

日立金属 安栄工場 千葉芳孝 渡辺力蔵

1 緒言

先に筆者らが開発した23Cr-18W-Nb合金は良好な加工性と、とくにHe中で高い高温強度を有する合金であり、原子力製鉄用熱交換器材料としてはきわめて有望であるが、²⁾大気中での繰返し加熱冷却が要求される用途に対しては十分でないため、繰返し耐酸化性を改良する目的でREMを含めて微量元素の高温酸化におよぼす影響につき検討した。

2 実験方法

表1 微量元素の添加量(%)

供試材は23Cr-18W-Nb合金をベースにREM, Al, Si, YおよびZrを表1のように添加した。これらは真空溶解による12Kg鋳塊を鍛造して30mm²とし、1250℃で熱処理を行ったうえで試験片に加工した。酸化試験は大気中で熱天秤による1100℃-100hrの連続酸化試験および1100℃-20hr加熱、空冷を1サイクルとする繰返し酸化試験を行ない、重量変化の測定、表面および断面の酸化被膜をX線回折, EPMAおよびSEMなどで観察した。

供試材	微量元素の添加量
No.1	無添加
No.2	0.01REM
No.3	0.02REM
No.4	0.3Al+0.01REM
No.5	0.24Si
No.6	0.01Hf
No.7	0.01Y

3 結果と考察

図1に1100℃での繰返し酸化試験後の重量変化を示す。無添加のNo.1は100hr程度から酸化被膜の剥離が急速に進行している。またSi添加したNo.5, Y添加したNo.6およびZr添加したNo.7は若干の改良がみられるものの十分ではない。いっぽうREMを添加したNo.2, No.3およびNo.4では酸化被膜の剥離がごくわずかであり、繰返し耐酸化性が改良されていることがわかる。写真1にNo.1およびNo.3の表面酸化被膜の二次電子像を示す。No.1の表面酸化被膜はNiWO₄, NiO, NiCr₂O₃ およびCr₂O₃の多層の酸化物から形成されているが、No.3の表面酸化被膜は緻密なCr₂O₃単層から形成され表面酸化被膜形態が異なることがわかる。酸化被膜の断面をEPMAで検討したが、REM添加材は無添加材と比較して酸化被膜と合金との界面でのCr欠乏域深さは浅く、かつ酸化被膜へのNbおよびWの拡散を遅くしており、酸化被膜の最外層はCr₂O₃で構成されていることがわかった。REMは微量であるためどこに存在するか不明であるが、REMはCr以外の元素の外方拡散を抑制するとともに、Cr₂O₃の保護性を促進させる副次的な作用をもつものと推察される。

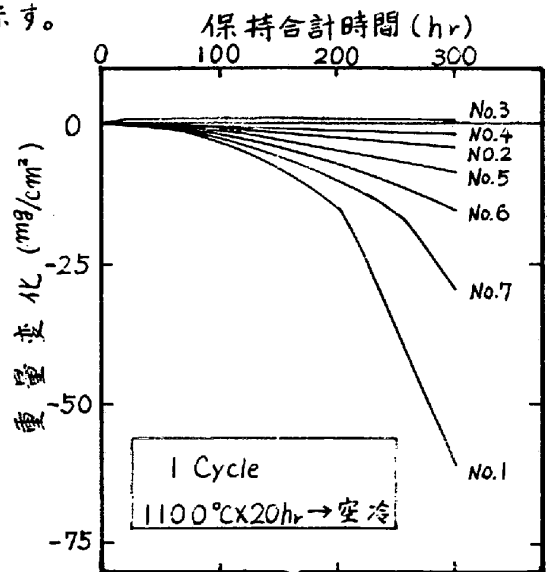
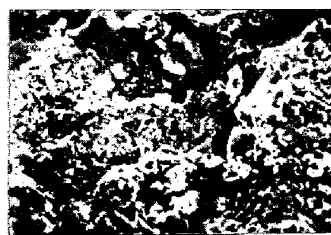
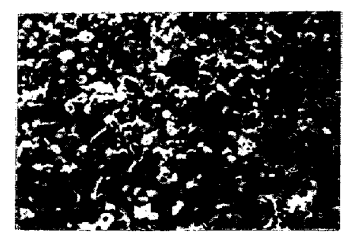


図1 1100℃繰返し酸化試験結果



No.1 6.7μ



No.3 10μ

写真1 表面酸化被膜の二次電子像

文献 1) 渡辺, 千葉: 鉄と鋼63(1977)118

2) 渡辺, 千葉: 鉄と鋼62(1976)1879