

論文 Inconel 617 の高温ガス炉近似ヘリウム中における腐食挙動

坂井 義和*・田辺 龍彦*²・鈴木 正*²・吉田平太郎*²

Corrosion Behaviour of Inconel 617 in a Simulated HTGR Helium

Yoshikazu SAKAI, Tatsuhiko TANABE, Tadashi SUZUKI, and Heitaro YOSHIDA

Synopsis :

Corrosion tests of Inconel 617 were carried out in a temperature range from 900°C to 1040°C in helium environment with small amounts of impurity gases, which was the simulated primary coolant of High Temperature Gas cooled Reactor (HTGR), and the carburization, decarburization, and oxidation were investigated in terms of temperature.

(1) The alloy was carburized in the temperature range from 900°C to 970°C, but was decarburized above 990°C. The transition temperature from carburization to decarburization was estimated to be 975°C. In the temperature range, where carburization occurred, the largest carbon pickup was observed at 940°C, however, in the temperature range of decarburization, the degree of decarburization increased with the increase of temperature.

(2) In the temperature range of carburization, the carburized layer was observed at near-surface region, and Cr-Mo carbides precipitated along the grain boundaries and twin boundaries. In the temperature range of decarburization, the carbides along the grain boundaries disappeared, and this led to the formation of altered layer, the depth of the layer reaching to about 2000 μ after 500h corrosion at 1040°C.

(3) In contrast to the results that the oxide films formed at high temperature in air were dense and protective, the films formed in the helium environment were very porous and less protective. Further, the chromium content in the oxide films along the grain boundaries beneath the surface decreased with the increase of test temperature. This could lead to make the films much less protective.

1. 結 言

エネルギー危機が心配される今日、我が国及び西ドイツ等の国々で多目的高温ガス炉の研究開発が進められている。我が国では、鉄鉱石の直接製鉄に高温ガス炉の核熱を利用する原子力製鉄システムの開発が進められてきた。本システムにおいて最も苛酷な使用条件にさらされる耐熱材料は、1000°Cのヘリウム環境下で用いられる中間熱交換器であり、合金開発ならびに種々の確性試験が行われてきた。高温ガス炉から出てくるヘリウム中には、微量のH₂O、H₂、CH₄、CO、CO₂などの不純物が含まれ、耐熱合金は酸化のみならず、浸炭あるいは脱炭などの腐食を受ける。中間熱交換器は腐食性のヘリウム環境下で長期間使用されるので、これに用いる耐熱合金には、クリープ破断特性などの高温機械的性質が優れている上に、良好な耐食性も要求されている。高温ガス炉の不純ヘリウムは、低酸化ポテンシャルという特異な環境なので大気中とは異なる腐食をうけ、高温機械的性質

に及ぼす影響は少なくない。特に、脱炭が起こるとクリープ破断寿命が著しく低下する例が報告されている¹⁾。このため、中間熱交換器用耐熱合金の耐食性を評価する際に、脱浸炭特性は重要なパラメータとなっている。

ところでヘリウムの温度や含まれる不純物濃度などは、実際の運転時にはある程度変動することが予想され、脱浸炭挙動もこれに伴って変化することが考えられる。平野ら²⁾は、数種の耐熱合金について1000°Cにおける脱浸炭挙動に及ぼすヘリウム中の不純物濃度の影響について調べ、脱浸炭量と不純物濃度すなわちヘリウムガスの炭素活量に相関があることを報告している。このように脱浸炭挙動に及ぼすヘリウムガス中の不純物濃度の影響は調べられているが、温度の影響はほとんど調べられていない。不純ヘリウムガスの炭素活量に関する野田ら³⁾の計算によれば、炭素活量は不純物濃度のほかに温度にも依存している。合金の炭素活量もまた温度によつて変わるので、不純ヘリウムガスの炭素活量との

昭和 55 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 57 年 8 月 20 日受付 (Received Aug. 20, 1982)

* 金属材料技術研究所筑波支所 (Tsukuba Laboratories, National Research Institute for Metals, 1-2-1 Sengen Sakuramura Niihari-gun 305)

*² 金属材料技術研究所筑波支所 工博 (Tsukuba Laboratories, National Research Institute for Metals)

大小関係により脱浸炭挙動が温度とともにどのように変化するかは非常に興味ある問題である。脱浸炭挙動の温度依存性を調べることは広い温度範囲で脱炭しない合金を開発するという実用上の面でも重要であると考えられる。

本研究では在来合金中で、クリープ破断強さがすぐれ、さらに製管しうる Inconel 617 を用いて高温ガス炉近似ヘリウム中で腐食試験を行い、その脱浸炭挙動ならびに酸化挙動の温度依存性を明らかにすることを目的とした。

2. 実験方法

2.1 試料

試料の化学成分を Table 1 に示す。素材は直径 13 mm の丸棒で、これを 1200°C で 1 h 固溶化処理を施し水焼入れを行った。試料はこの素材から水冷の高速カッターにて切出し、エメリー紙 04 番までの研磨を行って作成した。試料の形状寸法は 9×8×13 mm である。試料は最終的にアセトン中で超音波洗浄し真空乾燥した後、腐食試験に供した。

2.2 腐食試験

腐食試験は、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に関する研究」で提案された数種類の材料試験用高温ガス炉近似ヘリウムの一つで、いわゆる He-2 と称される、高温ガス炉正常運転時の炉出口組成を近似した不純ヘリウム中で行った。Table 2 に He-2 中に含まれる不純物公称組成および試験機出入口におけるガス分析結果を示す。試験温度は 900, 910, 930, 940, 960, 970, 990, 1000, 1020, 及び 1040°C で、試験時間は 900 から 1000°C までは各温度でそれぞれ 200 及び 500 h である。1020 及び 1040°C では 500 h のみを行った。ガス流量は 50 cc/min・cm² で、圧力はゲージ圧で 0.4 kg/cm² である。腐食試験はヘリウム雰囲気中クリープ破断試験機中に試料を直径 0.5 mm のニ

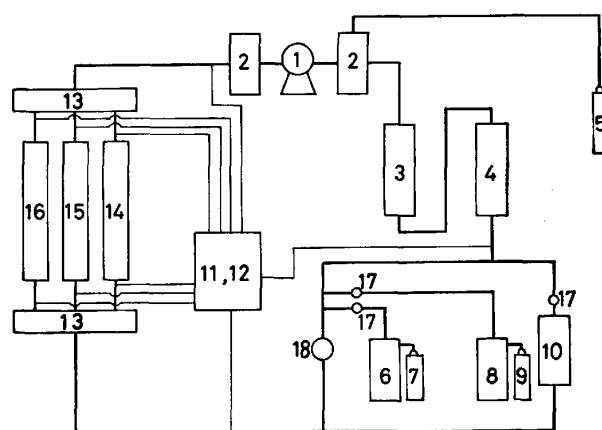
Table 1. Chemical composition of Inconel 617. (wt %)

C	Cr	Mo	Al	Ti	Fe	Co	S	Mn	Ni
0.069	20.31	8.64	0.72	0.57	1.02	11.71	0.003	0.05	Bal

Table 2. Impurity levels of He-2. (ppm)

	H ₂ O	H ₂	CO ₂	CO	CH ₄	N ₂	O ₂	
Nominal	3	300	1	100	4	5	N.D.	
Analytical	Inlet	3	260-320	0-1	110-120	4-5.6	5	N.D.
	Outlet	3-1	300-360	0-3	105-120	0-2	5	N.D.

N.D.: Not detected



1: Compressor 2: Surge tank 3: CuO bed and molecular sieves 4: Molecular sieves cooled with lig. N₂ 5: He cylinder 6: Automatic gas supplier 7: Mixed He cylinder (He+10% CO+0.1% CO₂) 8: Automatic gas supplier 9: Mixed He cylinder (He+30% H₂+0.4% CH₄) 10: Humidifier 11: Gas chromatograph 12: Hygrometer 13: Header 14: Creep rupture test facilities single type 15: Creep rupture test facilities multi type 16: Corrosion test facility 17: Mass flow controller 18: Pressure controller

Fig. 1. Schematic diagram of He-loop.

クロム線で吊り下げて行った。試験中の温度変動は ±1°C 以内であった。ガスの供給は循環式のヘリウム雰囲気調整装置 (He-loop) を用いた。雰囲気調整装置の概略図を Fig. 1 に示す。試験を開始する際には試験機を 5×10⁻⁶ Torr まで真空排気し、ガスを導入する操作を数回繰り返した後、試験温度に昇温した。

腐食試験後、試料の炭素濃度は LECO 社製 IR 12 型炭素分析器にて分析した。また酸化挙動を調べるために表面酸化物の同定は X 線回折パターンを ASTM カードと比較して行い、その元素濃度はエネルギー分散型 X 線分析装置 (日本フィリップス社製, EDAX 9100/60 型) にて測定した。表面酸化物の形態観察は走査型電子顕微鏡 (日立製, SEM, X 550 型) にて行った。さらに試料の断面について、光学顕微鏡観察, X 線マイクロアナライザー (島津製, EPMA, EMX-SM 7 型) により酸化物中の元素分布, 内部酸化層深さ及び組織変化を調べた。組織観察は試料を Calling 液 (5 g CuCl₂+100 ml HCl+100 ml C₂H₅OH) でエッチングして行った。

3. 実験結果及び考察

3.1 脱炭及び浸炭

3.1.1 炭素濃度の変化

本実験においては、脱炭及び浸炭は 3.1.2 で述べるように、試料表面から 500 μ 程度の浅い領域で起こり試料中心部はほとんど脱浸炭の影響を受けないので、短時間の試験でも炭素濃度変化を十分把握できるように炭素分析用試片を表面部と中心部に分けた。すなわち Fig.

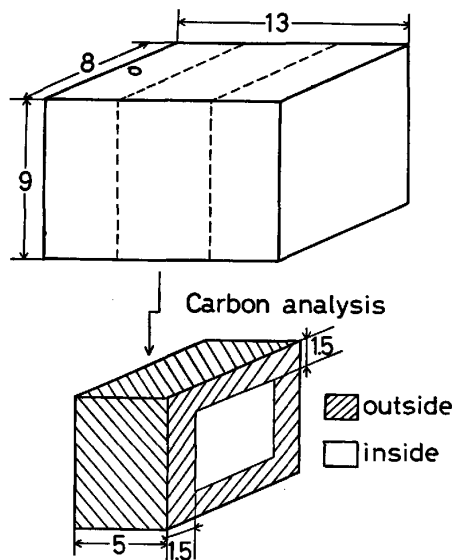


Fig. 2. Position of the samples for carbon analysis.

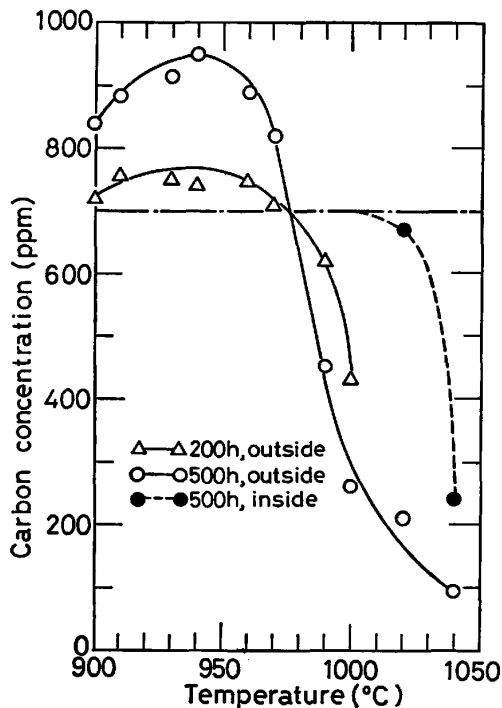


Fig. 3. Temperature dependence of carbon concentration of Inconel 617 corroded in He-2.

2 に示すように試料の中心部から長さ 5 mm の部分を切り出し、次にこの部分から厚さ 1.5 mm の表面部を切り出して、残りを中心部として二つの部分について炭素濃度を分析した。その結果を Fig. 3 に温度の関数として示す。腐食前の試料の炭素含有量は 700 ppm であり、この値を図中に一点鎖線で示した。中心部については 1020 及び 1040°C で 500 h の結果のみを示す。1000°C 以下の温度では中心部の炭素含有量の変化はほ

とんど認められなかつた。本研究で使用了試験環境では表面部は 200 及び 500 h 腐食とも、900 から 970°C の温度範囲では浸炭している。浸炭量は温度の上昇に伴い単調に増加するのではなく、940°C で最大となり、以後減少していく。一方、990°C 以上では脱炭し、脱炭量は温度の上昇と共に増加していく。1020°C 以上になると表面部のみならず、中心部も脱炭する。浸炭から脱炭へ遷移する温度は 200 及び 500 h 共に一致しており、975°C である。

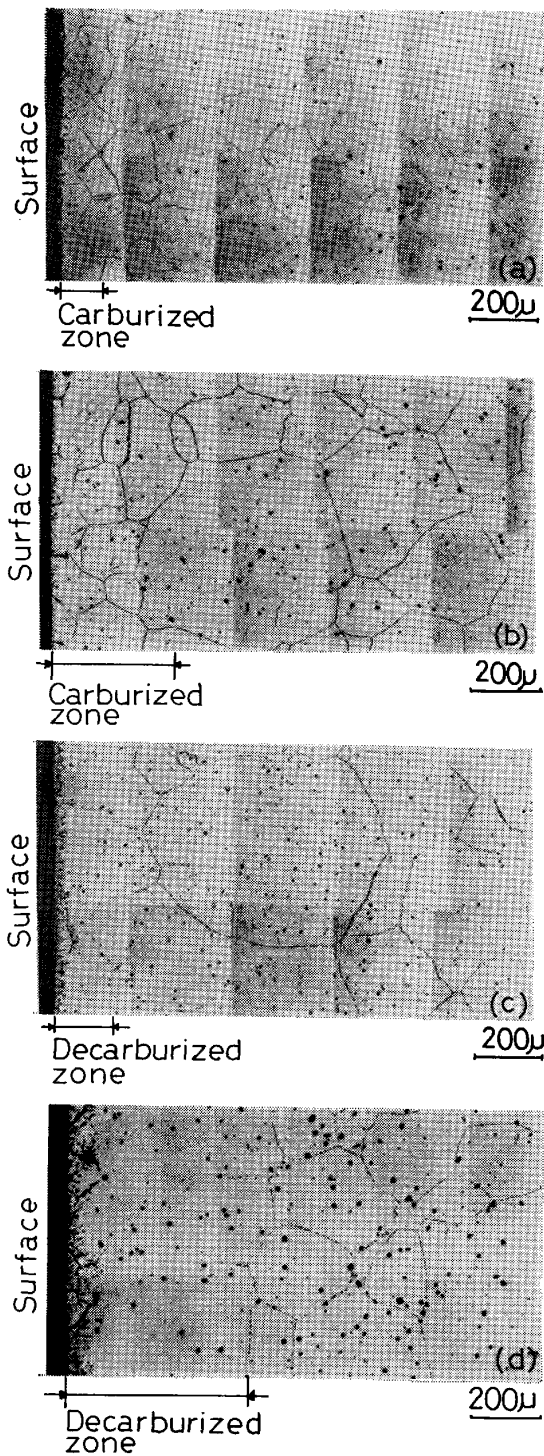
脱炭するか浸炭するかは本質的には雰囲気炭素活量と合金の炭素活量の大小関係で決まる。本実験結果は、遷移温度 975°C 以下では雰囲気炭素活量がインコネル 617 のそれよりも大きく逆に遷移温度以上ではインコネル 617 の炭素活量が雰囲気炭素活量のそれよりも大きいことを示している。

3.1.2 脱炭及び浸炭に伴う組織変化

Photo. 1 に 900, 940, 990 及び 1000°C の各温度で 500 h 腐食した試料の断面組織を示す。Fig. 3 に示したように、900 及び 940°C は浸炭した温度であり、990 及び 1000°C は脱炭した温度である。900°C では表面から約 80 μ までの範囲に顕著な浸炭層が生成している。この部分では粒界炭化物が富化するのみならず、粒内の双晶上にも炭化物の析出が認められる。940°C では Fig. 3 から解るように、浸炭量が最大で、表面から約 350 μ までの範囲に浸炭層が生成している。表面近傍の粒界炭化物は 900°C の場合と比較して粗大化しており、板状に連続して析出している。また双晶上に析出する炭化物はより深い範囲におよんでいる。表面近傍の粒界炭化物の EPMA による分析の結果、これら粒界上の析出物は Cr-Mo 炭化物であると同定された。一方脱炭した 990°C では表面から約 140 μ まで粒界炭化物が消失している。1000°C ではその消失した部分がより一層深くなり、約 450 μ におよぶ。表面から 450 μ 以上離れた部分では粒界炭化物は完全には消失していないが、やせ細り脱炭の影響はさらに深い範囲におよんでいることが示されている。

Fig. 4 に 500 h 腐食した試料の変質層深さを温度の関数として示す。ここでいう変質層とは、表面近傍の粒界炭化物が消失した部分をいう。

浸炭した温度範囲では 20~70 μ 程度の変質層が生成する。これは主要な炭化物構成元素である Cr が表面近傍で酸化物の生成のために枯渇し、そのために炭素が固溶し粒界炭化物が消失したものと考えられる。一方脱炭する温度範囲では、変質層深さは温度の上昇と共に急激に深くなり、1040°C では 2000 μ 程度におよんでい



(a) at 900°C (b) at 940°C (c) at 990°C (d) at 1000°C
Photo. 1. Microstructures of cross-sections of Inconel 617 corroded for 500h in He-2.

る。これは脱炭によつて粒界の炭素が消失したものである。

3.2 酸化

3.2.1 表面酸化物のX線回折

Fig. 5 に 900, 970, 及び 990°C の各温度で 500 h 腐食後の試料表面のX線回折パターンを示す。表面酸化

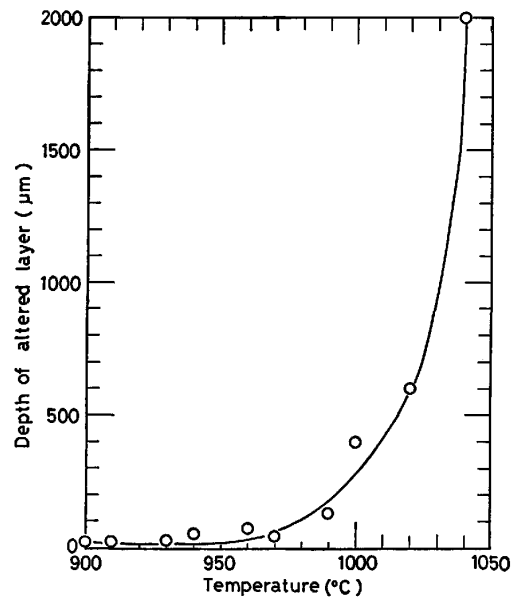


Fig. 4. Temperature dependence of the depth of altered layer in Inconel 617 corroded for 500h in He-2.

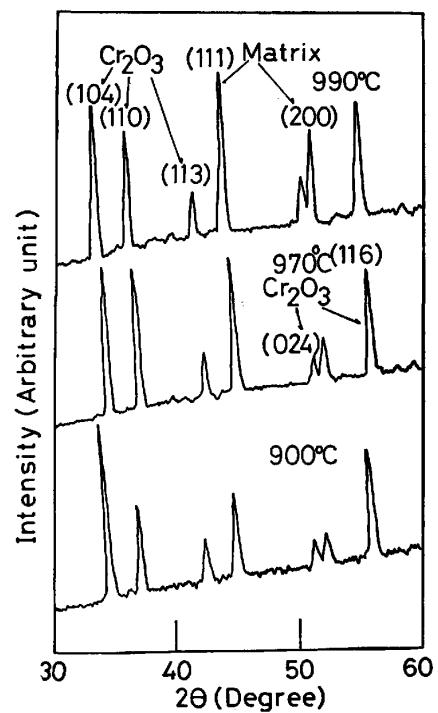
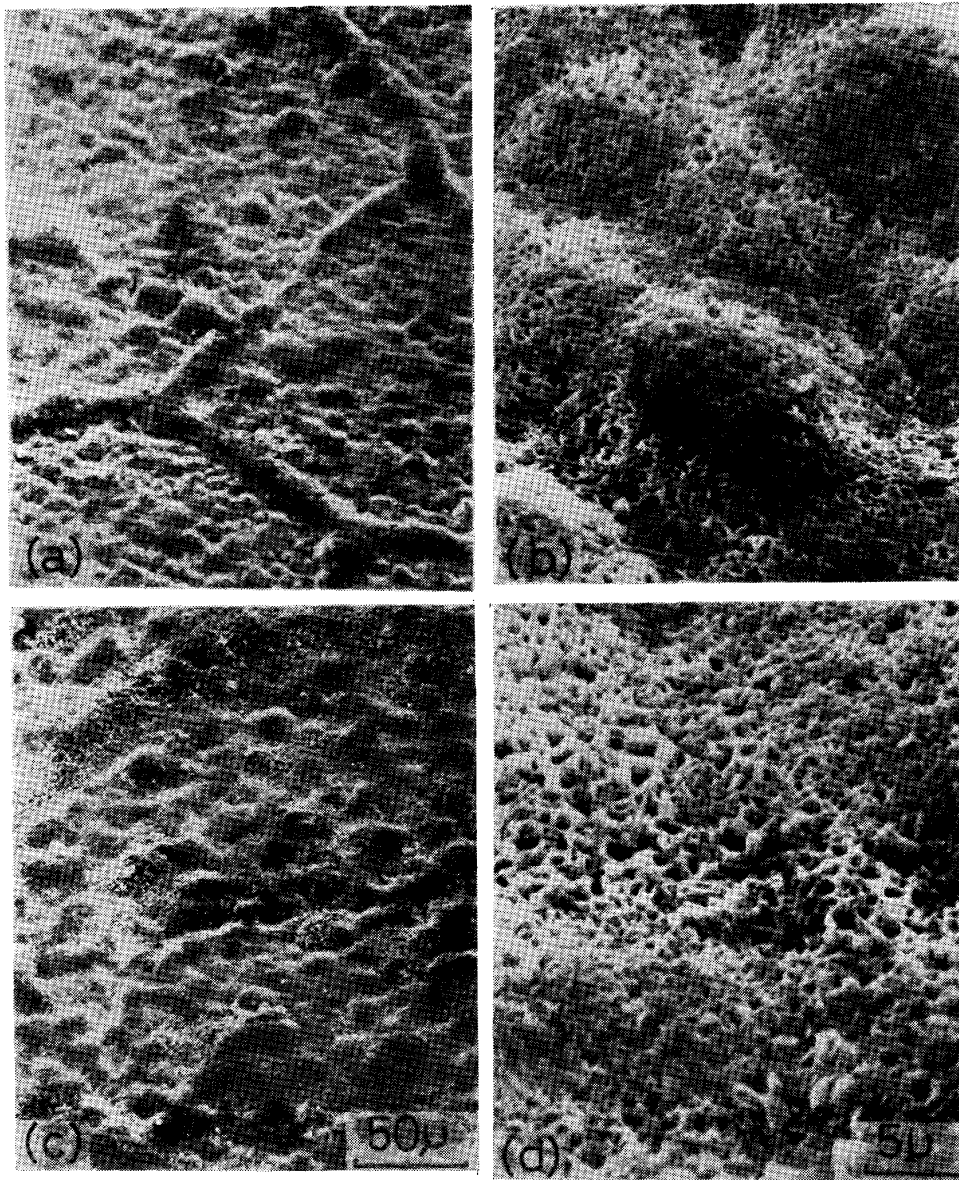


Fig. 5. X-ray diffraction pattern of corroded surface of Inconel 617 after 500h exposure to He-2.

物は主として Cr_2O_3 から成っている。

3.2.2 表面酸化物の形態

Photo. 2 に 900 及び 1000°C で 500 h 腐食した試料表面の酸化物の形態を示す。なお比較のために大気中で 1000°C, 500 h 腐食後の表面酸化物の形態を Photo. 3 に示す。ここで特徴的なことは、大気中では塊状のち



(a) and (b) at 900°C, (c) and (d) at 1000°C

Photo. 2. Surface morphologies of the corroded Inconel 617 after 500h exposure to He-2.

密な酸化物で表面全体が一様に被われている。一方不純ヘリウム中では非常に多孔質な酸化物で被われ、特に1000°Cでは、粒界上の酸化物は母相上のそれと比較して多孔質である。高酸素分圧で生成する酸化物はち密であり、低酸素分圧で生成する酸化物は多孔質であることは、武井ら⁷⁾によつても認められている。

3.2.3 酸化物中の元素分布

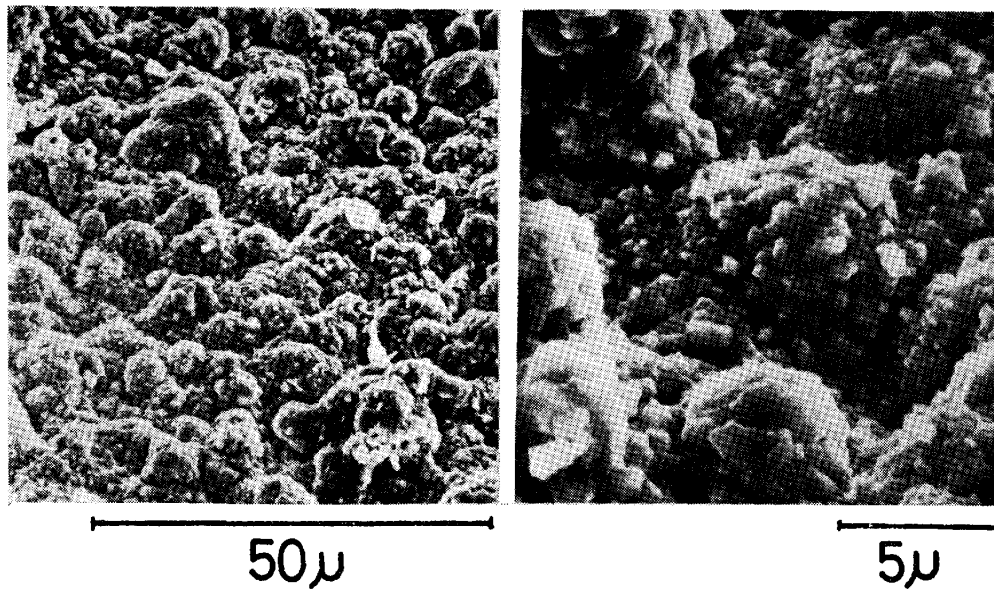
Photo. 4 に 990°C, 500 h 腐食後の試料の断面の特性X線像を示す。試料表面には、Mn, Cr, Ti の酸化皮膜が生成している。酸化皮膜の主成分は Cr の酸化物であり、これは Fig. 5 に示したX線回折によつて Cr_2O_3 と同定される。一方母相中には Al の内部酸化物が表面近傍に生成している。酸化物中の元素分布は他の温度で

も同様であつた。このように Inconel 617 が高温ガス炉近似ヘリウム中で受ける酸化では合金表面に Cr_2O_3 を主成分とする酸化皮膜が生成し、母相中には Al の酸化物が生成する。

そこで本実験では酸化量として Cr_2O_3 の生成によつて生ずる母相中の Cr の欠乏層深さ及び Al の内部酸化層深さを評価の対象として、これらの温度依存性について調べた。それを以下に述べる。なお重量変化についても測定したが、腐食試験終了時の冷却中に酸化皮膜の一部がはく離するので重量変化は酸化量の対象から除いた。

3.2.4 Cr 欠乏層深さ及び Al の内部酸化層深さ

Photo. 5 に 500 h 腐食後の試料について研磨したの



(a) and (b) at 1000°C

Photo. 3. Surface morphology of the corroded Inconel 617 after 500 h exposure to air.

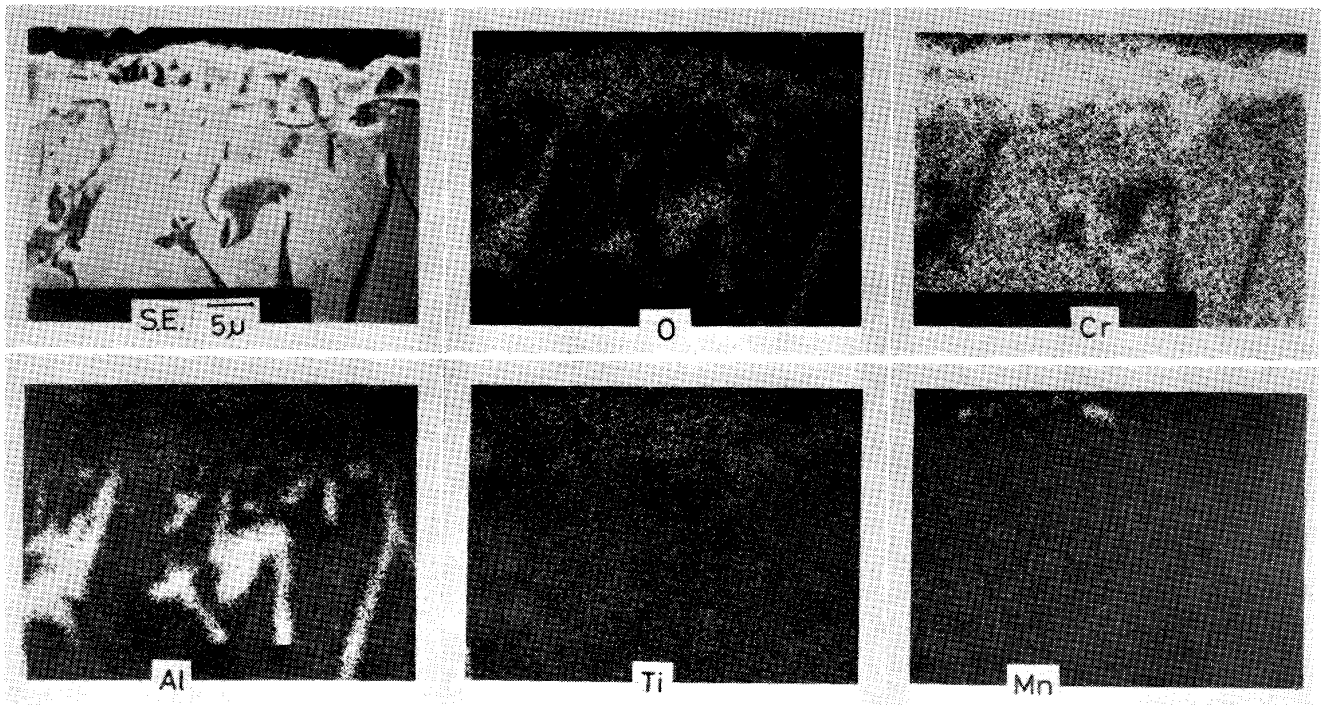
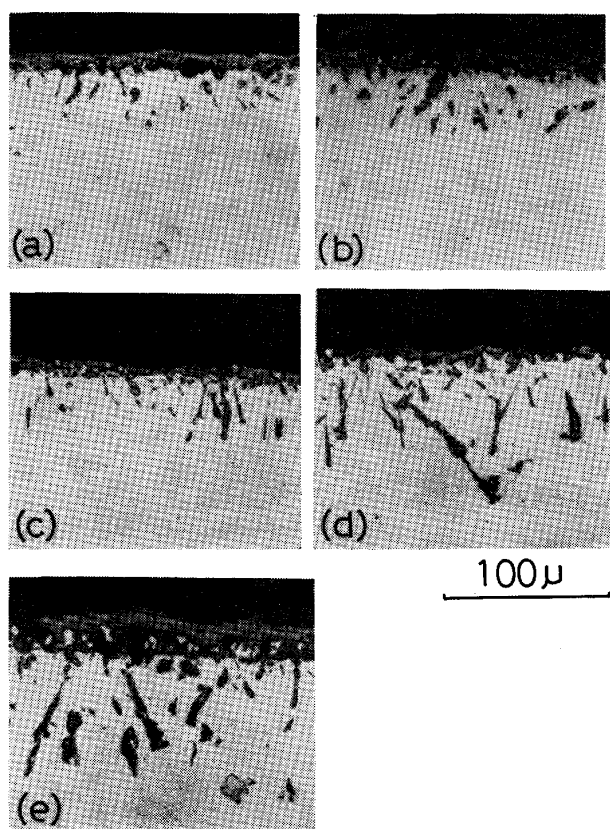


Photo. 4. Characteristic X-ray images of the surface oxides formed on Inconel 617 corroded for 500 h in He-2 at 990°C.

みの断面組織を示す。母相中にみられる針状の析出物が Al の内部酸化物である。Al の内部酸化物は結晶粒界にも生成し、粒界酸化を引き起こす。粒界酸化の深さは粒内の内部酸化深さに比べて深い。

Fig. 6 に 500 h 腐食後の試料について Cr の欠乏層深さ及び Al の内部酸化層深さを温度の関数として示す。Cr の欠乏層深さは Cr の濃度分布を特性 X 線強度

の線分析によつて測定し、 Cr_2O_3 皮膜直下から Cr 濃度が試料中心部と同一になる位置までとした。Cr 欠乏層深さは全般的には温度の上昇と共に深くなるが、900 から 970°C までは $0.36 \mu/\text{°C}$ の割合で進行し、1000 から 1040°C では、その割合が $0.42 \mu/\text{°C}$ となる。一方 970 から 1000°C の範囲では温度の上昇と共に Cr 欠乏層が急激に深くなる。その割合は $2.0 \mu/\text{°C}$ で、他の



(a) at 900°C (b) at 940°C (c) at 970°C
(d) at 990°C (e) at 1000°C

Photo. 5. Microstructures of as-polished cross-section of Inconel 617 corroded for 500 h in He-2.

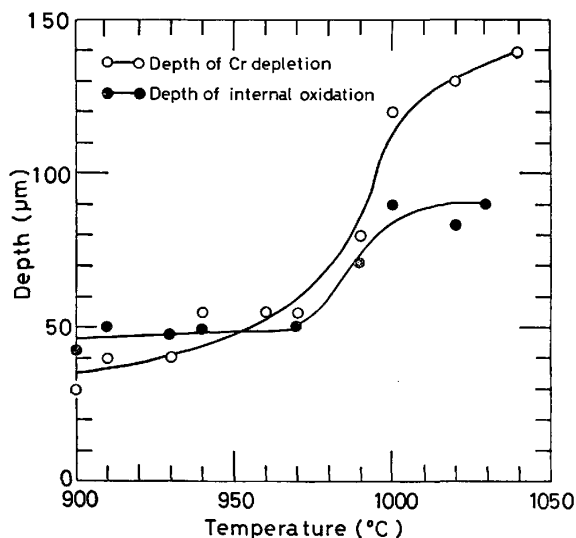


Fig. 6. Temperature dependence of the depth of chromium depletion and internal oxidation of Inconel 617 after 500h exposure to He-2.

温度範囲と比較すると約 5~6 倍となる。

内部酸化層深さは、Cr 欠乏層深さと同様に 900 から 970°C の温度範囲と 1000 から 1040°C の温度範囲では、温度の上昇と共に緩やかに増すのに比べて、970 か

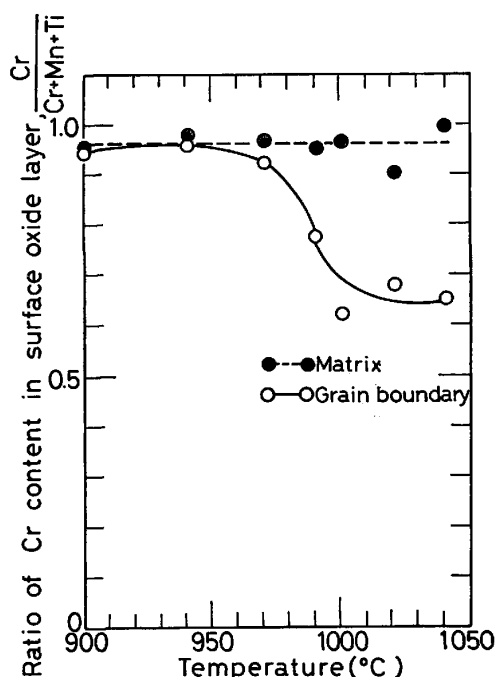


Fig. 7. Temperature dependence of the ratio of chromium content to the sum of chromium, manganese and titanium contents in the surface oxide layer.

ら 1000°C の温度範囲では急激に増大する。

3.2.5 酸化皮膜中の Cr 濃度の変化

Al の内部酸化層深さは表面酸化皮膜直下の酸素分圧によつて決まると考えられる。そこで Al の内部酸化層深さが上述の温度範囲で急激に変化する原因は二つ考えられる。一つは雰囲気中の酸素分圧がその温度範囲で急激に変化する。もう一つは酸化皮膜の保護性が失われた結果、酸化皮膜と合金界面の酸素分圧が上昇する。

そこで酸化皮膜中の Cr 元素の割合を EDAX を用いて測定した結果を Fig. 7 に示す。縦軸に酸化皮膜中の Cr 濃度の割合を $Cr/(Cr+Mn+Ti)$ として表すと、900 から 1040°C の温度範囲で結晶粒界上に生成した酸化皮膜中の Cr 濃度と母相上に生成した酸化皮膜中の Cr 濃度の割合が違う。すなわち母相上の酸化皮膜中の Cr 濃度の割合は、900 から 1040°C の温度範囲で 0.95 前後とあまり変化はないのに比較して、粒界上の酸化皮膜中の Cr 濃度は 970 から 1000°C の温度範囲で急激に低下し、その割合が 0.65 前後となる。1000 から 1040°C の温度範囲では、その割合は変わらずほぼ 1000°C での値と同じである。このように粒界上の酸化皮膜中の Cr 濃度の低下の原因は、Mn 及び Ti の濃度が高くなることによる。Photo. 2 (c) に示すように、1000°C では粒界上の酸化皮膜は母相上のそれよりも多孔質になる。スピネル構造の酸化皮膜が形成されると結晶構造的

に空隙が存在するため、酸化層を通しての原子拡散が容易となること、吉川ら⁸⁾の研究によつて明らかにされている。これらのことから Cr 欠乏層深さ及び Al の内部酸化層深さが 970 から 1000°C の温度範囲で急激に増大する原因は、その温度範囲で粒界上の酸化皮膜中の Cr 濃度が急激に低下し、Mn 及び Ti の濃度が増し皮膜の保護性がより低下したことによると考えられる。

4. 結 言

高温ガス炉近似ヘリウム中で、900 から 1040°C の温度範囲で、Inconel 617 の腐食試験を行い、その脱浸炭挙動及び酸化挙動の温度依存性を調べた結果次のような結論をえた。すなわち、本研究で使用した試験環境では、

(1) 900 から 970°C の温度範囲では浸炭し、990°C 以上の温度では脱炭する。浸炭から脱炭に遷移する温度は 975°C であった。また浸炭する温度範囲では 940°C で浸炭量が最大となり、脱炭する温度域では、温度の上昇に伴い脱炭量が増大する。

(2) 浸炭する温度範囲では表面近傍に浸炭層が生成し、粒界及び粒内の双晶上に Cr-Mo 炭化物の析出が認められる。脱炭する温度範囲では粒界上の炭化物が消失する、いわゆる変質層が生成し、1040°C、500 h 腐食後ではその深さは 2000 μ にもおよぶ。

(3) 大気中ではち密で、かつ保護性に富む酸化皮膜が生成するのに比較して、不純ヘリウム中では非常に多

孔質で保護性に劣る皮膜が生成する。また高温になるにつれて、粒界上の酸化皮膜中の Cr 濃度が低下し、そのことがより一層雰囲気に対する保護性を劣化させる。

終わりに臨み、本研究に関して有益な御教示、御助力を賜りました原子炉材料研究部、阿部富士雄博士、平野敏幸博士、ならびに野田哲二博士、EPMA による分析に御協力をいただいた荒木弘技官、素材の提供をいただいた石川島播磨重工業(株)技術研究所に深く感謝の意を表します。

文 献

- 1) Y. Hosoi and S. Abe: Metall. Trans., 6A (1975), p. 1171
- 2) 美野和明, 大友 暁, 雑賀喜規: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 2372
- 3) 田辺龍彦, 坂井義和, 四竈樹男, 藤塚正和, 古屋宣明, 吉田平太郎, 渡辺亮治, 渡辺 亨, 新井隆, 依田連平: 学振耐熱金属材料委員会研究報告 120 (1979) 3, p. 273
- 4) T. HIRANO, M. OKADA, H. ARAKI, T. NODA, H. YOSHIDA, and R. WATANABE; Metall. Trans., 12A (1981), p. 451
- 5) T. HIRANO, H. ARAKI and H. YOSHIDA: J. Nucl. Mat., 97 (1981), p. 272
- 6) T. NODA, M. OKADA, T. HIRANO, and R. WATANABE: Boshoku Gijitsu, 28 (1979), p. 3
- 7) 武井 厚, 新居和嘉: 日本金属学会誌, 41 (1977) 11, p. 1187
- 8) 吉川州彦, 榎木義淳, 藤野允克, 村山順一郎: 学振耐熱金属材料委員会研究報告, 22 (1981) 2, p. 245