

金材技研 岸本直樹, 田辺龍彦, 荒木 弘
平野敏幸, 吉田平太郎, 渡辺亮治

I. 緒言

本研究は、通産省工業技術院大型プロジェクト研究「高温還元ガス利用による直接製鉄技術の研究開発」の一環として行なわれたものである。原子力製鉄用耐熱合金の実機の環境中での水素透過特性を調べることを目的としているため、利用系の近似ガスである還元ガス（80% H₂, 15% CO, 5% CO₂）中での水素透過試験を実施した。このガス雰囲気の特徴は、Cr元素より活性な合金元素（Cr, Mn, Ti, Al等）にとっては酸化雰囲気として作用するという点である。その結果合金表面に生成する酸化物は、水素透過に著しい影響を与えるので、現象を把握する際、合金自身のみならず環境因子の関与としてとらえなければならない。

II. 実験方法

円筒型試料（候補合金5種、ハステロイXR-51）の内側にヘリウム（1 l/min）、外側に還元ガス（0.5 l/min）又は水素を流し、ヘリウム中に透過してくる水素をガスクロ・四重極質量分析計で検出した。純水素中の試験は、温度800~1000°C、水素圧1~10気圧、還元ガス中の試験は、1気圧で温度を一定に保ちながら50時間までの水素透過量を測定した。又、50時間経過後速やかに温度変化させることにより、表面生成物律速の場合の透過量の温度依存性を調べた。

III. 実験結果

図1に示すように還元ガス雰囲気中の水素透過量は、全ての合金について時間とともに減少する。この原因は試料表面に酸化物が生成するためであり、それをEPMAやX線回折によって分析すると、図2のようにTiやMnを含んだCr₂O₃であることがわかる。表面生成物の化学組成は複雑であるが、透過量の時間依存性が $t^{-1/2}$ に近似できることから、一様な膜としてのとらえ方ができ、表面層の水素透過阻止能を定義して、過渡的特性を評価することが可能である。図3には透過量の温度依存性を示した。表面層律速の場合の活性化エネルギーは、合金自身のそれと似た値を示す。高圧（実機では~40気圧）での透過量を推定する場合に重要な圧力依存性については、低圧での従来の結果とは異なり、圧力の1/2乗に比例する結果を得た。

一方、高温長時間では、表面層のクラック発生と修復に帰因する透過量の一時的な増大が認められやがては定常的な値になることを示唆している。そこで、水素透過量の定常値としては50時間後の値を目安とし、（800°Cを除く）合わせて、上述の水素透過阻止能を考えることによって、定常、非定常の両面から、合金の水素透過特性を評価することができる。

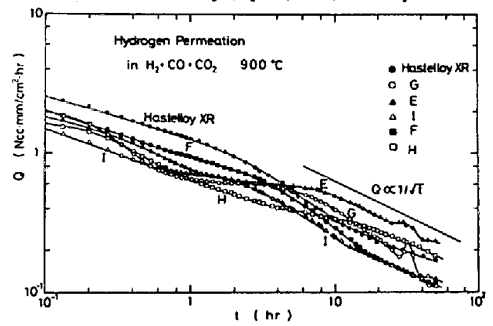


図1. 還元ガス中の水素透過特性。

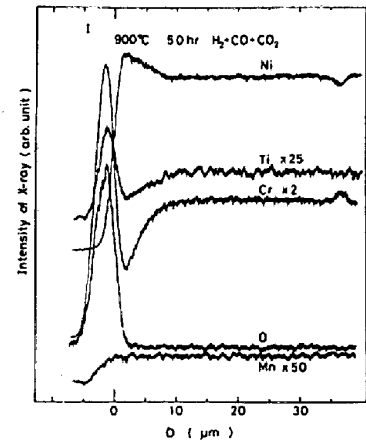


図2. 表面生成物のEPMA分析。

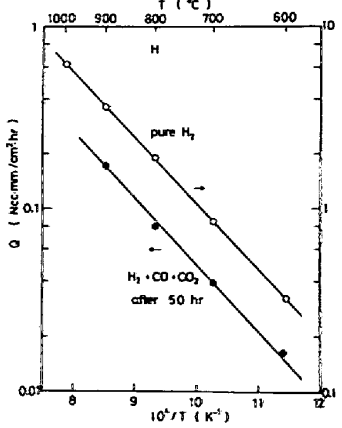


図3. 水素透過量の温度依存性の比較。