

## 論 文

UDC 669.245'26'27'784 : 620.193.5 : 621.039.53

Ni-Cr-W-C 系合金の不純 He ガス中における  
高温腐食挙動\*大村 泰三\*\*・佐平 健彰\*\*  
迫ノ岡 晃彦\*\*・米沢 登\*\*

## Hot Corrosion Behavior of Ni-Cr-W-C Alloys in Impure Helium Gas

Taizo OHMURA, Kensho SAHIRA, Akihiko SAKONOOKA, and Noboru YONEZAWA

## Synopsis:

Influence of the minor alloy constituents such as Al, Mn and Si on the hot corrosion behavior of Ni-20Cr-20W-0.07C alloy was studied in 99.995% helium gas at 1 000°C, comparing with that behavior of commercial Ni-base superalloys (Hastelloy X and Inconel 617).

The low oxidizing potential in the impure helium gas usually causes selective oxidation of these elements and the growth of oxide whiskers on the surface of specimen at elevated temperature.

The intergranular attack was caused by selective oxidation of Al, Si and Mn. The spalling of oxide film was restrained by addition of Mn and Si, providing tough spinel type oxide film on the surface and 'Keyes' on the oxide-matrix interface respectively.

The amount and the morphology of the oxide whiskers depended on Si and Mn content. More than 0.29% of Si content without Mn always caused the growth of rather thinner whiskers with smooth surface, and the whiskers analyzed by electron diffraction patterns and EPMA to be Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> containing Si. Mn addition changed the whiskers to thicker ones of spinel type oxide (MnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) with rough surface.

On the basis of these results, the optimum content of Al, Mn and Si to minimize the growth of whiskers, the intergranular attack and the spalling of oxide film was discussed.

## 1. 緒 言

高温ガス冷却原子炉 (HTGR) 用金属材料として Ni-Cr-W-C 系合金は高温強度<sup>1)</sup>, 高温加工性<sup>2)</sup>, 高温長時間加熱における金属組織の安定性<sup>3)</sup> など種々の高温特性に優れている。

しかし, 本合金が高温の He ガス中で使用されるとき, 低酸化ポテンシャルという特異な雰囲気での耐食性が問題となる。これは実用的な純度の He ガスには若干の O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, および炭化水素などの不純物が含まれ, 弱酸化雰囲気になつているからである<sup>4)5)</sup>。このような雰囲気のもとでは合金成分の選択酸化がおこり, 緻密な酸化被膜が得られなかつたり, 酸化被膜の密着性が劣つたり, 結晶粒界の優先酸化や粒内酸化が生ずるため, 大気中より高温耐食性が劣ることが種

々の合金について明らかになつてきている<sup>6)</sup>。

Fig. 1 は各温度での種々の元素の酸化ポテンシャル ( $P_{H_2}/P_{H_2O}$ ) を示したものである。HTGR 用冷却ガスとして例えば図のような 750~1 000°C,  $P_{H_2}/P_{H_2O}=25\sim 250$  が想定されており<sup>7)</sup>, 本研究対象合金についてもこのような雰囲気のもとでは合金主成分の Ni および W は酸化されないが Cr は選択酸化されると考えられる。さらに一般の実用 Ni 基合金に含まれている Mn, Si, Al および Ti なども選択酸化されると考えられ, また本合金の実用化にあつて, 脱酸剤などとして添加残存する可能性があるので, He ガス中の高温腐食挙動に与えるこれら元素の影響を詳しく調べる必要がある。

本研究では, Ni-20Cr-20W-0.07C 合金に Mn, Si, および Al を単独あるいは複合添加した試料および耐食性が優れているといわれる Hastelloy X や Inconel 617

\* 昭和 50 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 51 年 2 月 20 日受付 (Received Feb. 20, 1976)

\*\* (株)三菱金属中央研究所 (Mitsubishi Metal Research Institute 1-297 Kitabukuro Omiya 330)

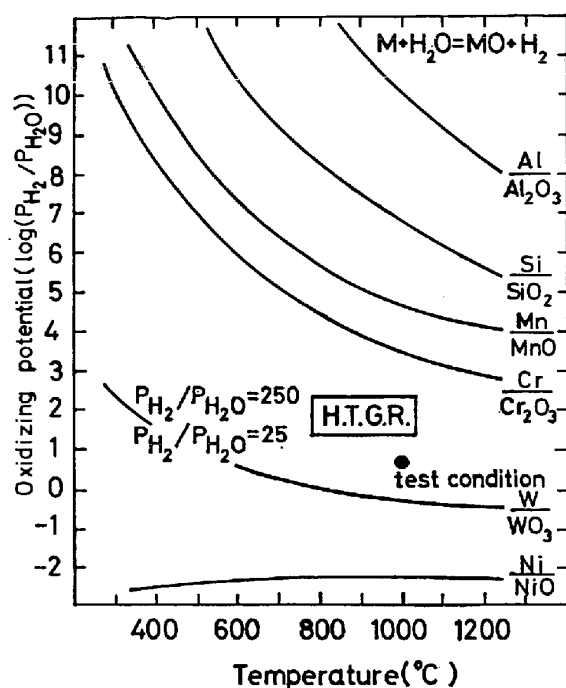


Fig. 1. Temperature dependence of oxidizing potential of elements contained in Ni-Cr-W-C alloys, showing a gas condition of HTGR planned at JAERI and the test condition in this paper.

の 99.995%He ガス中での高温腐食挙動を検討した。

特に Mn は Cr とともに緻密強固なスピネル型酸化物を形成するものと考えられたので、やや多量に添加してその効果を詳しく調べた。

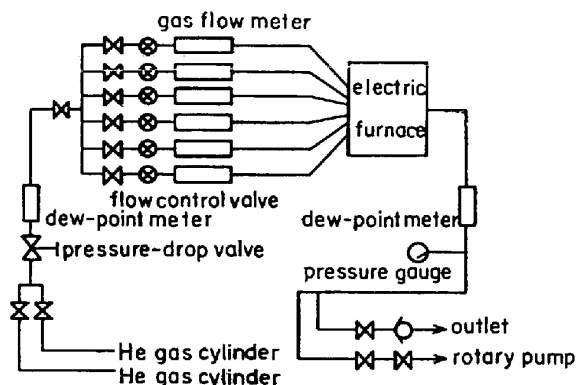


Fig. 2. Sketch of the apparatus for the hot corrosion test in He gas.

## 2. 実験方法

### 2.1 供試材

Table 1 に試料の化学組成および溶体化処理条件を示した。特に添加しなかった成分は一印で示したが、本研究で重要な微量元素である Mn, Si, Al, および Ti はそれぞれ 0.001% 以下, 0.1% 以下, 0.02% 以下, および 0.03% 以下である。真空誘導炉で溶製された Ni-20 Cr-20 W および Ni-20 Cr-20 W-0.11 Al 合金を母材として、これに C, Mn, および Si をグラファイトおよび純金属の形で添加したものを Ar 雰囲気の小形誘導炉で再溶解して小型インゴットを得た。これらのインゴットを 1200°C で熱間鍛造および熱間圧延により加工し板を作成した。板を溶体化処理後 3×10×10 mm の大きさに切出し、エメリー紙 1500 番まで研磨後アセトンで洗浄し十分乾燥して試料とした。

Table 1. Chemical compositions and Solution heat treating condition of specimens. (wt%)

Alloys	C	Mn	Si	Al	Ti	Cr	W	Mo	Fe	Co	Ni	Solution heat treatment
E-11	0.04	—	—	0.11	—	21.00	18.62	—	—	—	bal.	1275°C × 1 hr
E-31	0.08	0.39	—	0.11	—	21.00	18.62	—	—	—	〃	〃
E-32	0.06	0.89	—	0.11	—	21.00	18.62	—	—	—	〃	〃
E-33	0.07	1.31	—	0.11	—	21.00	18.62	—	—	—	〃	〃
E-40	0.03	—	0.29	0.11	—	21.00	18.62	—	—	—	〃	〃
E-41	0.07	—	0.35	0.11	—	21.00	18.62	—	—	—	〃	〃
E-42	0.01	—	0.76	0.11	—	21.00	18.62	—	—	—	〃	〃
E-43	0.08	—	0.97	0.11	—	21.00	18.62	—	—	—	〃	〃
E-51	0.07	0.81	0.73	0.11	—	21.00	18.62	—	—	—	〃	1250°C × 1 hr
F-11	0.11	—	—	<0.02	—	20.0*	20.0*	—	—	—	〃	1275°C × 1 hr
F-32	0.08*	0.81	—	<0.02	—	20.0*	20.0*	—	—	—	〃	〃
F-42	0.06	—	0.72	<0.02	—	20.0*	20.0*	—	—	—	〃	〃
F-51	0.07	0.76	0.48	<0.02	—	20.0*	20.0*	—	—	—	〃	1250°C × 1 hr
Hastelloy X	0.07	0.54	0.39	0.3	—	21.28	0.57	8.99	17.86	0.79	〃	1150°C × 15 min
Inconel 617	0.07	0.04	0.43	1.20	0.35	20.5	—	8.5	—	12.0	〃	1177°C × 15 min

\* aim point

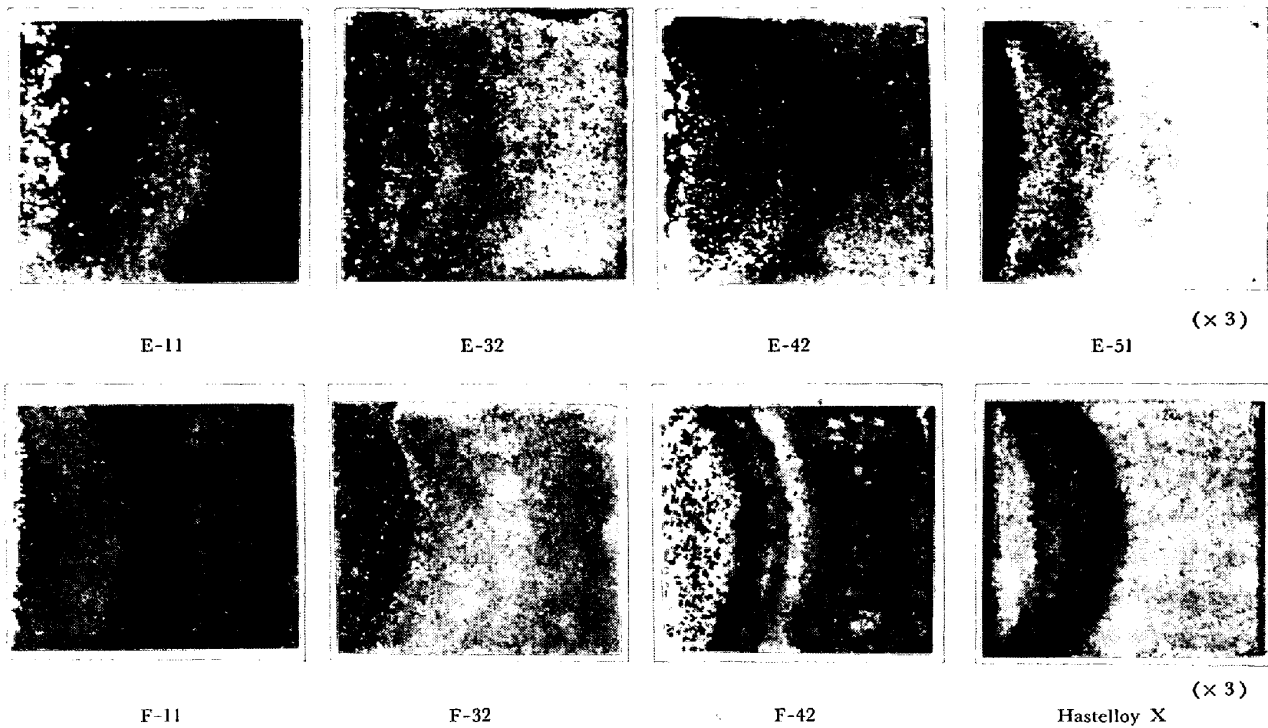


Photo. 1. Surfaces of specimens corroded in 99.995%He gas at 1000°C for 100 hr. Gas flowed from left to right. White spots show the spalling of oxide scale.

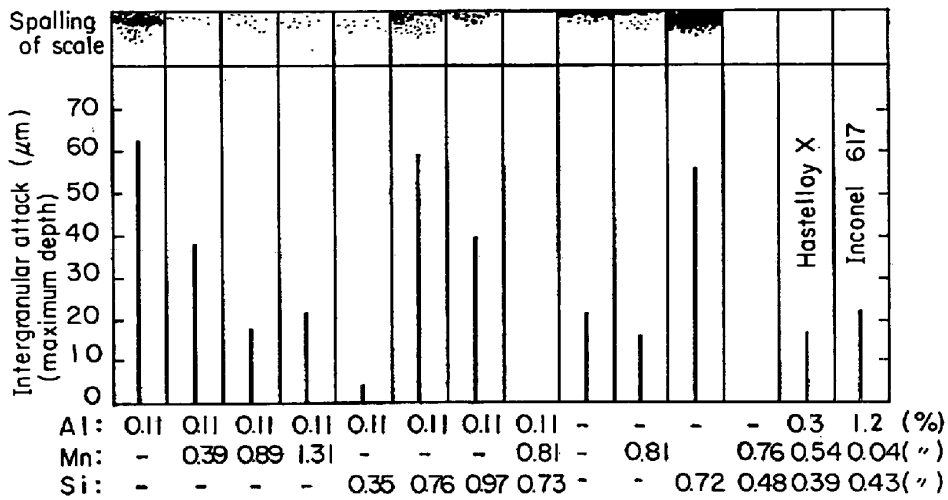


Fig. 3. Influence of Al, Mn, and Si on the spalling of scales and intergranular attack in 99.995%He gas at 1000°C for 100 hr.

### 2.2 酸化試験

Fig. 2 に酸化試験装置の概略図を示した. 12 mmφ の透明石英管で作った独立した 6 個の試料室が並行して試料室に設置されているので同時に 6 個の試料の試験が可能である. 各試験ごとのガス組成などの試験条件の違いによる差異を明らかにできるように E-11 (0.11%Al; Si, Mn 無添加) 合金を標準試料として常に 1 個入れて試験を行なった.

試料は試料室内に 3×10 mm の面がガス流に垂直になるように立てて置いた. 水分量は装置の入口と出口で測定したがほかの不純物については今回は測定しなかった.

使用した He ガスは公称 99.995% 純度のもので, 試験時に水分などの添加を行なわなかった. 使用した十数本の He ポンベの水分量はほぼ 1 ppm と一定しており, これは 100 hr の試験中もほとんど変化がなかった. 試

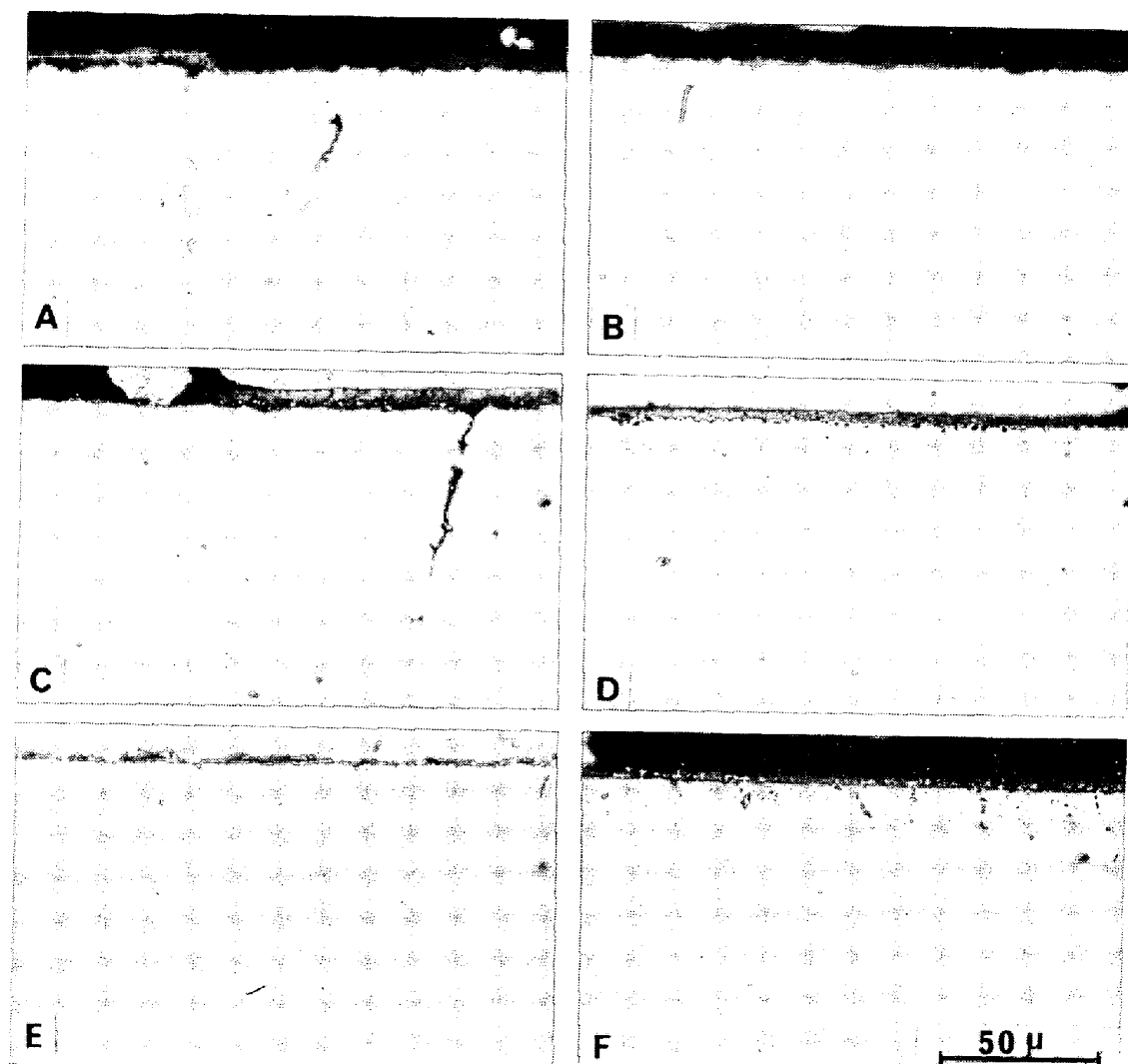


Photo. 2. Intergranular attack in 99.995% He gas at 1000°C for 100 hr.

A: E-11, B: E-32, C: E-42, D: E-51, E: F-11, F: Hastelloy X

験温度は 1000°C で He ガスを全試料表面単位面積当たり毎分 50~100 cc の割合で流しながら 100 hr 加熱した。

酸化試験後、酸化増量の測定、光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡による表面観察、断面の光学顕微鏡観察、および EPMA 分析で内部酸化層の深さ測定と元素の濃度分析を行なった。一部の試料につき酸化被膜の X 線回折および EPMA 分析を行ない、また透過電子顕微鏡によつて表面酸化生成物 (whisker) の同定を行なった。なお試験片のガスの上流側と下流側とで反応の差が生ずる可能性があるため、できる限り上流側で各種観察を行なった。

耐熱合金の高温 He ガス中での耐食性を評価する基準として、(1)合金の酸化速度に対応する酸化増量、(2)表面酸化物の密着性、(3)内部酸化深さの 3 点が重要と考えられる。しかし、(1)の酸化増量は酸化被膜のはく離や脱炭などのため測定値に信頼がおけないので耐食性

評価の基準としては好ましくないと考えられる。本研究では酸化被膜の密着性と内部酸化深さをもとに耐食性を評価することにした。

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 酸化被膜の密着性および内部酸化について

耐食性評価基準の 1 つである酸化被膜の密着性については、表面の光顕観察によつて酸化被膜のはく離の有無および量を調べ、その優劣を判断した。Photo. 1 に各試料の酸化被膜のはく離状況を示した。ガス流は向つて左から右に流れ、上流側と下流側では同一試料面でも被膜の状態が異なっており、白色はん点で示される酸化被膜のはく離は主として上流入口側に起こる。合金組成の相違によつてはく離の量が著しく異なることが認められた。

全試料の被膜のはく離状況を模式的に Fig. 3 の上部に示したがこれより次の点が明らかになった。Mn の単独添

加により被膜の密着性は改善されるが、Siは0.35%と少量添加ではよい結果をもたらすが多くなるとかえつてはく離が多くなる。MnとSiの複合添加は著しく密着性を改善する。Alの添加効果ははつきりしない。Hastelloy XやInconel 617の酸化物の密着性は非常によい。

Photo. 2に試料入口側中央部断面の表面近傍の組織を示した。これら光顕写真より測定した最大腐食深さをFig. 3に示した。Mnの添加は最大腐食深さを減少させ、Siの添加は微量ならよい結果をもたらすが、多量になると効果がなくなる。MnとSiの複合添加により著しくこれを減少させることができるが、この結果は被

膜のはく離に対する効果とよく一致している。Alの添加は被膜のはく離の場合と異なり粒界腐食深さに影響を与えこれを著しく増加する。Hastelloy XやInconel 617も粒界腐食を受ける。結晶粒径の大きさの影響については詳しく調べてないがこれを無視すると、Ni-20Cr-20W合金のMn, Si, およびAlの含有量を適当に選ぶことにより、Hastelloy XやInconel 617より粒界腐食の少ないものが得られるものと考えられる。

さらに詳しく酸化物を調べるため上記断面の表面近傍をEPMAによつて観察した。観察結果をまとめて模式的にFig. 4に示した。図中whiskerについては次節で

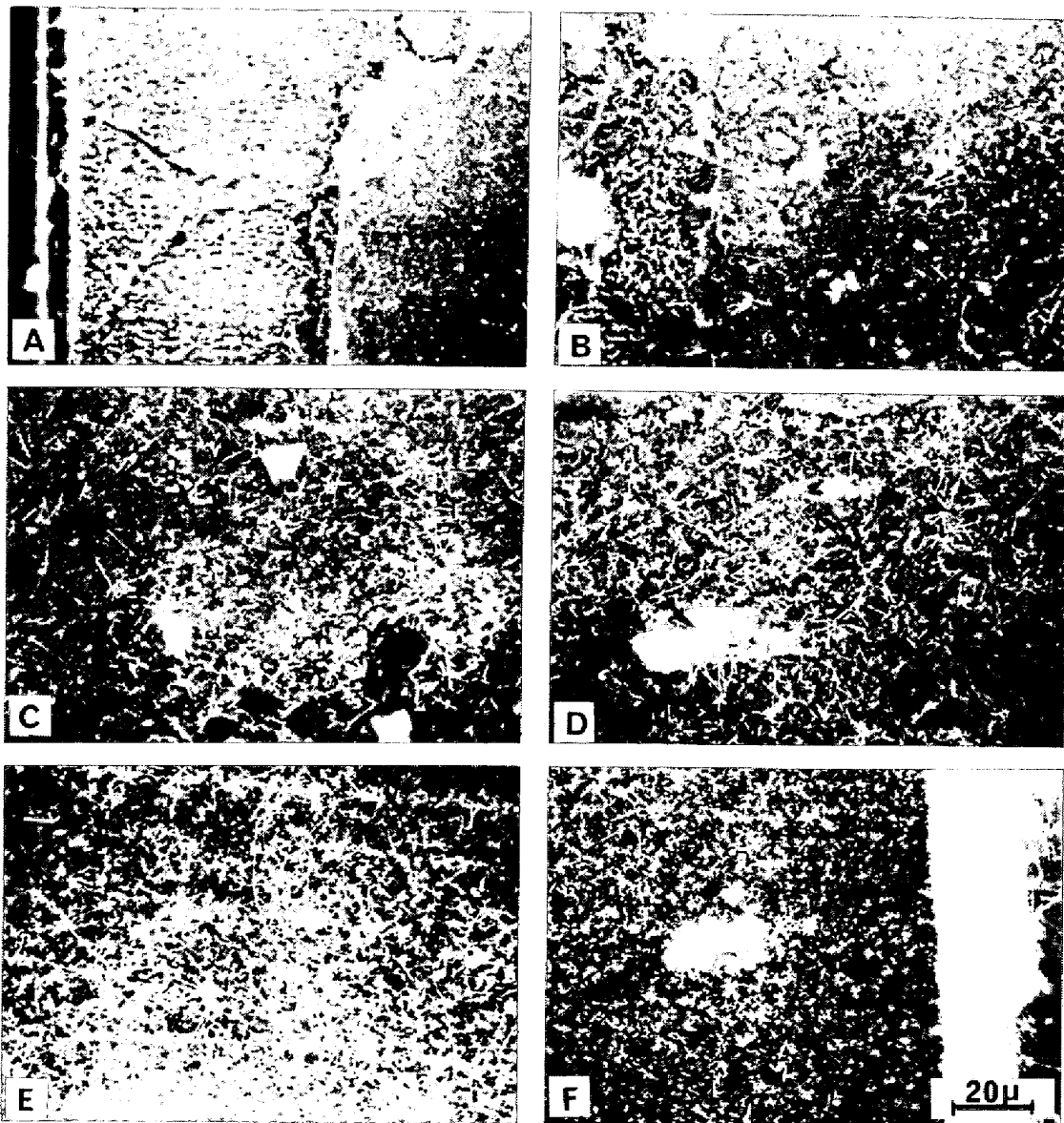


Photo. 3. Scanning electron micrographs of E-42 specimen surface corroded in 99.995%He gas at 1000°C for 100 hr, showing the different appearance with positions for the gas flow.

A: front edge, B: 1.5mm, C: 3mm, D: 5mm, E: 7.5mm, F: tail end

詳しく述べるのでここでは触れない。Mn, Si を含まない E-11 および F-11 では表面に  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  の酸化被膜があり, Al の添加の有無にかかわらず粒界に選択酸化された  $\text{Al}_2\text{O}_3$  が認められ, この粒界腐食深さは Al 添加材 (Al: 0.11%) の方が無添加材 (Al: 0.02% 以下) より著しく大きい。

Mn を添加した E-33 では, 酸化被膜の外層部には  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$  または  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  なるスピネル型酸化物と思われる Mn および Cr を含んだ酸化被膜が認められる。腐食された粒界は表面近くは  $\text{Al}_2\text{O}_3$  と思われる Al を含んだ酸化物が認められ, さらに深部には MnO と思われる Mn を含んだ酸化物が認められた。

Si を添加すると粒界の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を  $\text{SiO}_2$  で置換え, Al が 0.11% の場合 0.76% Si で  $\text{Al}_2\text{O}_3$  が認められなくなる。これは Incoloy 800 相当合金による篠田らの結果と一致している<sup>9)</sup>。酸化被膜は  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  であるが酸化被膜と地合金境界には地合金に食込んだ形で粒状の  $\text{SiO}_2$  が生成しているのが認められた。

Mn および Si を複合添加した E-51 では酸化被膜は外層部に Mn, Cr を含み, 内層部には少量の Mn と Cr を含む。Si の単独添加の場合と同様酸化被膜および地合金境界に粒状の Si を含んだ酸化物が認められた。この場合は粒界腐食は認められなかった。

Hastelloy X および Inconel 617 は粒界および粒内が

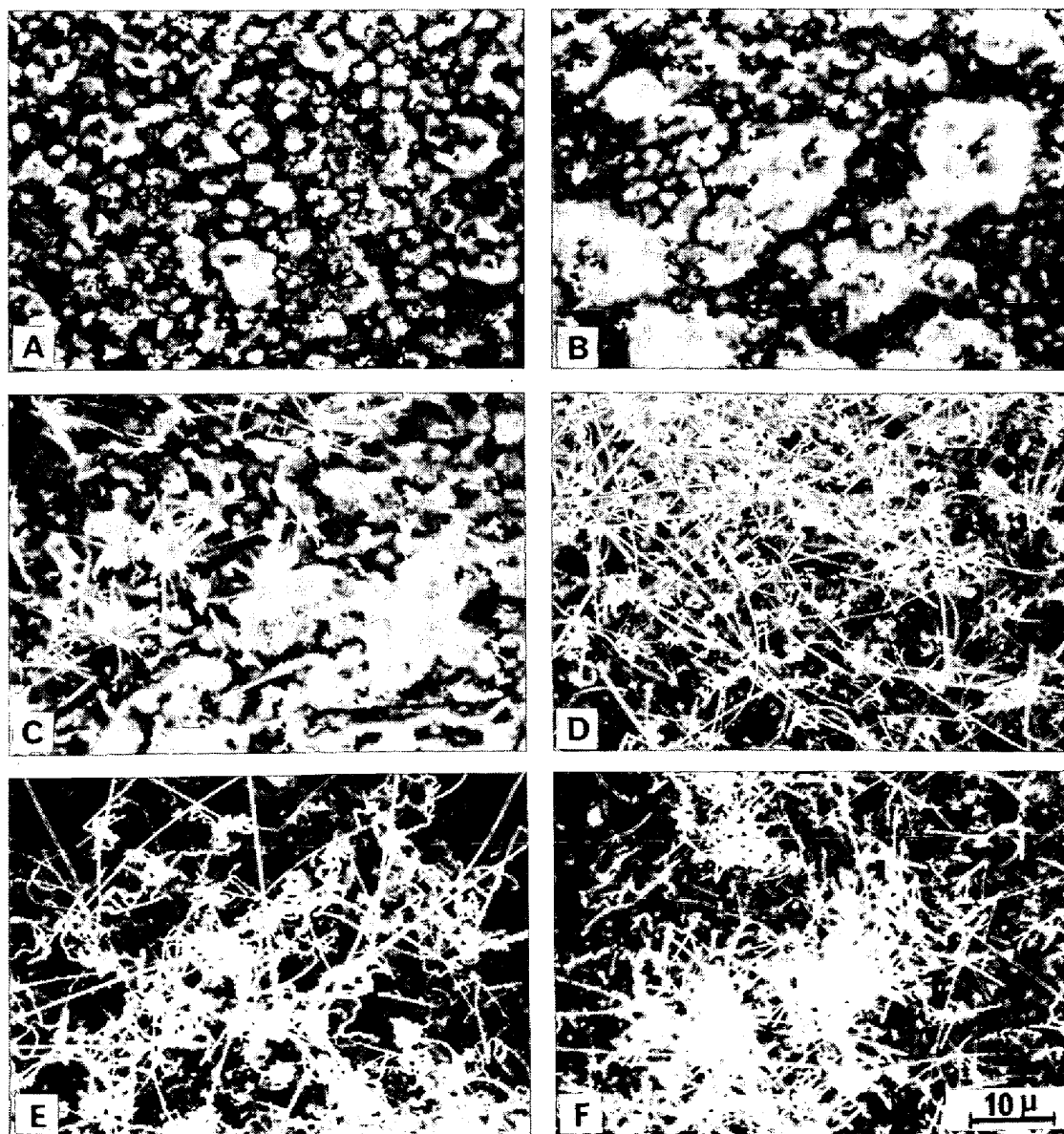


Photo. 4. Scanning electron micrographs of specimen surfaces corroded in 99.995% He gas at 1000°C for 100 hr.

A: E-11, B: E-32, C: E-33, D: E-42, E: E-51, F: Hastelloy X

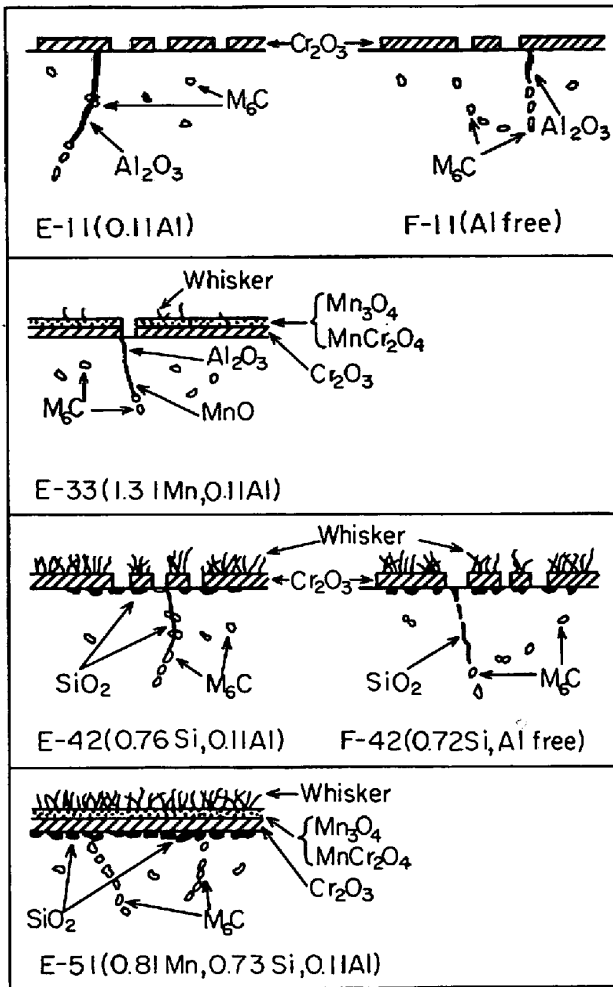


Fig. 4. Schematic interpretation of oxidized surface structures of Ni-Cr-W alloys.

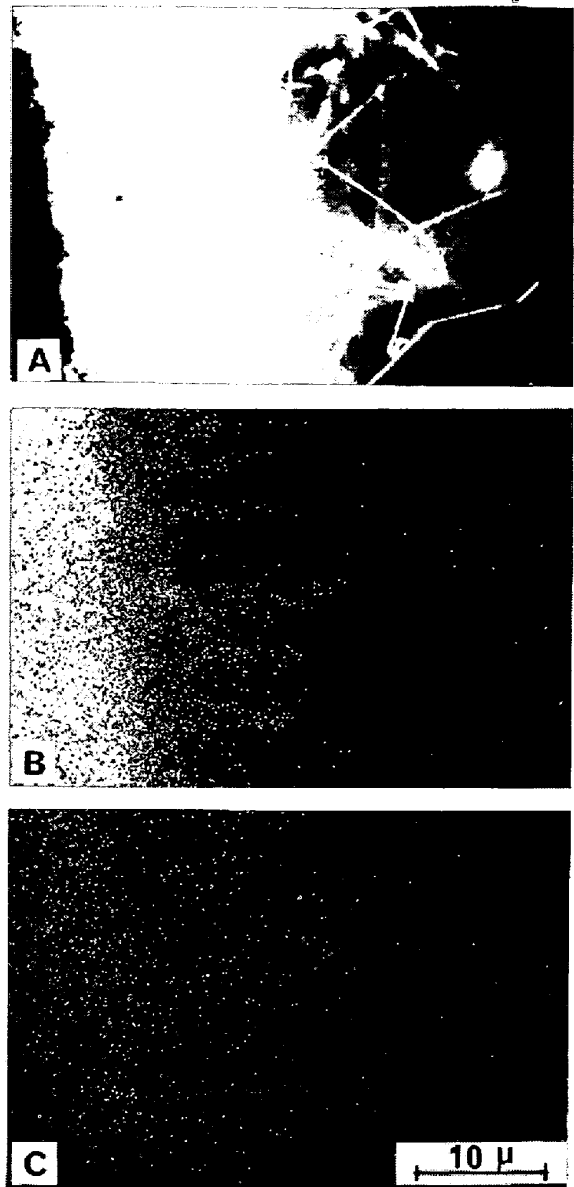


Photo. 5. Electron probe micrographs of the whiskers grown at tail end of E-42 specimen corroded in 99.995%He gas at 1000°C for 100 hr.  
 A : secondary electron image  
 B : Cr K $\alpha$   
 C : Si K $\alpha$

腐食されその傾向は Al 含有量の高い Inconel 617 において著しかった。

以上の結果より酸化被膜のはく離と結晶粒界および粒内の選択酸化の傾向は相互に関係しておりこれらは Mn, Si および Al の存在によつて著しい影響を受けることがわかつた。これらの関係は次のようにまとめることができる。

Al を含有する合金は粒界の選択酸化を受けやすいが、表面に生成する酸化膜が緻密な場合はこれがやや抑制される。

Mn を含むか Inconel 617 のように Ti を含む合金は酸化被膜外層部に  $MnCr_2O_4$ ,  $Mn_3O_4$ ,  $TiCr_2O_4$ <sup>6)</sup> などのスピネル型酸化物層を形成し、この緻密で強固な酸化被膜は、はく離しにくく、また酸素の合金地への拡散をおくらせる働きをするので Al を含有している合金でも内部酸化を減少させるものと考えられる。一方 Si は酸化被膜と地合金の境界で一部地合金に食込んだような酸

化物  $SiO_2$  を形成するので、この量が少ないうちは酸化被膜を地合金に止める (keying<sup>9)</sup>) 働きがあつて酸化被膜のはく離をおさえるが、これが多くなると、 $SiO_2$  の連続相を生じて keying 作用がなくなるとともに、結晶  $SiO_2$  である cristobalite  $\beta \rightarrow \alpha$  の変態の大きな体積変化のためにかえつてはく離しやすくなるものと考えられる。

Mn と Si の複合添加は両者のそれぞれの長所が發揮され酸化被膜は緻密で強固であり、この強固な酸化被膜

が  $\text{SiO}_2$  の keying 作用によつて地合金に固着されはく離が生じない。

結晶粒界の選択酸化腐食はより活性な元素が多いほど激しくなるので Al を少なくするほど腐食深さは浅く、また表面酸化被膜が緻密で強固なほど浅くなるものと考えられる。

### 3.2 表面生成物について

これまで多くの合金において、各種組成の He ガス中での高温腐食試験の際、酸化被膜上に太さ  $0.5\mu\text{m}$  ぐら

いで長さ数十  $\mu\text{m}$  の whisker 状の生成物が存在することが知られているが<sup>2)</sup>本試験結果でもこれが認められた。

Photo. 3 に試料 E-42 の表面状態の位置による違いを走査型電顕によつて詳しく調べた結果を示した。He ガス上流側では酸化被膜のはく離が認められ、はく離した部位には地合金の結晶粒界と思われる連続した溝が見られる。固着した酸化被膜表面は比較的滑らかで whisker は認められない。試料中央部から下流側にかけて、酸化

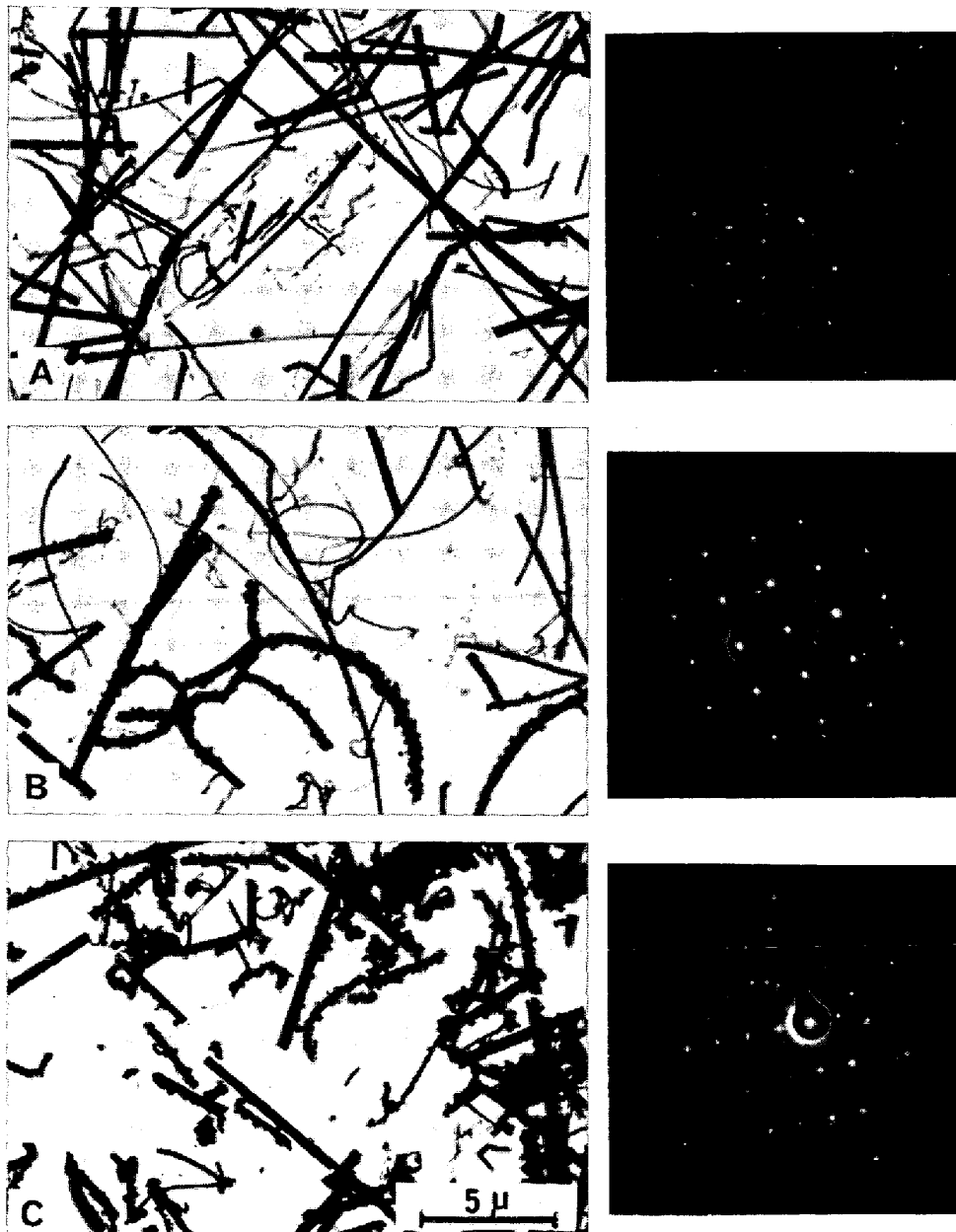


Photo. 6. Bright image and diffraction patterns of the whiskers grown on the surface of specimens corroded in 99.995%He gas at  $1000^\circ\text{C}$  for 100 hr.

A: E-42, B: E-51, C: Hastelloy X



被膜表面は凹凸になり whisker が多く成長している。試料の下流側端面には whisker が密生している。これらのことから、whisker は合金元素が表面から押上げられて成長すると考えるより、一度昇華した酸化物が蒸着しながら成長したものと考えの方が考えやすい。

この whisker の生成は Mn および Si の含有量によって強い影響を受ける。Photo. 4 には各種試料表面の走査型電顕写真を示した。Si を添加していない合金は 1.31% Mn を含んだ合金 E-33 以外は whisker が認められなかったが、少量でも添加した合金ではいずれも whisker を発生し、Si 量が多いほど数も多くなり一本一本太く長くなった。whisker の発生のなかつた試料の表面は Photo. 4 の A, B のごとく塊状の酸化物が観察された。Mn を多量に含んだ合金 E-33 (1.31%) では Si を添加しなかつたにもかかわらず少量の whisker を発生したが、whisker の形状は比較的太く短くて Si 含有合金のそれとは著しく異なっている。Al 添加の有無は whisker の生成にはほとんど影響を与えない。Hastelloy X や Inconel 617 にも多量の whisker を発生した。

whisker に含まれる元素を調べるため EPMA によって試料末端面に発生した whisker を観察した結果の一部を Photo. 5 に示した。Photo. 5 には Mn 無添加で Si を 0.76% 含む E-42 試料の観察結果を示したが、端面から線状に Cr および Si が認められ、その方向は whisker の長手方向と一致していることから、この whisker には Cr および Si が含まれているものと考えられる。同様に、写真には示さなかつたが Mn を含んだ合金では Cr とともに Mn を whisker の位置に確認できた。

Photo. 6 にブランクレプリカ法によつて試料表面よりはく離した whisker の透過電顕観察結果を示した。Si のみ添加した試料 E-42 では表面の平滑で直線状のものが多く、電子線回折パターンから格子定数  $a=4.99 \text{ \AA}$ ,  $c=13.28 \text{ \AA}$ ,  $c/a=2.66$  をもつた六方晶であり、EPMA の結果と合せて、Si を含んだ  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  であると考えられる。ただし純  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  では  $a=4.954$ ,  $c=13.584$ ,  $c/a=2.742$  が報告<sup>11)</sup>されているが、whisker には Si を固溶したため格子定数に変化があつたものと思われる。

Si および Mn を添加した試料 E-51 では細くて滑らかな whisker と、太くて表面の粗い whisker が認められ、後者の電子線回折パターンは  $a=8.52 \text{ \AA}$  の立方晶を示し、さらに Hastelloy X では主として太くて表面の粗い whisker が観察され、電子線回折パターンより  $a=8.42 \text{ \AA}$  の立方晶であることが確かめられた。Hastelloy X の whisker 結晶の格子定数はすでに報告<sup>12)</sup>されているスピネル型酸化物  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$  のその  $a=8.42 \text{ \AA}$  に

近似していることから  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$  であると考えられる。E-51 の場合格子定数はこれより若干大きい、EPMA の結果と合せると Mn, Cr を含んだスピネル型酸化物であると考えられる。

$\text{Cr}_2\text{O}_3$  型 whisker と、スピネル型 whisker の形状の相違は前者が六方晶で結晶成長方位が c 軸方向にほぼ限定されている<sup>13)</sup>のに対して、後者は立方晶であるため結晶成長方向が一方向に限定されないためと考えられる。

Si を添加した合金で whisker が発生し、Si 無添加合金ではほとんど whisker を発生しない理由についてはこの実験結果だけでは判明しない。

#### 4. 結 言

Ni-Cr-W-C 系合金の市販 99.995% 純度 He ガス雰囲気中、1000°C における酸化挙動を調べ、さらにこの酸化挙動におよぼす Mn, Si, および Al の影響について検討した結果、次のような結論を得た。

(1) 酸化被膜の密着性と粒界酸化深さは相互に関係していて、Mn を添加した試料は表面に緻密で強固なスピネル型酸化物の被膜を形成することにより、粒界酸化を抑制する。

(2) 酸化被膜が強固でないときは、粒界酸化が起こりやすく、活性な元素 Al を多く含むほど深く酸化される。

(3) Si の適量添加は  $\text{SiO}_2$  による keying 作用をもたらす酸化被膜のはく離をおさえるが過度の添加はかえつてはく離を促進する。

(4) 酸化被膜上に生成する whisker には、Si を固溶した  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  型酸化物よりなる表面が平滑で細長いものと、 $\text{MnCr}_2\text{O}_4$  とみなされるスピネル型酸化物よりなる表面の粗い太くて短いものと 2 種あつて、前者は 0.29% 以上の Si を含有する合金には認められたが、Si 無添加 (含有量 0.1% 以下) のものでは認められなかつた。後者は Mn を多量に含む合金に認められた。

(5) Ni-20Cr-20W-0.07C 合金の Mn, Si, および Al の含有量を適当に選ぶことによつて、Hastelloy X や Inconel 617 より高温 He ガス中で優れた耐食性をもつ合金 F-51 および E-51 が得られた。

終りに、本実験について色々とお指導、御助言いただいた東京工業大学 田中良平教授および篠田隆之氏に深く感謝致します。

#### 文 献

- 1) 大村, 佐平, 迫ノ岡, 米沢: 鉄と鋼, 61(1975), S 322
- 2) 大村, 佐平, 迫ノ岡, 米沢: 鉄と鋼, 61(1975),

- S 323
- 3) 大村, 佐平, 迫ノ岡, 米沢: 鉄と鋼, 61(1975), S 764
- 4) 近藤: 日本原子力学会誌, 15 (1973), p.295
- 5) 近藤: 日本金属学会会報, 13 (1974), p.93
- 6) 学振 122—123: 高温ガス炉耐熱材料研究会調査報告書, 第2集, (1974)
- 7) 近藤, 新藤, 中島, 菊山: 「環境と強度」シンポジウム資料, 東京 (1975), p.39
- 8) 篠田, 大谷, 田中: 学振 123 委員会研究報告, 16 (1975), p.245
- 9) B. LUSTMAN: Trans. AIME, 188 (1950), p.995
- 10) R. TAKAGI: J. Phys. Soc. Japan, 12 (1957), p.1212
- 11) ASTM: Powder Diffraction File, (1967), 6-504
- 12) J. W. HICKMAN: The Iron Age, 12 (1948), p.90
- 13) G. W. SEARS and R. C. DEVRIES: J. Chem. Phys., 39 (1963), p.2837
-