

© 1985 ISIJ

珪素酸化物をコーティングした Inconel 617 の不純ヘリウム雰囲気中での腐食挙動

論文

坂井義和*・四竈樹男*²・田辺龍彦*²・鈴木 正*²

Corrosion Behaviour of Inconel 617 Coated with Silicon Oxides in Impure Helium

Yoshikazu SAKAI, Tatsuo SHIKAMA, Tatsuhiko TANABE and Tadashi SUZUKI

Synopsis:

Inconel 617 samples were coated with silicon or silicon oxide SiO_X ($0 < X \leq 2$) films by reactive magnetron sputtering method. The coated samples were corrosion-tested in an impure helium environment at 900 and 1000°C. The impure helium simulates the coolant gas of a high temperature gas cooled reactor now being developed in Japan. The SiO_X ($X < 2$) films reacted with the substrate alloy, Inconel 617 at elevated temperatures. Silicon in the SiO_X films diffused into the substrate to form the carbide of $(\text{Si}, \text{Mo})_X \text{C}_Y$. Nickel and Chromium in the substrate diffused into the SiO_X films to form silicides. The SiO_X ($X < 2$) films exfoliated appreciably during the corrosion test and hardly protected the substrate against corrosive attack by the impure helium. Rather, SiO_X ($X < 2$) films enhanced a carburization of Inconel 617 in the impure helium.

On the other hand, the stoichiometric SiO_2 films had an excellent protective effect in the impure helium at 900 and 1000°C. However, the protective effect of the SiO_2 film degraded a little at 1000°C. Inconel 617 was carburized and oxidized internally to form aluminum internal oxide-layer at 1000°C.

1. 緒 言

高温ガス炉 (HTGR) を熱源とした核熱利用系の開発 (例えば石炭のガス化, エチレン製造, 水素の製造) の実現にあたっては, 熱交換器用の耐熱超合金の開発が重要な課題である¹⁾。

HTGR 熱交換器では, 微量の H_2 , CH_4 , CO , CO_2 , H_2O などの不純物を含む約 1000°C のヘリウムガスによる腐食を受ける。不純ヘリウムガスによる腐食の特色としては, ガスの持つ酸素ポテンシャルが小さく, はばクロム (Cr) とクロム酸化物 (Cr_2O_3) の平衡酸素分圧に相当する程度であり, またガスの酸素及び炭素ポテンシャルが, ガス中の微量の不純物濃度の増減及び温度変化に伴って著しく変化することなどが挙げられる^{2)~4)}。このため酸素ポテンシャルの高い雰囲気中の腐食の場合に耐熱超合金表面に生成される, ニッケルクロム酸化物 (NiCr_2O_4), クロム酸化物 (Cr_2O_3) などの緻密な保護皮膜が生成されず, 耐熱超合金は, ガス雰囲気の酸素及び炭素ポテンシャルに応じて激しい脱浸炭, 選択酸化を受ける。その結果, クリーブ, 疲労など高温強度が著しく劣化する場合がある⁵⁾。

この対策の一つに, 不純ヘリウム中で生成される表面

酸化皮膜の改善が考えられる。すなわち低酸素ポテンシャル中でも安定で, 緻密な酸化皮膜を生成させることである。著者らは Si 濃度の異なる数種のオーステナイト系耐熱鋼の不純ヘリウム中での腐食挙動を調べた結果, Si を 0.5 wt% 程度含む合金は雰囲気を持つ炭素ポテンシャルと合金の持つそれとの差に対応して激しい脱・浸炭を受けるのに比較して, 3.5 wt% 程度 Si を含む合金は, 良好な耐脱・浸炭性を示すことを明らかにした⁶⁾。これは 3.5 wt% Si を含む合金では合金表面が一様に薄い SiO_2 皮膜でおおわれ, これが良好な保護性を示すことによると推察された。しかし, この場合生成した SiO_2 皮膜は, 降温時に変態に伴う体積変化のために著しい剝離を生ずる。また, 合金中への多量の Si 添加は, 析出物の析出形態を変化させ, ひいては材料の強度を低下させる原因になると考えられる。

そこで本研究では, 前もって表面処理により雰囲気中でも安定な表面保護皮膜で被覆するという観点から, 耐熱超合金の一つである Inconel 617 上に, 珪素 (Si), 及び珪素酸化物 (SiO_X $0 < X \leq 2$) を表面処理中に基材超合金に損傷を与えない条件で被覆し, これら皮膜の HTGR 近似ヘリウム中での耐食保護特性について検討した。

昭和 58 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 59 年 10 月 31 日受付 (Received Oct. 31, 1984)

* 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 Ibaraki pref. 305)

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

2. 供試材および実験方法

Inconel 617 の組成及び、HTGR 近似不純ヘリウム (以下、不純ヘリウムと略記する) 中の不純物公称組成を Table 1 及び 2 に示す。Inconel 617 は西ドイツにおいて、HTGR 熱交換器用候補合金の一つであり、また不純ヘリウムの持つ酸素、炭素ポテンシャルの微妙な変化に敏感に反応し、その腐食挙動を変化させる⁴⁾。この点から表面皮膜の保護特性を調べるには最適の材料と考えられる。

40×12×2.5 mm の短冊状の Inconel 617 (Fig. 1) をエメリー紙で研磨後、アセトン中で超音波洗浄脱脂し、その片面 (Fig. 1 中 Coating side) にマグネトロンスパッタ装置で、反応性スパッタ法により、珪素及び珪素酸化物 (SiO_X $0 < X \leq 2$) の被覆を行った。スパッタ作動ガスは 4 Pa の $\text{Ar} + Y \text{ vol}\% \text{O}_2$ ($0 \leq Y \leq 40$) (酸素を $Y \text{ vol}\%$ 含むアルゴンガス) で、R. F. 入力は 1 kW とした。スパッタターゲットには純度 99.999% の単結晶珪素片を使用した。被覆中、Inconel 617 試料は接地電位に置き、温度は 300~350°C に保持した。蒸着速度は作動ガス中の酸素濃度に強く依存するが、 $\text{Ar} + 17 \text{ vol}\% \text{O}_2$ の場合で、6~8 $\mu\text{m}/\text{h}$ 、 $\text{Ar} + 30 \text{ vol}\% \text{O}_2$ で ~2 $\mu\text{m}/\text{h}$ であった。標準的な被覆時間は 5 h である。

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

C	Si	Mn	Cr	Mo	Al	Ti	Fe	Co	Ni
0.07	0.21	0.05	20.3	8.6	0.72	0.57	1.02	11.71	Bal

Table 2. Impurity levels in the present impure helium (ppm).

H ₂	CO	CH ₄	CO ₂	N ₂	O ₂
300	100	15	1	5	N. D.

N. D.: Not detected

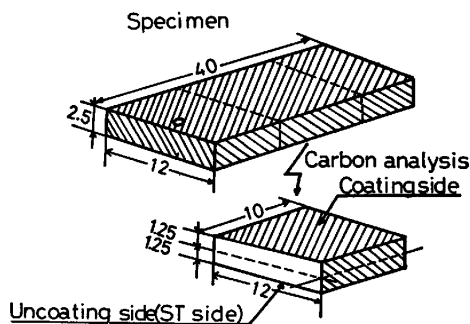


Fig. 1. Dimension of specimen and sampling procedure for chemical carbon analysis.

SiO_X 皮膜の被覆法及び SiO_X 皮膜の特性についての詳細は他に報告する予定である。

被覆した試料を、50 cc/min·cm² の流速のゲージ圧 0.4 kg/cm² の不純ヘリウム中、900 及び 1000°C で 200 h 腐食試験した。不純ヘリウム中の不純物濃度の測定・制御など腐食試験法については平野らの報告²⁾³⁾ に詳しい。

腐食後、試料表面及び断面の光学顕微鏡、走査型電子顕微鏡 (SEM) による観察、X 線回折装置、X 線マイクロアナライザ (EPMA, EDAX) などによる分析を行い、非腐食材、非被覆材で得られた結果と比較検討した。また腐食前後の重量測定から、腐食による重量変化及び腐食中の表面皮膜の剝離に関する情報を得た。脱浸炭に関しては、EPMA による炭素濃度の測定、炭化物析出層の同定に合わせて、LECO-IR12 型炭素分析器による炭素濃度化学分析を行った。炭素濃度化学分析の際、被覆側 (Fig. 1 中 Coating side) と非被覆側 (Fig. 1 中 ST side) を Fig. 1 に示すように板厚の中央で精密切断機により二分した。腐食前の Inconel 617 の炭素濃度は 700 ppm である。

3. 実験結果

3.1 被覆膜の組成

スパッタ作動ガス ($\text{Ar} + Y \text{ vol}\% \text{O}_2$) 中の酸素濃度を関数とし、本腐食試験に使用した被覆材の皮膜の組成及び膜厚を Table 3 に示す。組成分析は EPMA で、 SiK_α 線及び OK_α 線の強度を測定し、種々の補正計算を行って求めた⁷⁾。この時 SiK_α 、 SiK_β 、及びそれらサテライト線のスペクトルから Si の化学結合状態に関する情報も得た。Table 3 から分かるように、酸素濃度 25 vol% 以下の作動ガスでスパッタした場合、生成され

Table 3. Chemical composition and thickness of sputtered films as a function of oxygen content in sputter gas.

O ₂ content in sputter gas (%)	Composition of sputtered films	Thickness of sputtered films (μm)
0	Si	6
10	$\text{SiO}_{0.75}$	34
17	$\text{SiO}_{1.3}$	40
25	SiO_2	14
30	SiO_2	14
35	SiO_2	9
40	SiO_2	6

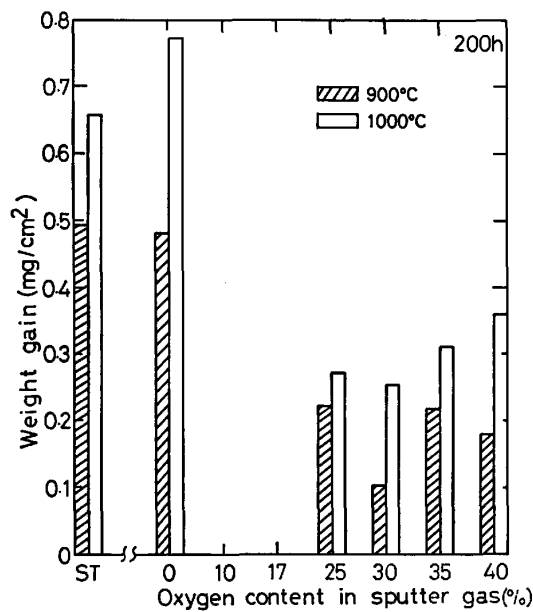


Fig. 2. Weight gain during 200 h corrosion test in impure helium at 900 and 1000°C.

る皮膜は金属光沢を持った $\text{SiO}_X (X < 2)$ となる。酸素濃度 25 vol% 以上では、酸素濃度によらず、透明な二酸化珪素 (SiO_2) 皮膜が生成される。珪素の化学結合状態は、 $\text{SiO}_X (0 < X < 2)$ 皮膜中では純珪素 (Si) 中のそれと、二酸化珪素 (SiO_2) 中のそれとが混在していることが、SiK 線のスペクトルから推察される。酸素濃度 25 vol% 以上でスパッタ被覆した SiO_2 皮膜では、純珪素中の結合を持つ珪素の存在は SiK 線のスペクトルからは認められなかった。X線回折から、得られた皮膜はいずれの場合も非晶質であると考えられる。

3.2 不純ヘリウム中腐食試験

900 及び 1000°C での不純ヘリウム中での腐食に伴う試料の重量変化を Fig. 2 に示す。 $\text{SiO}_X (X < 2)$ で被覆した試料は重量減少を示す。これは、後に述べる断面観察結果と照合すると表面 $\text{SiO}_X (X < 2)$ 皮膜が腐食中にかなり剥離するためと考えられる。 SiO_2 で被覆した試料では腐食に伴う重量増加は、非被覆材 (ST) のそのほぼ 1/2 となつている。これは試料の片面のみを被覆したことを考えると被覆側での腐食に伴う重量増加はほぼ無視できることを示している。

Fig. 3 に被覆側及び非被覆側での腐食に伴う炭素濃度変化を示す。これは化学分析より得られた結果である。スパッタ作動ガス中の酸素濃度を関数として縦軸は炭素濃度の変化量、すなわち腐食後の炭素量から腐食前の炭素量を差し引いた値を示す。900 及び 1000°C での非被覆側の分析結果 (図中に破線で示す) では共に 250~350 ppm 程度浸炭している。被覆側 (図中に実線

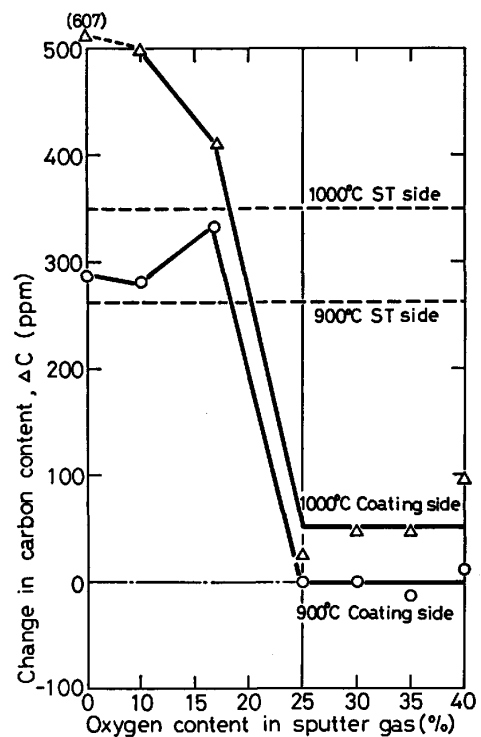
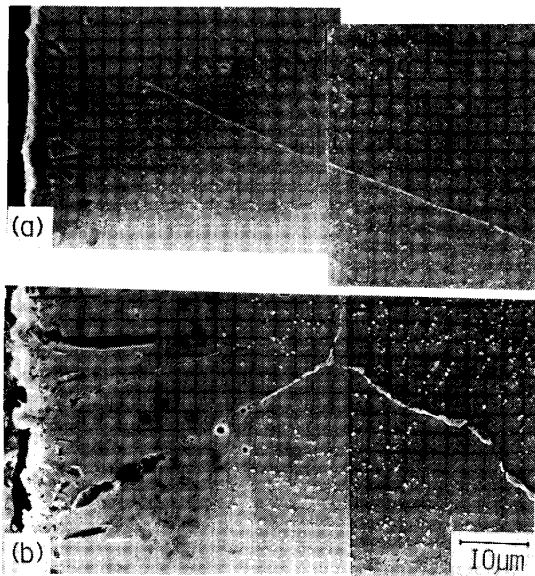


Fig. 3. Change in carbon content during 200 h corrosion test in impure helium at 900 and 1000°C.

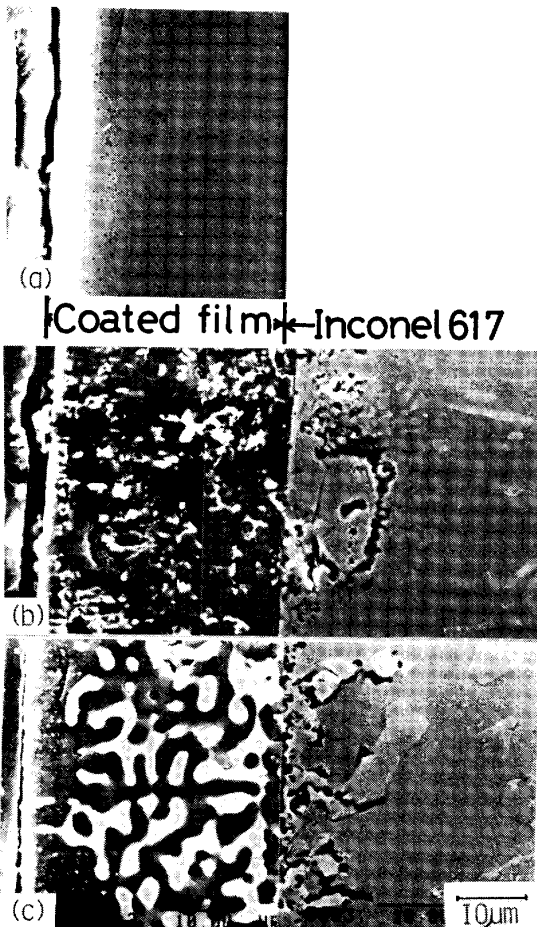
で示す) では、スパッタ作動ガス中の酸素濃度、すなわち被覆膜の化学組成によつて、炭素濃度の変化が著しく異なる。 $\text{SiO}_X (X < 2)$ 被覆側では、むしろ非被覆側よりも浸炭が助長される。一方、 SiO_2 被覆側では、Inconel 617 の浸炭は無視し得るほど、抑制されていることは明らかである。

Photo. 1 に 900 及び 1000°C での不純ヘリウム中での腐食後の非被覆材の試料断面の表面近傍組織を示す。非被覆材では、選択酸化に伴う試料表面付近での Cr の欠乏層及び針状の Al の内部酸化層の生成があり、またその直下から試料内部に向かって浸炭層が生成している。この部分では粒界の炭化物が富化するのみならず、粒内にも多数の析出が認められる。次に Photo. 2 及び 3 に被覆材の腐食前及び 900, 1000°C 腐食後の皮膜及び基材 Inconel 617 表面近傍の組織変化を示す。 $\text{SiO}_X (X = 0.75)$ 被覆材 (Photo. 2) の場合、900°C、腐食後 (Photo. 2 (b)) では皮膜中に白い析出物の柱状晶が認められる。1000°C (Photo. 2 (c)) ではその白い析出物は縞模様を呈する。また皮膜と基材界面には多数の空孔が認められ、基材内部には灰色の析出物が析出する。 SiO_2 被覆材 (Photo. 3) の場合、腐食前 (Photo. 3 (a)) と比較して、900°C 腐食後 (Photo. 3 (b)) ではほとんど変化はなく、皮膜及び基材は健全である。しかし 1000°C (Photo. 3 (c)) では皮膜と基材界面付近に



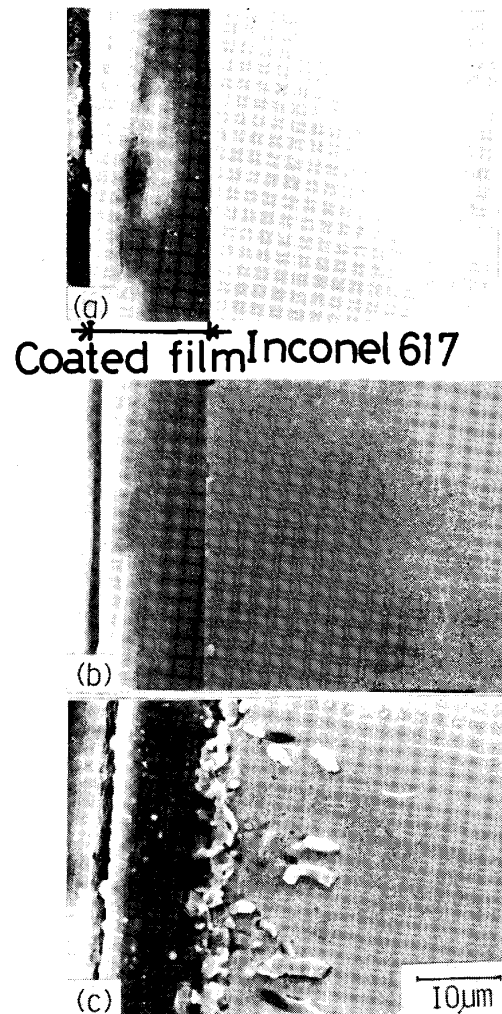
(a) 900°C (b) 1000°C

Photo. 1. Optical micrographs on the cross section of Inconel 617 after corrosion test in impure helium for 200 h.



(a) as coated (b) corroded at 900°C (c) corroded at 1000°C

Photo. 2. Optical micrographs on the cross section of Inconel 617 coated with $\text{SiO}_{0.75}$ before and after corrosion test in impure helium for 200 h.



(a) as coated (b) corroded at 900°C (c) corroded at 1000°C

Photo. 3. Optical micrographs on the cross section of Inconel 617 coated with SiO_2 before and after corrosion test in impure helium for 200 h.

白い析出物が認められる。これは EPMA より Mo-Si 炭化物であると特定された。次に Fig. 4 及び 5 に ED AX による、被覆材断面での Si, Cr, Mo 及び Ni の線分析結果を示す。また、Photo. 4 及び 5 に EPMA による面分析結果を示す。 SiO_X ($X=0.75$) 被覆材 (Photo. 4 及び Fig. 4) では SiO_X 皮膜と基材 Inconel 617 との間の相互拡散が著しく認められ、 SiO_X 中の Si は Inconel 617 中へ拡散し、Inconel 617 中の Mo と共に炭化物 (灰色の析出物) を生成する。また、Inconel 617 中の Ni 及び Cr は SiO_X 皮膜中に拡散し、Ni·Cr 珪化物 (白い析出物) を生成する。一方、 SiO_2 被覆材 (Photo. 5 及び Fig. 5) では SiO_2 皮膜と基材 Inconel 617 との反応は 900°C では全く認められない。また SiO_2 皮膜下の Inconel 617 の不純ヘリウムガスによる腐食も 900°C では認められない。1000°C では Photo. 3 及び

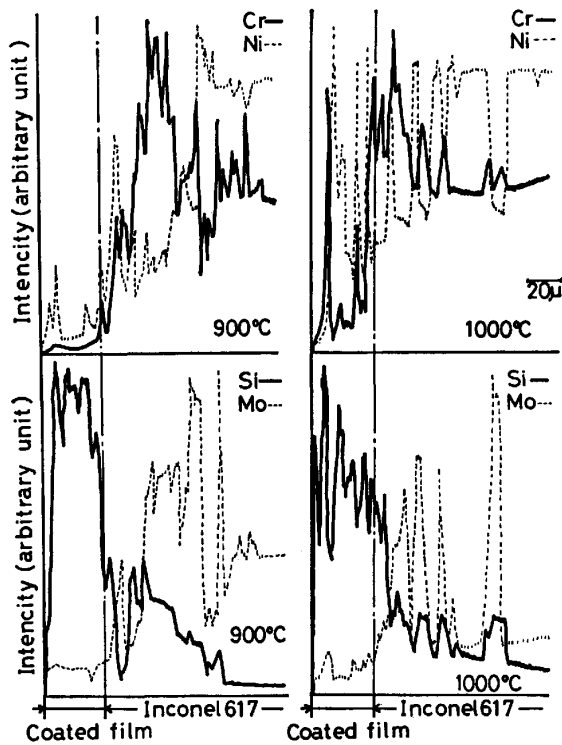


Fig. 4. Line analysis of the characteristic X-ray of Cr, Ni, Si, and Mo by EDAX on the cross section of Inconel 617 coated with $\text{SiO}_{0.75}$ after corrosion test in impure helium at 900 and 1000°C.

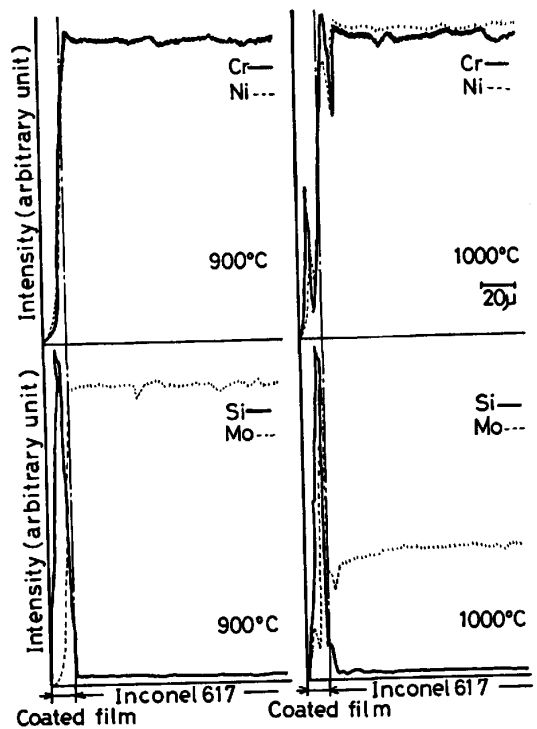


Fig. 5. Line analysis of the characteristic X-ray of Cr, Ni, Si, and Mo by EDAX on the cross section of Inconel 617 coated with SiO_2 after corrosion test in impure helium at 900 and 1000°C.

Fig. 5 に示すように、 SiO_2 皮膜中の Si の Inconel617 側への拡散が若干認められるようになる。しかし、一般的に SiO_2 皮膜の耐食特性は優秀であることが組織観察からも認められる。

なお、被覆時及び 900, 1000°C 腐食後の SiO_2 皮膜の X線回折パターンを Fig. 6 に示す。前述のように被覆時、非晶質であった SiO_2 皮膜は 900°C での腐食の間にも非晶質を保つが、1000°C の腐食では α -cristobalite に結晶化し始めていることが分かる。しかし SiO_2 皮膜でのき裂・剝離の発生は全く認められなかった。

4. 考 察

現在、ジェットエンジン、ガスタービンなどのロータ部にアルミナ化 (aluminizing) などの表面処理を施した耐熱超合金が使われつつある。これは燃焼ガス中に含まれる硫黄、ナトリウムなどによる耐熱超合金中の主成分ニッケルの激しい選択腐食を低減させるためである。このような燃焼ガス雰囲気と今実験に使用した不純ヘリウム雰囲気との大きな違いはその酸素ポテンシャルにある。高温の燃焼ガス中では被覆された、Cr, Al, Si などの皮膜は使用中、ただちに酸化され、安定な酸化物となる。

一方、不純ヘリウムの酸素ポテンシャルは非常に低

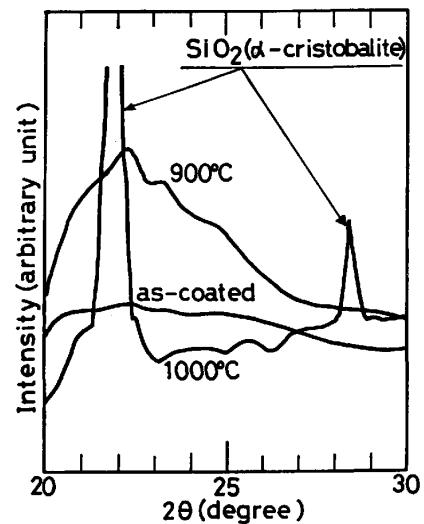


Fig. 6. X-ray diffraction analysis of SiO_2 films coated on Inconel 617 before and after corrosion test in impure helium at 900 and 1000°C.

く、かつ酸素の供給速度は小さい。このような雰囲気では表面皮膜の速やかな酸化及びその結果としての緻密な酸化物保護皮膜の生成は期待し難い。本実験での、 SiO_x ($X < 2$) 被覆材の腐食結果は、そのことを明瞭に示している。本実験は、シリコナイジング (Siliconizing) などによる珪素及び珪素の不完全酸化物 (SiO_x $X < 2$) に

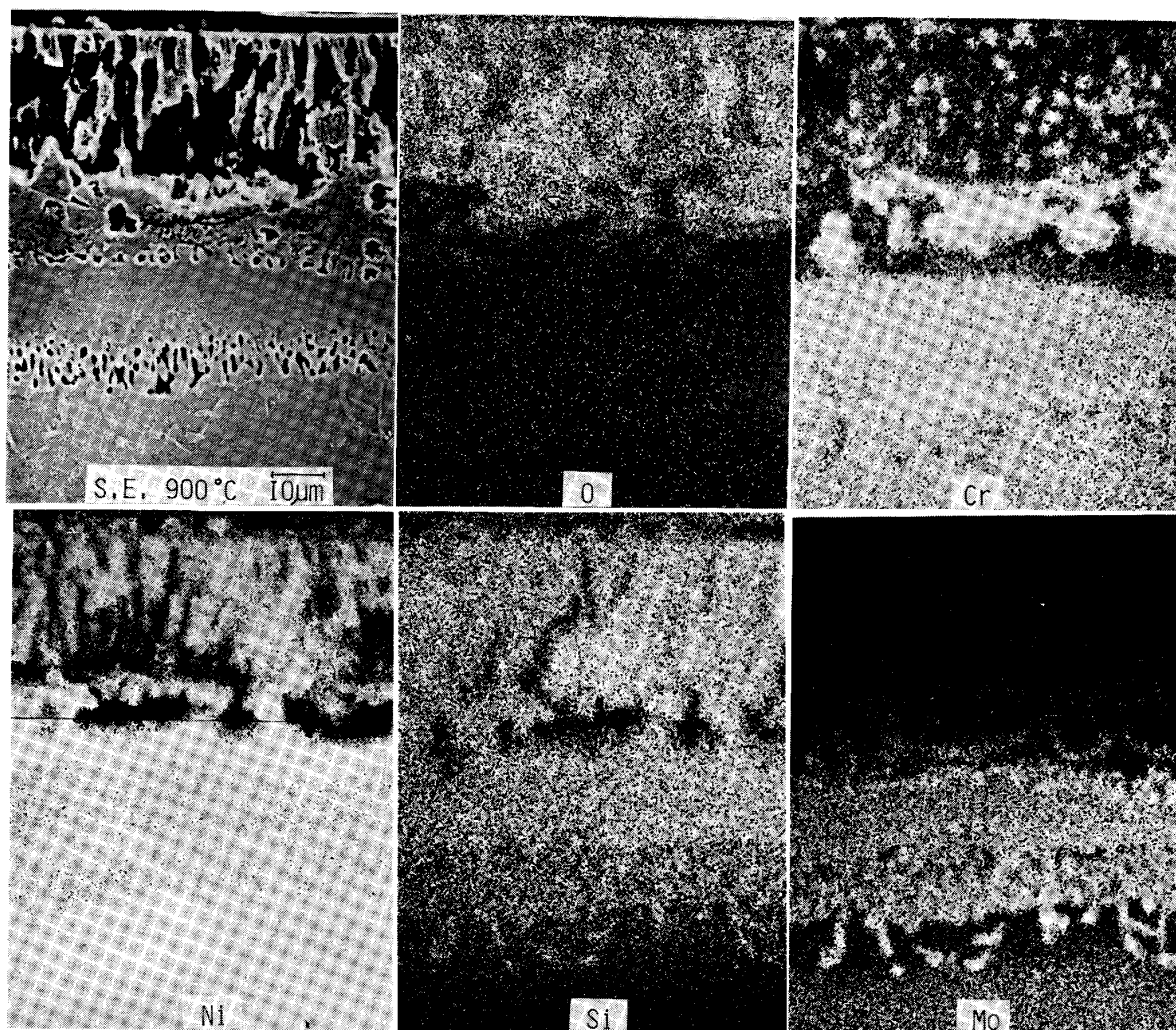


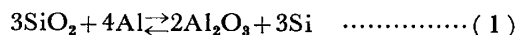
Photo. 4. Characteristic X-ray images on the cross section of Inconel 617 coated with $\text{SiO}_{0.75}$ after corrosion test in impure helium for 200 h at 900°C .

よる耐熱超合金の被覆は、防食効果がなくむしろ浸炭を助長することを示している。

SiO_2 被覆に関しては、 900°C においては基材 Inconel 617 との反応も無視し得る。そしてその防食効果は、ほぼ完全であることが実験から認められる。 1000°C においては、アルミ内部酸化層の生成、 SiO_2 皮膜中の珪素の Inconel 617 中への拡散、及び若干の浸炭が認められ、 SiO_2 皮膜の防食性には問題が出てくる。

浸炭量と SiO_2 膜厚との間には相関があり、厚い皮膜ほど、浸炭を抑制している (Table 3 及び Fig. 3) このことは、 1000°C では SiO_2 皮膜を通しての拡散が生じていることを示唆している。このことと、 SiO_2 のガラス遷移温度が $900\sim 1000^\circ\text{C}$ にあること、本実験の非晶質 SiO_2 皮膜が 1000°C で結晶化すること (Fig. 6) などは、本実験 SiO_2 非晶質膜中では、 1000°C 付近で、長範囲の拡散・再配列が生じ、それに合わせて雰囲気

気からの炭素の拡散が生ずることを示唆している。また SiO_2 皮膜中の珪素の Inconel 617 中への拡散、及び Inconel 617 中でのアルミニウムの内部酸化層の生成は、この結晶化による SiO_2 中での再配列に伴い、



となり、 SiO_2 皮膜と Inconel 617 との反応が生じていることを示唆する。このことは、 SiO_2 皮膜の防食性の改善には、皮膜の厚さを増加するだけでは不十分なことを示している。

不純ヘリウム中での SiO_2 防食被覆の実用化にあたっては、 1000°C で 10 000 h 以上の防食性が要求される。これには、微量元素添加などによる結晶化温度の上昇、 SiO_2 皮膜の高温での化学的安定性の改善などが考えられる。

なお、高温で SiO_2 より化学的に安定な Al_2O_3 皮膜による被覆についても、またいくつかの問題点があり、

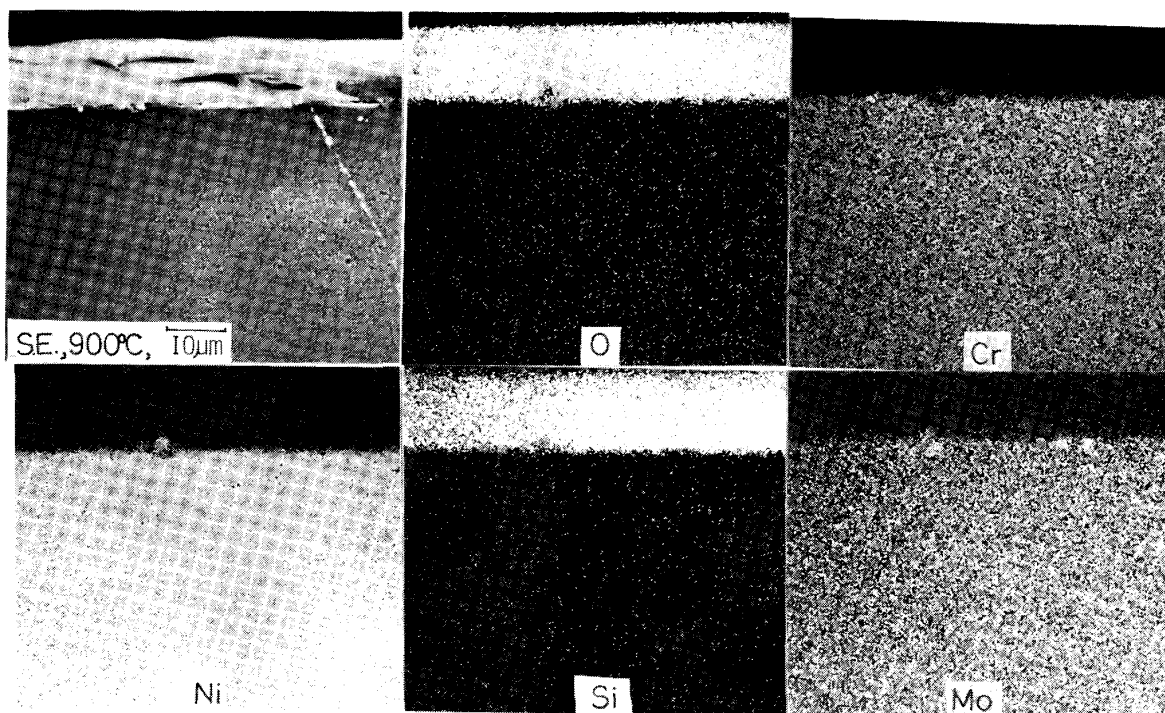


Photo. 5. Characteristic X-ray images on the cross section of Inconel 617 coated with SiO_2 after corrosion test for 200 h in impure helium at 900°C .

それについては、 SiO_2 被覆との比較結果を次報で報告する予定である⁸⁾。

5. 結 言

活性化スパッタ法により Inconel 617 上に SiO_X ($0 \leq X \leq 2$) を被覆し、それら皮膜の HTGR 近似不純ヘリウム雰囲気中での防食効果を検討した結果次のような結論をえた。

SiO_X ($X < 2$) 被覆材では、高温で SiO_X 皮膜と基材 Inconel 617 との間に反応が起き SiO_X 皮膜中の Si は Inconel 617 中へ拡散していく。また Inconel 617 中の Ni 及び Cr は SiO_X 皮膜中へ拡散し珪化物を形成する。腐食中、 SiO_X 皮膜はかなり剥離し、防食効果をほとんど示さず、むしろ浸炭を助長する。一方 SiO_2 皮膜は、 900°C まで基材 Inconel 617 と全く反応せずすぐれた防食効果を示すことが明らかになった。 1000°C においても SiO_2 皮膜の防食効果は明瞭に認められるが基材 Inconel 617 との反応によると思われる、アルミ内部酸化層の生成、 SiO_2 皮膜中の珪素の Inconel 617 中

への拡散及び若干の浸炭が認められる。

終わりに臨み、EPMA による分析に御協力をいただいた荒木弘技官に深く感謝の意を表します。

文 献

- 1) 「高温還元ガス利用による直接製鉄技術の研究開発」[超耐熱合金の研究開発] 最終成果報告書(昭和 56 年 3 月) [科学技術庁金属材料技術研究所]
- 2) T. HIRANO, M. OKADA, H. ARAKI, T. NODA, H. YOSHIDA and R. WATANABE: Metall. Trans., 12A (1981), p. 451
- 3) T. HIRANO, H. ARAKI and H. YOSHIDA: J. Nucl. Mat., 97 (1981), p. 272
- 4) 坂井義和, 田辺龍彦, 鈴木 正, 吉田平太郎: 鉄と鋼, 69 (1983), p. 1006
- 5) 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
- 6) 坂井義和, 田辺龍彦, 鈴木 正, 吉田平太郎: 鉄と鋼, 71 (1985), p. 1382
- 7) 内山 郁, 渡辺 融, 紀本静雄: X線マイクロアナライザ (1979), p. 161 [日刊工業新聞社]