この写真

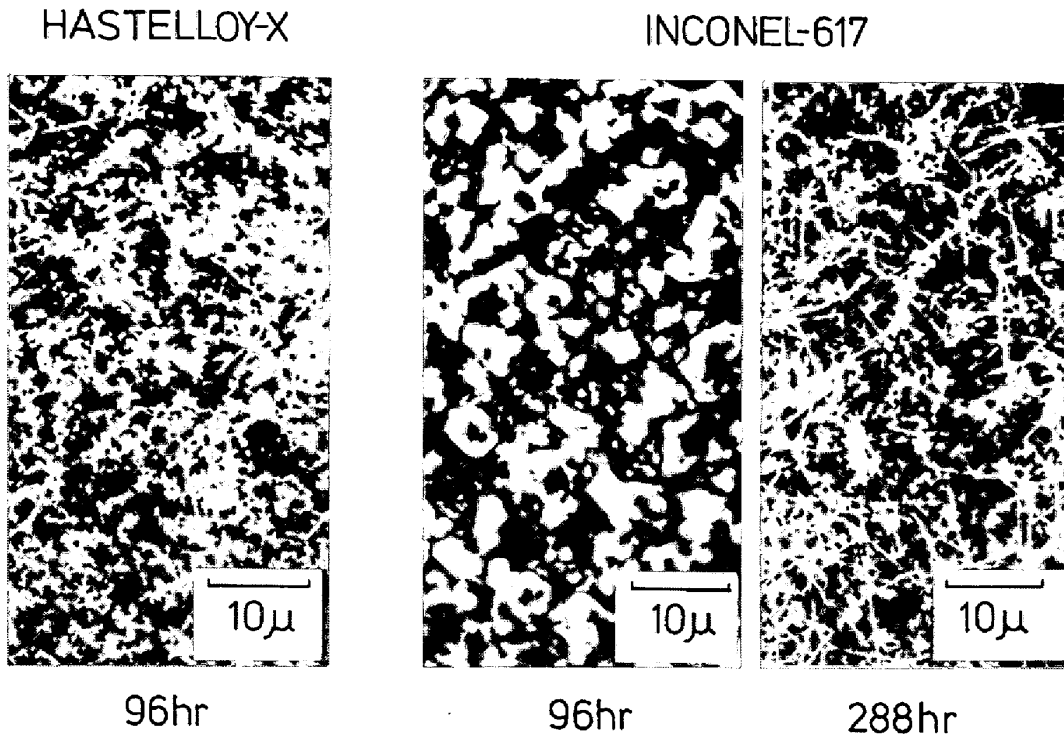


Photo. 1. Surface topography of Hastelloy-X and Inconel-617 exposed to type B helium-base mixture ($9\mu\text{ atm H}_2\text{O}$) at 1000°C .

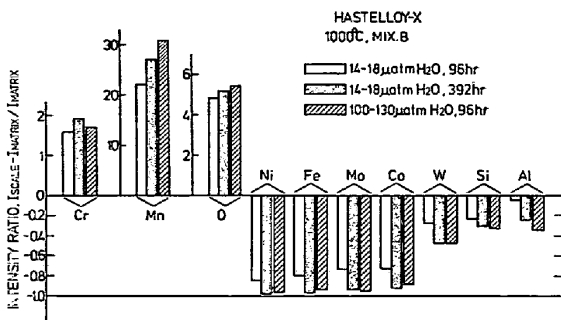


Fig. 4. Changes in composition of corrosion products from the original base metal in Hastelloy-X.

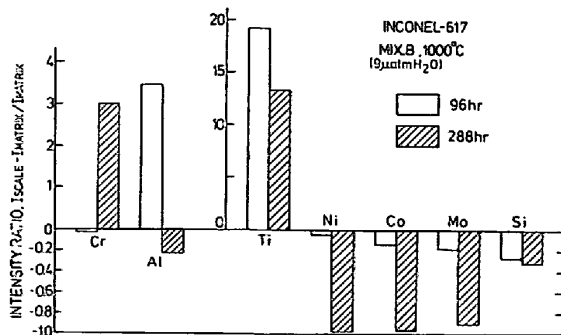


Fig. 5. Changes in composition of corrosion products from the original base metal in Inconel-617.

の組成像 (Composition) の黒い部分が粒界酸化物である。 Hastelloy-Xでは Al の偏在がみられた。 インコ

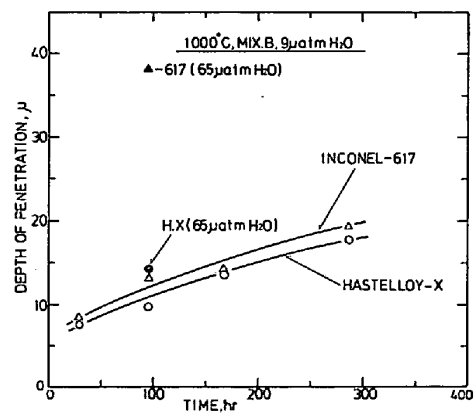


Fig. 6. Intergranular penetration of Hastelloy-X and Inconel-617 by local attack.

ネル-617 は酸化膜と合金の界面の近傍に Ti が多く、侵食の先端では Al の高濃度の存在が認められた。

3-2 ハステロイ-Xとハステロイ-Bの挙動の比較

水分の分圧は $16\mu\text{ atm}$ の一条件のみで行なった。

1) 重量変化

両合金の重量変化を Fig. 7 に示す。 どちらの合金も 400hr までの測定では平均重量増はほぼ単調な放物線速度則にしたがっている。 Hastelloy-Bの重量増加速度は Hastelloy-Xに比較してかなり低い。 すなわち反応総量で判定したときは 3つの合金中最も低い速度をもつ。

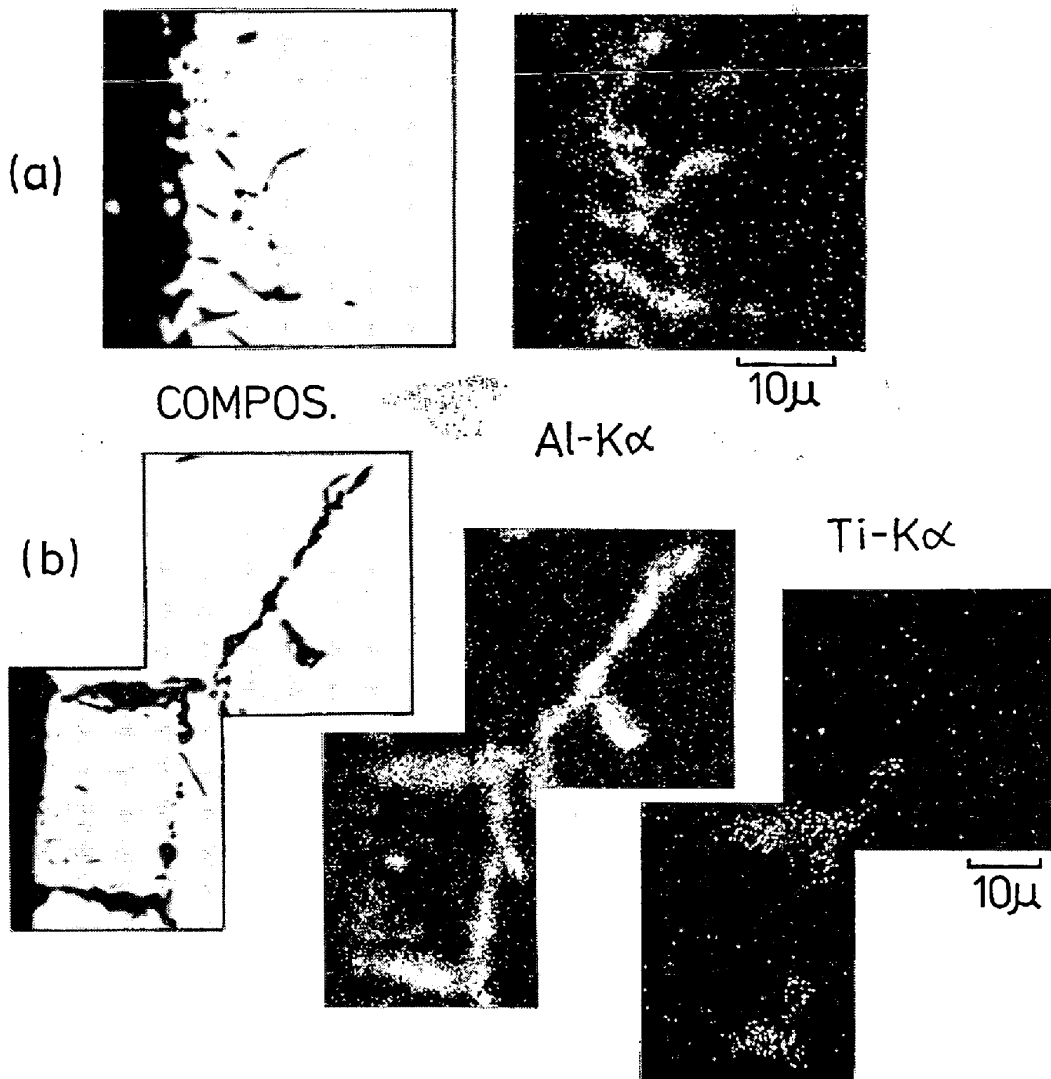


Photo. 2. Characteristic X-ray images of intergranular attached are as of Hastelloy-X (a) and Inconel-617 (b) in Type B helium-base mixture (65μ atm H_2O) at $1000^\circ C$ for 96 hr.

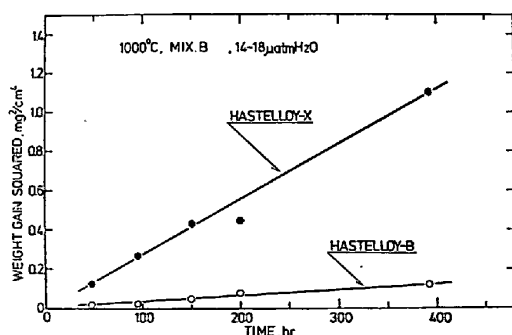


Fig. 7. Corrosion of Hastelloy-X and Hastelloy-B in Type B helium-base mixture.

2) 表面状態

両合金について走査電子顕微鏡およびXMAを使用し被膜表面の観察を行なった。 Hastelloy-Xは3.1項ですでに述べた実験結果と同様に最初からフィラメント

状生成物でおおわれていた。 Hastelloy-Bは400hrの加熱でも被膜がきわめて薄かつた。 200hr加熱後の酸化膜表面の走査電子顕微鏡観察の結果がPhoto. 3である。 この場合の特色は粒界の選択的な侵食の様子が表面からよく見えることである。 生成物の形態についてはフィラメント状のものが200hr程度でわずかに見られる。

表面の生成物について表面からXMAによる元素分析の結果、 Hastelloy-Xは前記の3.1項の場合と同様、Cr, Mn主体の酸化物であつた。 Hastelloy-Bの場合について、48hrおよび392hr腐食試験後の外表面から調べた元素分布をFig. 8に示す。 この場合、形成された酸化物の主成分はSi, Al, Mn, Crなど、いずれも公称組成に含まれない微量不純物である。 このことは平衡論的に当然の結果と考えられるが、XMAによる表面からの分析はみかけ上、貴なNi, Mo, Feなどを酸化

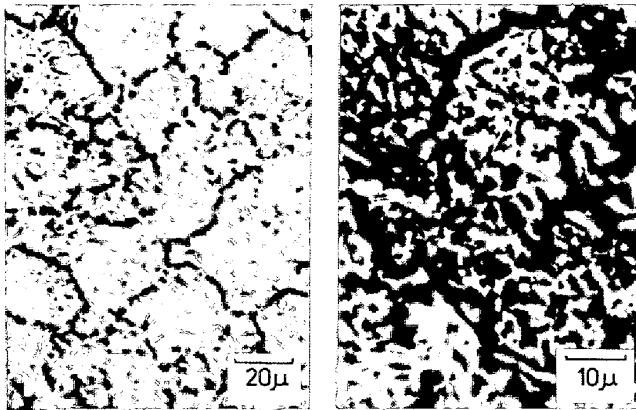


Photo. 3. Surface topography of Hastelloy-B exposed to Type B helium-base mixture (16μ atm H₂O) at 1000°C for 400 hr.

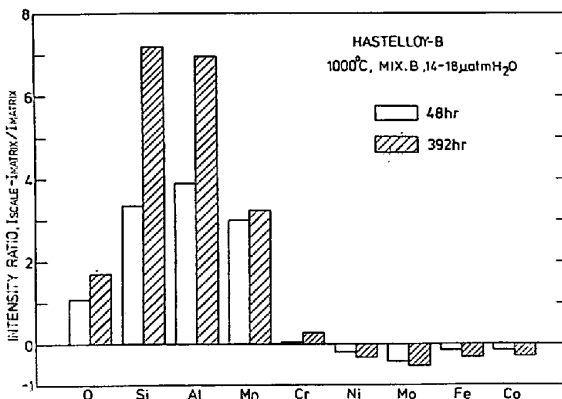


Fig. 8. Changes in composition of corrosion products from the original base metal in Hastelloy-B.

膜に含み、しかもそれが時間とともに変つて Si などの活性元素でおきかえられるかのように測定される。これは膜厚と関係があり、おそらく膜の薄い時点では地金からの信号を拾っているためにおこる現象で、実際は上記の Si, Al, Mn, Cr の元素のみで構成されているものと考えられる。

3) 局部腐食

ハステロイ-Bは全体としての反応量は少ないが、結晶粒界における不純物の選択酸化がおり、むしろそれが反応量の大半をうけもつと考えられる。

粒界侵食深さをプロットしたものが Fig. 9 である。これから粒界侵食および内部酸化の程度はハステロイ-Xとほぼ同程度とみなされた。すなわちハステロイ-Bのような元素構成の合金は不活態に近い状態にありながらも若干の不純物を含むために腐食はまぬがれず、それらの不純物はむしろ、高温のため外部より基地に固溶侵入してくる酸素のための内部酸化を招く傾向もあることが指摘される。

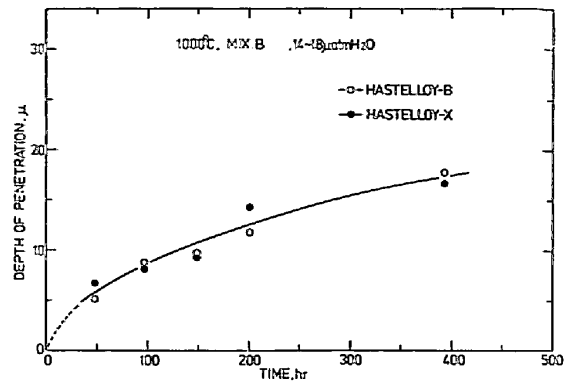


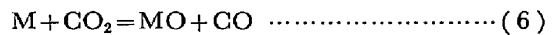
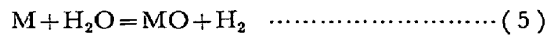
Fig. 9. Intergranular penetration of Hastelloy-X and Hastelloy-B by local attack.

ハステロイ-Bの粒界酸化物を断面から XMA で分析したものが Photo. 4 である。この写真の組成像 (Co-composition) の黒い部分が粒界酸化物で表面から中間ぐらまでの深さの部分では Si の偏在が明らかであり、さらに深い部分では Al が認められた。これらは内部酸化の進行を示すものといえる

4. 考 察

4.1 平衡からみた選択酸化傾向

VHTR のヘリウム中の不純物による酸化反応は H₂O, CO₂ についてみると、



が考えられ、反応平衡はそれぞれ p_{H_2}/p_{H_2O} , p_{CO}/p_{CO_2} によつて支配されるであろう。合金中の元素の酸化の可否は合金として混合されたときの各元素の化学ポテンシャル変化は無視できる程度と考えられるので、単体の熱力学データを用いて判断できる。本実験条件では p_{CO}/p_{CO_2} が約 50/1, p_{H_2}/p_{H_2O} は 3 条件あり各々の値は約 3/1, 12/1, 22/1 となり、VHTR の経験的条件 p_{CO}/p_{CO_2} , p_{H_2}/p_{H_2O} 25/1~250/1²⁾ に比較して H₂O がやや多い組成である。しかし本実験条件と VHTR の条件は大局的にはいずれの場合でも熱力学的な計算⁴⁾から H₂O, CO₂ によつて酸化をうけるのは Al, Ti, Si, Mn, Cr, 還元されるものが Ni, Co, Fe, Mo のように分かれる点では変わらない。(ただし p_{H_2}/p_{H_2O} が 3/1 の場合は Mo は MoO₂ を形成する点で特異な条件である。) 本実験の結果における酸化膜の組成の分析結果は上記の予測と矛盾していない。

この選択酸化傾向が腐食速度を支配する例として著者らが行つたハステロイ-Xとインコネル-617 の解析結果を Fig. 10 に示す。この図でヘリウム中のデータは

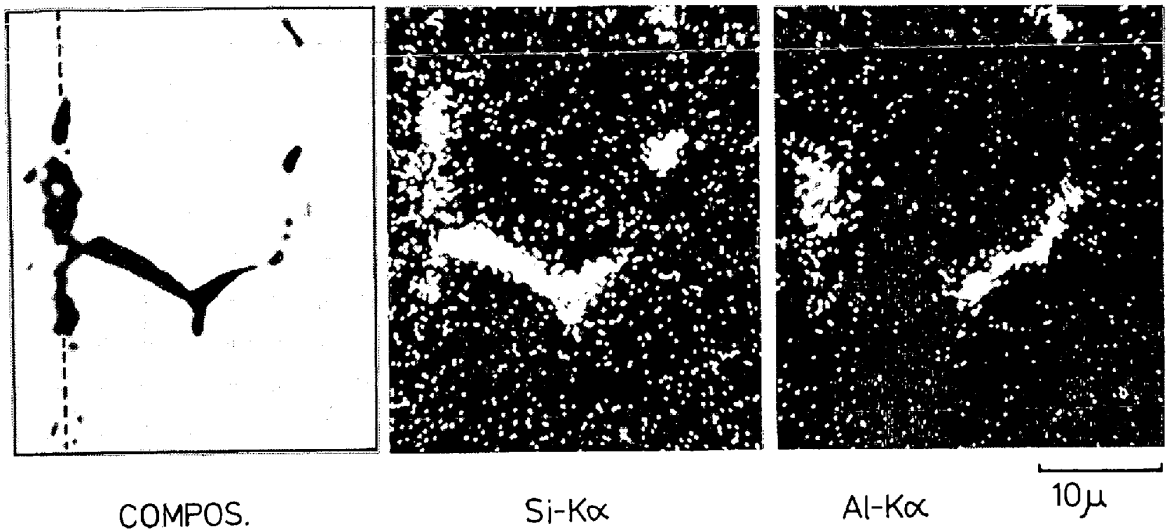


Photo. 4. Characteristic X-ray images of intergranularly attacked areas of Hastelloy-B in Type B helium-base mixture ($16\mu\text{ atm H}_2\text{O}$) at 1000°C for 400 hr.

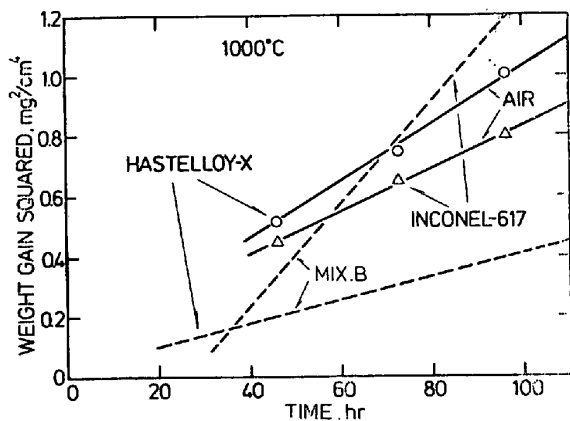


Fig. 10. Corrosion of Hastelloy-X and Inconel-617 in air and Type B helium-base mixture ($65\mu\text{ atm H}_2\text{O}$).

Fig. 3 と同じものであるが、注目すべき点はインコネル-617 は酸化性の強い大気中よりヘリウム中における腐食速度が大きいということである。このヘリウム中と大気中の差は実質的には選択酸化傾向に対応しているとみることできる。この差に関しては表面からのXMAの分析結果と平衡論的な観点から以下のような推論ができる。すなわち、大気中では Cr_2O_3 を主体として Ni, Co を含んだスピネル酸化物 (NiCr_2O_4 , CoCr_2O_4) が安定な保護膜となるが、ヘリウム中では Cr_2O_3 の他には被膜中に Ti の酸化物しか存在しないため密着性、保護性の劣る被膜しか形成されない、一方 Hastelloy-X は大気中、ヘリウム中ともに $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{MnCr}_2\text{O}_4$ の安定な被膜が形成されるため、インコネル-617 に見られる様な違いがおこらない。

4.2 腐食速度

全体として観測される放物線則は、腐食反応が保護膜を通しての反応物質の拡散で支配されていることを示している。一般に保護性の Cr_2O_3 を形成するのに最低必要量の Cr を含んだ合金系の高温度酸化では反応は Cr_2O_3 を通しての陽イオンの外側拡散が支配的と考えられる。

ハステロイ-Xの場合、高温の大気中⁶⁾⁷⁾、低酸素分圧中⁸⁾での酸化の速度過程は Cr イオンの外側への拡散に律速されていると考えられている。本実験の結果を Fig. 11 に示す。見かけの活性化エネルギーはヘリウム中(水分 $65\mu\text{ atm}$)、大気中ともに約 50 kcal/mol で、 Cr_2O_3 中の Cr イオンの拡散の 61.1 kcal/mol ⁹⁾より低めの値をとっている。理想化された拡散のデータに対してもとより一致は期待できないが Hastelloy-X の被膜が Cr_2O_3 のみではなく他のスピネル酸化物を含んでいることも理由の一つであろう。大気中、ヘリウム中とも見かけの活性化エネルギーがほぼ同じであることからこの合金についてはヘリウム中の腐食も大気中同様 Cr イオンの外側拡散に支配された機構によると考えられる。

インコネル-617の速度遷移挙動は定性的に次のように説明される。酸化傾向の強い Al や Ti は優先的に酸化をうけて、いつたん保護性のある Al_2O_3 や TiO_2 の膜を形成するが、元来微量にしか含まれていないのでやがて欠乏して多量にある Cr によつて代わられる。外表面から XMA でしらべる方法では、時間的にあとから反応して酸化して外表面に出てきた元素が優先して検出されることになる点を考えると上の解釈は一応妥当性をもつていると思われる。

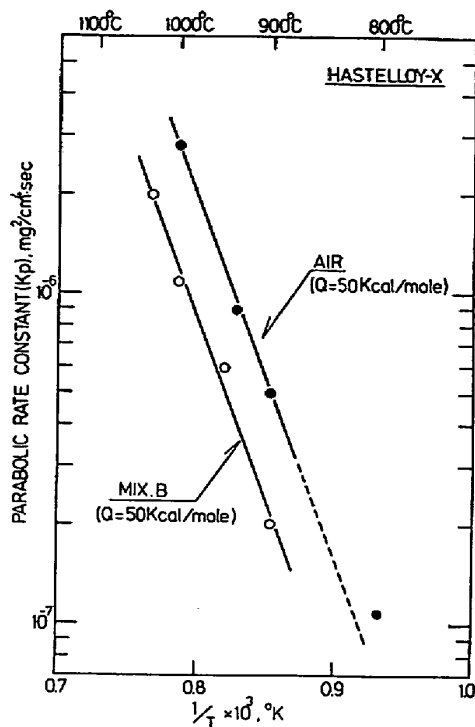


Fig. 11. Effect of temperature on corrosion rate of Hastelloy-X in air and Type B helium-base mixture (65μ atm H_2O).

ハステロイ-Bの場合は Si, Al, Mn, Cr の外側拡散と同時に合金素地への酸素の固溶と内側拡散がわずかながら進行していると思われるが、ハステロイ-X, インコネル-617 と異なる点は材料の劣化が後者の過程によつて支配される可能性のあることである。またこの種の合金は表面に酸化膜を十分に持たないので、融着、かじりなどの表面工学的な問題を誘発しやすい点も実用上は問題である。また組織的な観察を重視せず全面的な重量増加で腐食を評価することが定量的にあまり意味をもたないことを示している点でも重要である。おそらく、さらに長時間の特性を評価することの重要性を考えると、反応総量を示す重量変化もさることながら金属の組織の変化に注目した評価が重要性をもつと考えられる。とくに酸化膜のはくりの評価の困難さや、高温の機械的性質にとつては局部腐食、内部酸化が大きな影響をもつことなどを考えると、高温酸化の工学的評価についてはその方法を十分吟味しなければならないであろう。

しかしハステロイ-Bのような例外をのぞけば、一般により保護膜を形成し、低い速度を示すものほど環境との物質輸送が少ないから内部酸化や浸炭に対する抵抗性が大であるという判断で大きな誤りはないと考えられる。

4.3 粒界の局部腐食

この実験に用いたヘリウムのように低酸化ポテンシャ

ルの条件では造膜による不働態化が十分に達しられないか、またはおくれるので Ni 基の基地への酸素や炭素の固溶は一般の強酸化性環境より多くなることが十分考えられる。

実験に用いた 3 合金とも粒界腐食感受性がみとめられ、粒界酸化物として Al, Ti, Si などが検出された。インコネル-617 に見いだされた粒界酸化物が表面近傍に Ti, 深い部分に Al が濃縮している型は、VHTR 雰囲気中で腐食試験を行なつた。ナイモニック75, ナイモニック80A にも見いだされている¹⁰⁾。前 Ti, Si, 後 Al の粒界侵食の形態は、これらの元素の酸化傾向を反映しているように思われる。またこの形態は、酸素が基地内に溶けて内部で活性元素と反応していることを示すもので、内部酸化の進行とみてよい。それをうらづけるものとして粒界の侵食がほぼ放物線則的に進行していたことがあげられる。内部酸化の侵入深さは放物線則にしたがうことはよく知られている¹¹⁾。おそらく酸素の内側拡散がこれを律速していると考えられ、最終的に粒界に向つて Al や Si の化学ポテンシャルの勾配がつくられ粒界においてこれらの元素が反応して酸化物を作る過程が進行しているものと思われる。なお Al は加熱のみでは粒界に集積する傾向はない。

ヘリウム中の粒界侵食に関与する Al, Si, Ti などは脱酸剤や高温強度の確保としての意義をもつ元素であるので合金の溶製方法や合金設計に対して次の問題が提起される。すなわち、①脱酸剤としての Al や Si の使用の制限または他の元素への転換、また、③ Ti, Al による高温強度の改善方法を他の元素でおきかえる、などがそれである。既存の知見²⁾では活性元素の中では Nb, W は無害であり、Zr, Hf もそれに準ずると考えられる。

一方 Mn は活性元素選択酸化をうけるが、粒界に集まらずに均一に分布する点では好ましい側に属すると思われる。

4.4 フィラメント状の生成物

ハステロイ-Xの表面に作られたものの透過電子顕微鏡による観察では、これらのウイスキー状のものは Cr と Mn のスピネル酸化物が主体で、多くの単結晶である。Photo. 5 はハステロイ-Xに生じた生成物の加速電圧 1000 kV における電子顕微鏡写真である。これらの生成機構に関しては十分明らかにできないが、純 Fe¹²⁾などで考えられるウイスキーの根元からの成長ではなく、Photo. 5にある枝分れがみられることや、高流速下では比較的発生しにくいなどの経験的事実から、むしろいつたん蒸発した物質の再蒸着によつて一方向生長したものと見方を強めている。その場合 Ni, Co, Fe など

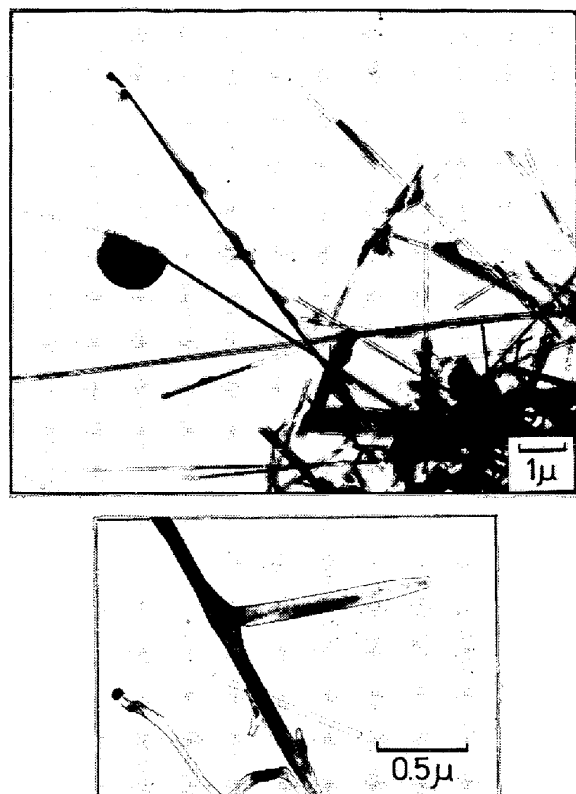


Photo. 5. Transmission electron micrography of the filamentary corrosion products formed on Hastelloy-X exposed to Type B helium-base mixture (16μ atm H_2O) at $1000^\circ C$ for 96 hr.

は金属状態で存在することも考えられ、それらの存在を示すいくつかの事実を認めている¹³⁾。

このことは原子炉一次系の誘導放射能の増大に関連して重要である¹⁴⁾。

4.5 Cr の役割

Cr の役割はハステロイ-Bのように Cr をほとんど含まず、したがって表面に Cr_2O_3 層を作らない例を考察することで評価できる。

すなわち①外部の酸素が基地に固溶侵入しやすくなりその結果、活性不純物と酸化物を形成し、粒界腐食や内部酸化を起こしやすくなる。②一般に酸化膜で阻止されている炭素の侵入又は脱出が容易になる。③着脱部、スライド部、バルブなどにおける表面の融着、かじりなどに対する抵抗性に問題が生じる。

したがって Cr_2O_3 層の存在は耐食性の問題をはなれても高温構造部材として必要と考えられる。今後の課題としては Cr_2O_3 を含む安定なスピネル酸化物を形成するために Cr 含有量の適正化とスピネル形成元素（たとえば Mn）の添加などを検討する必要があると考えられ

る。

5. ま と め

1) 供試合金の腐食挙動の考察からハステロイ-Xのように Ti, Alなどを多く含まず Ni, Cr, Fe, Mo, Wなどで構成される固溶体型の合金がヘリウム中で平均した耐食性をもつと推定された。

2) Ti, Alなど活性元素を含むインコネル-617のような型の合金は粒界腐食の傾向が強く全体として耐食性が劣る。

3) Crを合金成分として含まないハステロイ-Bは全体として不活性で低い重量変化速度を示すが、微量の Al, Siなど精練過程で不可避免的に入る不純物の酸化による粒界腐食、内部酸化に問題がある。

終わりに臨み、1000kVの超高压電子顕微鏡観察を援助された片野吉男氏、ヘリウム取扱について御指導いただいた野村真三氏、ならびに、試料用素材を提供された日本インターナショナルニッケル株式会社、三菱金属株式会社に謝意を表す。

文 献

- 1) 近藤：日本原子力学会誌，15(1973) 5, p. 13
- 2) R. A. U. HUDDLE: BNES Conf. Session VII, No. 40 (1974)
- 3) T. KONDO, T. KIKUYAMA, and M. SHINDO: Proc. Symposium on Corrosion in Energy Conversion and Generation, Electrochemical Soc. N. Y. Oct. (1974), p. 163
- 4) 牧野, 近藤: 私信
- 5) 例えば, G. R. WALLWORK and A. Z. HED: Oxidation of Metal, 3 (1971) 2, p. 171
- 6) S. T. WLODEX: Transactions of the Metallurgical Society of AIME, 230 (1964), p. 177
- 7) S. K. RHEE and A. R. SPENCER: Met. Trans. 1 (1970), p. 2021
- 8) L. A. CHARLOT and R. E. WESTERMAN: Corrosion, 23 (1967), p. 50
- 9) W. C. HUEL and A. V. SEYBOLT: Journal of the Electrochemical Society, 108 (1961) 12, p. 1148
- 10) J. DIXMIER, H. WILIERMOZ, and R. ROCHE: BNES Conf. Session VII, (1974) 41
- 11) 例えば, A. RAPP: National Association of Corrosion Engineers, 21st. Conf. (1965), p. 382
- 12) A. G. GOURSAT and W. W. SMELTZER: Oxidation of Materials, 6 (1974) 2, p. 101
- 13) 近藤, 新藤, 鈴木: 日本原子力学会昭和49年度大会予稿集 (1) p. 63
- 14) 近藤: 日本金属学会会報, 13 (1974) 2, p. 93