

JAERI - M
83-118

Ni-Cr-W系合金のヘリウム中の腐食挙動に
およぼすMnの影響

1983年7月

新藤雅美・近藤達男

JAERI-Mレポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。
入手の間合わせは、日本原子力研究所技術情報部情報資料課（〒319-11茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしてください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-11茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費頒布をおこなっております。

JAERI-M reports are issued irregularly.

Inquiries about availability of the reports should be addressed to Information Section, Division of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-11, Japan.

©Japan Atomic Energy Research Institute, 1983

編集兼発行 日本原子力研究所
印 刷 磯高野高速印刷

Ni-Cr-W系合金のヘリウム中の腐食挙動におよぼす
Mnの影響

日本原子力研究所東海研究所燃料工学部

新藤 雅美・近藤 達男

(1983年7月6日受理)

すでに既報で、Ni-21%Cr-15%W合金において1.3%までのMnの添加はハステロイXの場合同様に耐酸化性改良に有効であることが確認されているが、本報はMnの効果をより詳細に調べる目的で0から3.3%まで添加して耐食性におよぼすMnの影響を調べたものである。

本実験に使用した材料は高温のクリープ特性が優れている新しく開発されたNi-Cr-W系超耐熱合金の一つであり、高温ガス炉の次の世代の構造用材料として注目されている。

腐食試験は高温ガス炉冷却材近似のヘリウム中で900℃と1000℃で3000hrまで行った。得られた結果は、①1%程度のMn添加材が耐酸化性、酸化膜の密着性ともに最も優れている、②900℃の場合、浸炭挙動におよぼすMn含有量の影響は認められない、③1000℃では、Mn含有量の多いほど浸炭し易い傾向を示す、④酸化、浸炭挙動の両方の観点から判断して、Mnの添加量は1%程度が最も妥当である、などである。

Influence of Mn content on corrosion behavior of Ni-Cr-W alloys in simulated VHTR helium environment

Masami SHINDO and Tatsuo KONDO

Department of Fuels and Materials Research, Tokai Research Establishment, JAERI

(Received July 6, 1983)

The influence of Mn addition up to 3.3 wt% on the corrosion behavior of Ni-21%Cr-15%W alloys was studied. Up to 1.3 wt%, increase of Mn content was found to be beneficial quite similarly to the case of Hastelloy X as already recognized in the previous works.

The material is one of the developmental Ni-Cr-W superalloys with excellent high temperature creep strength for future VHTR application.

The corrosion tests were carried out at 900°C and 1000°C in exposing the materials to simulated VHTR helium for up to 3000 hr. The results obtained are summarized below.

- (1) The degrees of oxidation resistance and adherence of the oxide film to base metal were maximized with Mn content of around 1 wt%.
- (2) Addition of Mn of the range 1 to 3.3 wt% did not cause appreciable change in carburization of the alloy at 900 °C.
- (3) At 1000°C, decrease of carburization resistance with increasing Mn content was found to occur.
- (4) Compromising the results of oxidation and carburization behavior , specifying the addition of 1 wt% Mn was proposed to be an optimum.

Keywords : Ni-Cr-W Alloy, Mn Content, Optimization, VHTR, Helium, Corrosion, Oxidation, Carburization.

目 次

1. 緒言	1
2. 実験方法	1
2.1 供試材	1
2.2 試験雰囲気	1
2.3 実験手順	2
2.4 腐食挙動の評価方法	2
3. 実験結果	3
3.1 酸化挙動	3
3.2 浸炭挙動	4
4. 考察	5
4.1 酸化挙動	5
4.2 浸炭挙動	6
5. 結言	7
謝辞	7
参考文献	7

CONTENTS

1. INTRODUCTION	1
2. EXPERIMENTAL METHODS	1
2.1 Materials	1
2.2 Test Environment	1
2.3 Test Procedure	2
2.4 Evaluation Methods of Corrosion Behavior	2
3. EXPERIMENTAL RESULTS	3
3.1 Oxidation Behavior	3
3.2 Carburization Behavior	4
4. DISCUSSION	5
4.1 Oxidation Behavior	5
4.2 Carburization Behavior	6
5. CONCLUSIONS	7
ACKNOWLEDGMENT	7
REFERENCES	7

1. 緒 言

高温強度の高いNi-Cr-W系合金はプロセス加熱用多目的高温ガス炉の実験炉の次の世代の構造用耐熱合金として注目されている⁽¹⁾。

高温ガス炉の構造材料としてNi-Cr-W系合金を使用するにあたって、この系の合金の強度とNi-22%Cr-10%Mo合金であるハステロイXの耐酸化性改良に用いた方法の組み合わせが可能であるかどうかは十分検討に値する命題である。すなわち、Ni基のハステロイXに、Mnの添加によってCr₂O₃の外側にMnCr₂O₄を形成させ、その障壁効果によって酸化速度の低減をはかるとともにSiの適量添加(0.2~0.4%)によって酸化膜と合金の界面に形成されるSiO₂粒で酸化膜の密着性を改良する方法がNi-Cr-W系合金にも適用できればより優れた合金の出現が期待できる。

そこで第1段階として、典型的なNi-Cr-W系合金の一つとしてNi-21%Cr-15%W合金を選び、これにMn、Siを添加して耐酸化性の改善を試みた。その結果は、ハステロイXの場合と同様、Mn 1.3%までMn含有量の増加にともなって耐酸化性は改善されること、また0.8%Mnと0.2~0.4%のSiの複合添加がさらに耐酸化性を改善することなどである。ハステロイXとこのNi-21%Cr-15%W合金において、Mnの添加はその含有量の増加にともなって耐酸化性が高まったものの実験はいずれも最高1.3%までであった⁽²⁾⁽³⁾。

耐酸化性以外の強度、製造性、その他の性質に問題が生ずることはありうるが、その前にMnの添加がどの水準まで耐酸化性改良に役立つかを確める必要がある。

そこで本報は前記のNi-21%Cr-15%W合金を使用してMnを0から3.3%まで添加し、Mn含有量と脱浸炭挙動を含めた腐食挙動を調べ、耐酸化性、耐脱浸炭性の観点における最適Mn含有量を求めたものである。

2. 実 験 方 法

2.1 供試材

実験に使用した供試材の化学組成をTable 1に示す。供試材はNi-21%Cr-15%W合金を基本組成としてMnの効果を調べるためにMnを0, 1, 1.5, 2, 2.5, 3.3%添加したHeat-0から5までの6種である。なおSi含有量は全て約0.45%である。この合金の組成はα-W相は析出しない範囲にあたる。本研究ではこのシリーズ6種の他にCr含有量が多いNi-24%Cr-15%W合金についても脱浸炭挙動とCrとMnの関係をたしかめる目的で試験した。これがHeat-10から12までの3種である。試料はいずれも溶体化処理状態で試験に供した。

2.2 試験雰囲気

試験雰囲気のヘリウムは、一定の不純物を含み、著者らが数年来一貫して用いてきたもの(原研B仕様)を使用した。これは連続して精製と不純物添加を行なう機能をもつ容量20ℓ/minのヘリウ

1. 緒 言

高温強度の高いNi-Cr-W系合金はプロセス加熱用多目的高温ガス炉の実験炉の次の世代の構造用耐熱合金として注目されている⁽¹⁾。

高温ガス炉の構造材料としてNi-Cr-W系合金を使用するにあたって、この系の合金の強度とNi-22%Cr-10%Mo合金であるハステロイXの耐酸化性改良に用いた方法の組み合わせが可能であるかどうかは十分検討に値する命題である。すなわち、Ni基のハステロイXに、Mnの添加によってCr₂O₃の外側にMnCr₂O₄を形成させ、その障壁効果によって酸化速度の低減をはかるとともにSiの適量添加(0.2~0.4%)によって酸化膜と合金の界面に形成されるSiO₂粒で酸化膜の密着性を改良する方法がNi-Cr-W系合金にも適用できればより優れた合金の出現が期待できる⁽²⁾。

そこで第1段階として、典型的なNi-Cr-W系合金の一つとしてNi-21%Cr-15%W合金を選び、これにMn、Siを添加して耐酸化性の改善を試みた。その結果は、ハステロイXの場合と同様、Mn 1.3%までMn含有量の増加にともなって耐酸化性は改善されること、また0.8%Mnと0.2~0.4%のSiの複合添加がさらに耐酸化性を改善することなどである⁽³⁾。ハステロイXとこのNi-21%Cr-15%W合金において、Mnの添加はその含有量の増加にともなって耐酸化性が高まったものの実験はいずれも最高1.3%までであった⁽²⁾⁽³⁾。

耐酸化性以外の強度、製造性、その他の性質に問題が生ずることはありうるが、その前にMnの添加がどの水準まで耐酸化性改良に役立つかを確かめる必要がある。

そこで本報は前記のNi-21%Cr-15%W合金を使用してMnを0から3.3%まで添加し、Mn含有量と脱浸炭挙動を含めた腐食挙動を調べ、耐酸化性、耐脱浸炭性の観点における最適Mn含有量を求めたものである。

2. 実 験 方 法

2.1 供試材

実験に使用した供試材の化学組成をTable 1に示す。供試材はNi-21%Cr-15%W合金を基本組成としてMnの効果を調べるためにMnを0, 1, 1.5, 2, 2.5, 3.3%添加したHeat-0から5までの6種である。なおSi含有量は全て約0.45%である。この合金の組成はα-W相は析出しない範囲にあたる。本研究ではこのシリーズ6種の他にCr含有量が多いNi-24%Cr-15%W合金についても脱浸炭挙動とCrとMnの関係をたしかめる目的で試験した。これがHeat-10から12までの3種である。試料はいずれも溶体化処理状態で試験に供した。

2.2 試験雰囲気

試験雰囲気のヘリウムは、一定の不純物を含み、著者らが数年来一貫して用いてきたもの(原研B仕様)を使用した。これは連続して精製と不純物添加を行なう機能をもつ容量20ℓ/minのヘリウ

⁽⁴⁾ ム純度管理装置から供給した。Table 2に不純物濃度の測定結果を示す。分析には H₂O は静電容量型センサーを使用した露点計 (SHAW HYGROMETER), その他はHID検出器付きガスクロマトグラフ (柳本G-1800-H型)を用いた。なお酸素はガスクロマトにおける検出限界未満 ($\leq 0.4 \mu\text{atm}$) であった。

2.3 実験手順

(1) 試料の調製

試験片は板状で $5 \times 10 \times 2 \text{ mm}$ の寸法とした。表面は鋭い角など応力集中の起き易い部分を残さないように注意して1200番エメリー紙で湿式研磨後、特級アセトン中で超音波洗浄および真空乾燥を経て秤量後直ちに試験に供した。

(2) 加熱条件および試験装置

酸化試験は恒温試験より厳しい条件を与える目的で熱サイクル下で行った。防護性酸化膜のはく離は主として昇降温時に酸化膜と合金の熱膨脹率の差によって生じる応力に起因すると考えられる。したがって昇降温が繰り返して行われる、いわゆる熱サイクル酸化は酸化試験条件としては実機プラントの特性を極端化して取り入れた苛酷な水準のものである。

熱サイクル酸化試験に用いた試験装置⁽⁴⁾の外観をPhoto.1に示す。電気炉は常時試験温度に保ち、手で電気炉を上下に移動することによって試験片に試験温度と室温の間で熱サイクルを与えることができる。試験片は外径 10 mm ϕ 、長さ 250 mm の石英管に、はく離酸化物の定量回収を目的として1本に1個ずつ入れ、ヘリウムの導入管につるす。なおヘリウムの導入管は試験片の近傍まで導いて、ヘリウムが試料に直接当たるようになっている。1つのテストセクション当たり試験片を入れる石英管は4本入るようになっており、はく離した酸化膜は各々別の石英管内に集められることになる。

加熱最頂部温度は 900°C と 1000°C で加熱時間は1サイクル 100 hr 、合計 3000 hr まで行った。なおその場合のサイクル数は30サイクルとなる。Fig.1に試験温度が 1000°C の場合の1サイクル当たりの昇降温度曲線を示す。

ヘリウム供給量は試験片 1 cm^2 当たり 160 cc/min である。

2.4 腐食挙動の評価方法

(1) 酸化挙動

酸化挙動の評価ははく離酸化物も含めた重量変化量と合金素地側の Cr, Mn の欠乏量の測定を行った。Cr と Mn の欠乏量の測定方法は合金表面に形成される Cr と Mn 主体の酸化膜形成にともなって、Cr と Mn の大量消費に対して合金素地内の拡散供給の遅れが原因で生じる、被膜直下の合金素地中の Cr と Mn の欠乏層の状態を X線マイクロアナライザー (XMA) を用いて測定し、垂直断面で見た時のその欠乏層の濃度対深さ関係の図上にプロットされた曲線の囲む面積を測定する方法である。Cr と Mn の欠乏量の単位は任意単位であるが、XMAによる測定を同一条件で行っているので合金間の相対的な比較は可能である。

その他に酸化膜の組成を調べる目的で X線回折、原子炉中性子照射による放射化分析法によるはく離酸化物中の Cr と Mn の濃度測定などを行った。

(2) 浸炭挙動

浸炭挙動は酸化後試験片全体の炭素含有量の変化で評価した。

酸化後の試験片表面をワイヤーブラシで研磨（密着性酸化物はそのまま試料表面に残る）後、アセトン、純水中で超音波洗浄、乾燥後に試験片全体の炭素分析を行った。炭素分析には非分散赤外線分析計付き金属中炭素分析装置（堀場製作所製EMIA-1110）を用いた。

3. 実 験 結 果

3.1 酸化挙動

(1) 900℃

900℃では酸化膜の機械的なはく離は生じていない。Fig.2は900℃、3000hr酸化後の重量変化量とMn含有量の関係を示したものである。この図の遊離酸化物とは表面に形成されたウイスカー状の酸化物のことである。試験片だけの重量変化量はMn含有量の増加にともなって重量増加量は減少する。遊離酸化物量はMnの増加とともに多くなり、特に2%以上でその傾向が目立ってくる。総重量変化量はMn含有量が少なくても多すぎても増加する。2%以上のMn添加でウイスカーの量が多くなるのは900℃でもMnを多量に添加すると蒸発が多くなるためと考えられる。

Fig.3は3000hr酸化後の合金素地から酸化によって消費したCrとMnの欠乏量を示したものである。この図もFig.2の重量変化量の結果と似た傾向を示している。Crの欠乏量はMn含有量の増加とともに少なくなるが1%から3.3%までの間の減少量は少ない。Mnの欠乏量はMn含有量の増加とともに多くなる。CrとMnの欠乏量の合計ではFig.2の総重量変化量同様、Mnが少なくても多くてもCrとMnの合計欠乏量は多くなる。

(2) 1000℃

Photo.2に3000hr酸化後の酸化膜表面のマクロ観察結果を示す。1%Mn添加材の酸化膜が最も安定であることがわかる。

Fig.4に3000hr酸化後の重量変化量を示す。Mn添加量が少なくても多くても激しいはく離が生じ1%程度が最も少ない、という結果はPhoto.2の写真観察結果と一致している。総重量変化量も900℃と同様な傾向を示した。

Fig.5は3000hr酸化後のCrとMnの欠乏量を示した図である。Crの欠乏量は900℃の場合と異なり、1%以上でMn含有量の増加にともなって増加する傾向を示した。Mnの欠乏量は900℃同様、Mn含有量の増加とともに多くなる。CrとMnの合計欠乏量では1%程度のMn添加の場合が最も少ない。

Photo.3は3000hr酸化後の酸化膜直下の合金素地の観察結果である。Mnが少なくても多くても被膜直下の合金素地に内部酸化物、ポイドなどが多数見られ、最も耐酸化性が良い1%Mn添加材にはそのような物はほとんど観察されなかった。

次に1000℃、3000hr酸化後の試験片表面からのX線回折の結果をTable3に示す。0%Mn材が Cr_2O_3 だけ、1%Mn材は MnCr_2O_4 と極く薄い Cr_2O_3 の2層構造、1.5%以上のMn添加材は全て MnCr_2O_4 の一層だけであった。

(2) 浸炭挙動

浸炭挙動は酸化後試験片全体の炭素含有量の変化で評価した。

酸化後の試験片表面をワイヤブラシで研磨（密着性酸化物はそのまま試料表面に残る）後、アセトン、純水中で超音波洗浄、乾燥後に試験片全体の炭素分析を行った。炭素分析には非分散赤外線分析計付き金属中炭素分析装置（堀場製作所製EMIA-1110）を用いた。

3. 実験結果

3.1 酸化挙動

(1) 900℃

900℃では酸化膜の機械的な剥離は生じていない。Fig.2は900℃、3000hr酸化後の重量変化量とMn含有量の関係を示したものである。この図の遊離酸化物とは表面に形成されたウイスカー状の酸化物のことである。試験片だけの重量変化量はMn含有量の増加にともなって重量増加量は減少する。遊離酸化物量はMnの増加とともに多くなり、特に2%以上でその傾向が目立ってくる。総重量変化量はMn含有量が少なくても多すぎても増加する。2%以上のMn添加でウイスカーの量が多くなるのは900℃でもMnを多量に添加すると蒸発が多くなるためと考えられる。

Fig.3は3000hr酸化後の合金素地から酸化によって消費したCrとMnの欠乏量を示したものである。この図もFig.2の重量変化量の結果と似た傾向を示している。Crの欠乏量はMn含有量の増加とともに少なくなるが1%から3.3%までの間の減少量は少ない。Mnの欠乏量はMn含有量の増加とともに多くなる。CrとMnの欠乏量の合計ではFig.2の総重量変化量同様、Mnが少なくても多くてもCrとMnの合計欠乏量は多くなる。

(2) 1000℃

Photo.2に3000hr酸化後の酸化膜表面のマクロ観察結果を示す。1%Mn添加材の酸化膜が最も安定であることがわかる。

Fig.4に3000hr酸化後の重量変化量を示す。Mn添加量が少なくても多くても激しい剥離が生じ1%程度が最も少ない、という結果はPhoto.2の写真観察結果と一致している。総重量変化量も900℃と同様な傾向を示した。

Fig.5は3000hr酸化後のCrとMnの欠乏量を示した図である。Crの欠乏量は900℃の場合と異なり、1%以上でMn含有量の増加にともなって増加する傾向を示した。Mnの欠乏量は900℃同様、Mn含有量の増加とともに多くなる。CrとMnの合計欠乏量では1%程度のMn添加の場合が最も少ない。

Photo.3は3000hr酸化後の酸化膜直下の合金素地の観察結果である。Mnが少なくても多くても被膜直下の合金素地に内部酸化物、ポイドなどが多数見られ、最も耐酸化性が良い1%Mn添加材にはそのような物はほとんど観察されなかった。

次に1000℃、3000hr酸化後の試験片表面からのX線回折の結果をTable3に示す。0%Mn材が Cr_2O_3 だけ、1%Mn材は MnCr_2O_4 と極く薄い Cr_2O_3 の2層構造、1.5%以上のMn添加材は全て MnCr_2O_4 の一層だけであった。

酸化膜中のCrとMnの比も注目される。Fig.6は1000°Cで3000hrまでの間にはく離した酸化膜中のCrとMnの放射化分析の結果と合金素地から消耗したCrとMnの濃度を比で示した図である。はく離酸化膜中のCrとMnの比は1.5%以上のMn添加材では $MnCr_2O_4$ 中のCrとMnの比に近い値となり、この結果はX線回折の結果とよく一致している。しかし合金素地から消耗するMn量はMn含有量の増加とともに多くなり、 $MnCr_2O_4$ を形成するのに必要以上のMnの消耗がおこる。X線回折の結果からはMnOは存在しないことがわかっているから、高Mn材におけるMnの消耗は蒸発によるものであると考えることが出来る。

以上の結果、耐酸化性の観点からMn添加量を評価した場合の最適Mn量は1%程度と判断される。

3.2 浸炭挙動

Fig.7は900°C, 1000°Cで1000hr, 3000hr酸化後の試験片全体の炭素分析結果をまとめたものである。この図のMass of Carbon Increase (mg/cm²)は便宜的に考えられた目安で、試験片の表面積1cm²当たり炭素が何mg合金素地中に浸入したかと言うべき数値であり、以下の式によって求められる。

$$\begin{aligned} \text{Mass of Carbon Increase (mg/cm}^2\text{)} \\ = \Delta C \times W_0 \text{ (mg)} / A_0 \text{ (cm}^2\text{)} \dots\dots\dots \text{①} \end{aligned}$$

ここで $\Delta C = \{ \text{酸化後の炭素含有量 (wt\%)} - \text{酸化前の炭素含有量 (wt\%)} \} / 100$ 、 $W_0 = \text{酸化前の試験片の重量 (mg)}$ 、 $A_0 = \text{試験片の表面積 (cm}^2\text{)}$ である。

また、図中の6種のMn材の下部にある0%の値は、最初から合金に含まれていたCが脱炭によって0%になった時の重量減少量である。

900°Cの結果は1000hr, 3000hrともに浸炭傾向を示し、その傾向はMn含有量にほとんど依存しない。

1000°Cでは高Mn材の1000hrで浸炭、低Mn材の1000hrと3000hrの全ての材料で脱炭傾向を示した。しかし1000hr, 3000hrともにMn含有量の依存傾向は類似している。1.5%程度を境にしてそれより少ない場合は脱炭し易く、多いと浸炭し易い。したがってMnの脱浸炭挙動におよぼす影響としてはその含有量の増加にともなって浸炭しやすくなると見ることが出来る。

Fig.8は24%Cr材と21%Cr材の1000°C, 1000hrにおける脱浸炭挙動を比較したものである。Cr含有量が多いと浸炭し易くなることがわかる。また24%Cr材においてもMn含有量の増加にともなって浸炭量は多くなる。

4. 考 察

4.1 酸化挙動

今回の実験結果では1% Mn添加材がもっとも良い耐酸化性を示した。ハステロイXを基にした合金の研究⁽²⁾ではMn 1.3%までその含有量の増加にともなって合金素地のCr 欠乏層深さから評価した耐酸化性は改良され、その理由はMn含有量の増加にともなってCr₂O₃の外側に形成されるMnCr₂O₄層が厚くなりCrの消費を防ぐためであることが明らかになっている。

今回の1000°Cの実験結果と過去の結果⁽²⁾⁽³⁾を総合するとMn含有量と形成される酸化膜の関係は以下ようになる。

Mn含有量が零の場合は酸化膜は当然Cr₂O₃だけの一層構造であるがMnを添加した場合、約1.3%までの間はCr₂O₃とMnCr₂O₄の二層構造となりMnCr₂O₄/Cr₂O₃の比はMn含有量の増加にともなって大きくなり、酸化膜全体の膜厚は薄くなる。それ以上、今回の実験結果では1.5%以上、の添加では酸化膜はMnCr₂O₄の一層構造となる。

MnCr₂O₄の内側にCr₂O₃が生存する限りは酸化はCr₂O₃を通してのCrイオンの外方拡散⁽²⁾が律速であり、その場合のMnCr₂O₄の役割は主反応界面であるMnCr₂O₄とCr₂O₃の界面の酸素ポテンシャルを下げることである。したがってCr₂O₃が存在する限りにはMn含有量が多いほど、すなわちMnCr₂O₄層が厚いほど反応界面における酸素ポテンシャルを下げることになり主反応元素であるCrの消費は少なくなる。

しかし形成される酸化膜がMnCr₂O₄の一層だけになった場合は耐酸化性は低下する。これはCr₂O₃とMnCr₂O₄の差による、すなわちCrイオンの拡散はCr₂O₃中よりMnCr₂O₄中の方が速い言われていることからMnCr₂O₄の防護性はCr₂O₃より劣るためである。

次にMnCr₂O₄しか形成されない場合でもMn含有量の増加にともなって耐酸化性が低下する理由を考えてみる。Mn_xFeyO₄のスピネル酸化物の場合、xが増加するとその酸化物の格子定数が大きくなり、陽イオンの拡散速度が速くなると言われている。このことから判断するとMnCr₂O₄の格子定数はMn含有量の増加にともなって大きくなるため耐酸化性が低下すると考えられる。ただし今回のX線回折の結果からは酸化膜のはく離が激しいためかその様な傾向は観察されなかった。

このMnCr₂O₄のスピネル酸化物の挙動はMnCr₂O₄自体が酸化速度を律速しているのではなく、あくまでCr₂O₃層の補助的な役割をしている、言い換えればMnCr₂O₄はCr₂O₃に比較して防護性に劣ると言う著者らの考え⁽²⁾を裏づける結果になった。

したがってMn添加による耐酸化性の改善はCr₂O₃とMnCr₂O₄の二重構造を有する範囲内に限られる。

次にMnの蒸発に注目してみる。Fig.7の高Mn材でMnの蒸発が生じている可能性を指摘した。0.9%のMnを含むハステロイXRでも950°C以上の高温ガス炉近似ヘリウム中ではCr、Mnが蒸発すること、およびそれらの元素の蒸発に対するある程度のMnCr₂O₄の抑止効果などが明らかになっている⁽⁸⁾。

真空中加熱ではMn含有量が多いほど蒸発による重量減少が多くなると言われているが、今回の実験に使用した供試材についても真空中の試験を行い、Mnの挙動を調べた。Fig.9は1000°Cの真

空中 ($\sim 10^{-5}$ torr) で 1000 hr 加熱後の重量減少量を Mn 含有量で整理したものである。蒸発によると思われる重量減少量は Mn 含有量の増加にともなって多くなる。Fig. 10 は Fig. 9 の試験片の断面を XMA を使用して測定した合金素地から損失した Cr と Mn 量を Mn 含有量で整理した図である。Cr の損失量は Mn 含有量によらずほぼ一定であるが、Mn はその含有量の増加にともなって多くなる。酸化膜が存在しない場合、高 Mn 材ほど Mn の蒸発が多いことがわかる。

この真空中の結果を考慮に入れると Fig. 6 の高 Mn 材における $MnCr_2O_4$ 形成に必要な以上の Mn の消費は蒸発によるものであり、Mn 含有量が多いほどその蒸発量も多くなると判断される。必要以上の Mn 添加は Mn をただ蒸発させるためにだけ添加していることになる。

以上のことから耐酸化性に関しては 1% 程度の Mn 添加がもっとも妥当なところと結論される。

4.2 浸炭挙動

脱浸炭挙動は構造材料の強度特性に直接かかわってくる重要な問題である。しかし現時点で実験炉の雰囲気材料にとって浸炭雰囲気か、脱炭雰囲気になるかは、実際のシステムが建設され、運転されるに際して種々の因子が複雑にからむであろうから、判断はできない。従来の考えのおおかたは浸炭雰囲気になると予想している。少なくとも酸化剤が少なくなり Cr が酸化しないような雰囲気となる場合は材料が著るしい浸炭の結果、とても使用に耐えないことになるであろうことは明白である。したがってこの点に関しては、システムの化学的条件の制御の課題として、炉内環境がある程度意識的にある化学ポテンシャルの範囲内に保たれることを前提とした検討が必要である。現実的には安定な酸化膜が形成され、かつ浸炭も起こる雰囲気が実験炉の雰囲気と考えておくのが妥当であろう。材料との共存性を全く無視した条件の設定は工学的に実現性が保証されないことになるからである。

Fig. 8 の 1000°C の 1000 hr の脱浸炭挙動を見ると Mn 含有量が少ないと脱炭、多いと浸炭傾向を示すことから、Mn 含有量は合金の炭素活量に影響を与えられられる。合金が脱炭するか浸透するかは合金の炭素活量と雰囲気の炭素活量の差に起因し、前者の活量が後者より高ければ脱炭、逆の場合は浸炭となる。しかし、いづれにせよ問題は速度論的状况であり、酸化膜の役割がその障壁効果によって脱浸炭速度に影響を与える点で、耐酸化性と切り離して脱浸炭は考えられない。Mn の添加は合金の炭素活量を低下させ、浸炭の傾向を高めることを意味する一方、ある程度の添加は耐酸化性を高め、脱浸炭速度を下げる効果も期待される。

ところで、1000°C の 1000 hr で浸炭傾向を示した高 Mn 材が 3000 hr で脱炭傾向に移行したのは酸化の進行にともなって合金側の Cr と Mn が消耗し、その部分の炭素活量が上昇したため脱炭したと考えることができよう。

Fig. 8 の Cr 含有量の差による脱浸炭挙動の差は Mn の場合同様に Cr 含有量の差による酸化膜の性質の差ではなく合金の炭素活量の差に起因している。すなわち Cr 含有量が多いほど合金の炭素活量は低くなり浸炭しやすくなる。この Cr 含有量の影響は高温ガス炉近似ヘリウム中の実験で同様な傾向を示した例がある。^{(10) (11)}

次に耐酸化性で最適含有量と判断した 1% Mn 材について注目してみよう。1000°C において 1% Mn 材は 1000 hr、3000 hr いづれも脱炭傾向を示したものの他の合金と比較して 1000 hr と 3000 hr の炭素含有量の変化が少ない。このことは好意的に考えれば酸化膜が安定であるから脱炭速度が低くなるとみることも出来る。

さらに高温ガス炉の雰囲気は全ての合金にとって浸炭雰囲気であるとすれば脱炭しやすい合金、すなわち浸炭しにくい合金でかつ安定な酸化被膜が形成される1% Mn 添加は耐浸炭性についても妥当であると言える。

5. 結 言

高温ガス炉冷却材近似のヘリウム中でNi-21%Cr-15%W合金の腐食挙動とMn含有量の関係を調べ以下の結論が得られた。

- 1) 酸化挙動に関しては、1%程度のMn添加が耐酸化性、酸化膜の密着性ともに最も優れていた。
- 2) 脱浸炭挙動に関しては、900℃の場合、Mn含有量の影響は認められなかったが、1000℃ではMn含有量が多いほど浸炭し易い傾向を示した。
- 3) 耐酸化性、耐脱浸炭性の両方の観点から判断して、Mnの添加量は1%程度が最も適量と判断された。

謝 辞

X線回折を援助していただいた竹下英文氏、放射化分析を実施していただいた鈴木富男氏、ならびに試料用素材を製作していただいた株式会社三菱金属中央研究所に謝意を表す。

参 考 文 献

- (1) 日本原子力研究所編「多目的高温ガス炉研究開発の現状」(1980~1982)
- (2) 新藤雅美, 近藤達男: 鉄と鋼, 68 (1982) 1628
- (3) M. Shindo and T. Kondo: BNES Conf., No.97 (1982)
- (4) 鈴木富男, 新藤雅美, 近藤達男: JAERI-M 83-093 (1983)
- (5) G.Y. Lai and W.R. Johnson: GA-A15790 (1980)
- (6) D. Coplan and P.E. Beaubiers and M. Cohen: Trans. Met. Soc. AIME, 233 (1965) 766
- (7) J.M. Francis: JISI, 204 (1966) 910
- (8) 新藤雅美, 鈴木富男, 近藤達男: 学振123委員会研究報告, 22 (1981) 131
- (9) D.T. Bourgette: ORNL-3677 (1964)
- (10) 行俊照夫, 榎木義淳, 吉川州彦: 鉄と鋼, 65 (1979) 994
- (11) 榎原瑞夫, 中沢崇徳, 島田春男, 細井祐三: 鉄と鋼, 68 (1982) S571

さらに高温ガス炉の雰囲気は全ての合金にとって浸炭雰囲気であるとすれば脱炭しやすい合金，すなわち浸炭しにくい合金でかつ安定な酸化被膜が形成される1% Mn 添加は耐浸炭性についても妥当であると言える。

5. 結 言

高温ガス炉冷却材近似のヘリウム中でNi-21%Cr-15%W合金の腐食挙動とMn含有量の関係を調べ以下の結論が得られた。

- 1) 酸化挙動に関しては，1%程度のMn添加が耐酸化性，酸化膜の密着性ともに最も優れていた。
- 2) 脱浸炭挙動に関しては，900℃の場合，Mn含有量の影響は認められなかったが，1000℃ではMn含有量が多いほど浸炭し易い傾向を示した。
- 3) 耐酸化性，耐脱浸炭性の両方の観点から判断して，Mnの添加量は1%程度が最も適量と判断された。

謝 辞

X線回折を援助していただいた竹下英文氏，放射化分析を実施していただいた鈴木富男氏，ならびに試料用素材を製作していただいた株式会社三菱金属中央研究所に謝意を表す。

参 考 文 献

- (1) 日本原子力研究所編「多目的高温ガス炉研究開発の現状」(1980~1982)
- (2) 新藤雅美，近藤達男：鉄と鋼，68(1982)1628
- (3) M. Shindo and T. Kondo：BNES Conf., No.97(1982)
- (4) 鈴木富男，新藤雅美，近藤達男：JAERI-M 83-093(1983)
- (5) G.Y. Lai and W.R. Johnson：GA-A15790(1980)
- (6) D. Coplan and P.E. Beaubiers and M. Cohen：Trans. Met. Soc. AIME, 233(1965)766
- (7) J.M. Francis：JISI, 204(1966)910
- (8) 新藤雅美，鈴木富男，近藤達男：学振123委員会研究報告，22(1981)131
- (9) D.T. Bourgette：ORNL-3677(1964)
- (10) 行俊照夫，榎木義淳，吉川州彦：鉄と鋼，65(1979)994
- (11) 榎原瑞夫，中沢崇徳，島田春男，細井祐三：鉄と鋼，68(1982)S571

さらに高温ガス炉の雰囲気は全ての合金にとって浸炭雰囲気であるとすれば脱炭しやすい合金、すなわち浸炭しにくい合金でかつ安定な酸化被膜が形成される1% Mn 添加は耐浸炭性についても妥当であると言える。

5. 結 言

高温ガス炉冷却材近似のヘリウム中でNi-21%Cr-15%W合金の腐食挙動とMn含有量の関係を調べ以下の結論が得られた。

- 1) 酸化挙動に関しては、1%程度のMn添加が耐酸化性、酸化膜の密着性ともに最も優れていた。
- 2) 脱浸炭挙動に関しては、900℃の場合、Mn含有量の影響は認められなかったが、1000℃ではMn含有量が多いほど浸炭し易い傾向を示した。
- 3) 耐酸化性、耐脱浸炭性の両方の観点から判断して、Mnの添加量は1%程度が最も適量と判断された。

謝 辞

X線回折を援助していただいた竹下英文氏、放射化分析を実施していただいた鈴木富男氏、ならびに試料用素材を製作していただいた株式会社三菱金属中央研究所に謝意を表す。

参 考 文 献

- (1) 日本原子力研究所編「多目的高温ガス炉研究開発の現状」(1980~1982)
- (2) 新藤雅美, 近藤達男: 鉄と鋼, 68 (1982) 1628
- (3) M. Shindo and T. Kondo: BNES Conf., No.97 (1982)
- (4) 鈴木富男, 新藤雅美, 近藤達男: JAERI-M 83-093 (1983)
- (5) G.Y. Lai and W.R. Johnson: GA-A15790 (1980)
- (6) D. Coplan and P.E. Beaubiers and M. Cohen: Trans. Met. Soc. AIME, 233 (1965) 766
- (7) J.M. Francis: JISI, 204 (1966) 910
- (8) 新藤雅美, 鈴木富男, 近藤達男: 学振123委員会研究報告, 22 (1981) 131
- (9) D.T. Bourgette: ORNL-3677 (1964)
- (10) 行俊照夫, 榎木義淳, 吉川州彦: 鉄と鋼, 65 (1979) 994
- (11) 榎原瑞夫, 中沢崇徳, 島田春男, 細井祐三: 鉄と鋼, 68 (1982) S571

さらに高温ガス炉の雰囲気は全ての合金にとって浸炭雰囲気であるとすれば脱炭しやすい合金、すなわち浸炭しにくい合金でかつ安定な酸化被膜が形成される1% Mn 添加は耐浸炭性についても妥当であると言える。

5. 結 言

高温ガス炉冷却材近似のヘリウム中でNi-21%Cr-15%W合金の腐食挙動とMn含有量の関係を調べ以下の結論が得られた。

- 1) 酸化挙動に関しては、1%程度のMn添加が耐酸化性、酸化膜の密着性ともに最も優れていた。
- 2) 脱浸炭挙動に関しては、900℃の場合、Mn含有量の影響は認められなかったが、1000℃ではMn含有量が多いほど浸炭し易い傾向を示した。
- 3) 耐酸化性、耐脱浸炭性の両方の観点から判断して、Mnの添加量は1%程度が最も適量と判断された。

謝 辞

X線回折を援助していただいた竹下英文氏、放射化分析を実施していただいた鈴木富男氏、ならびに試料用素材を製作していただいた株式会社三菱金属中央研究所に謝意を表す。

参 考 文 献

- (1) 日本原子力研究所編「多目的高温ガス炉研究開発の現状」(1980~1982)
- (2) 新藤雅美, 近藤達男: 鉄と鋼, 68 (1982) 1628
- (3) M. Shindo and T. Kondo: BNES Conf., No.97 (1982)
- (4) 鈴木富男, 新藤雅美, 近藤達男: JAERI-M 83-093 (1983)
- (5) G.Y. Lai and W.R. Johnson: GA-A15790 (1980)
- (6) D. Coplan and P.E. Beaubiers and M. Cohen: Trans. Met. Soc. AIME, 233 (1965) 766
- (7) J.M. Francis: JISI, 204 (1966) 910
- (8) 新藤雅美, 鈴木富男, 近藤達男: 学振123委員会研究報告, 22 (1981) 131
- (9) D.T. Bourgette: ORNL-3677 (1964)
- (10) 行俊照夫, 榎木義淳, 吉川州彦: 鉄と鋼, 65 (1979) 994
- (11) 榎原瑞夫, 中沢崇徳, 島田春男, 細井祐三: 鉄と鋼, 68 (1982) S571

Table 1 Chemical composition of specimen materials (wt%).

Heat No.	C	Cr	W	Si	Mn	B	Zr	Mg	Ni
0	0.045	21.9	15.65	0.45	0.006	0.002	0.01	0.008	Bal.
1	0.046	21.9	15.37	0.46	0.95	0.001	0.01	0.004	Bal.
2	0.042	21.9	15.43	0.48	1.50	0.001	0.01	0.003	Bal.
3	0.040	20.5	15.36	0.44	1.99	0.001	0.01	0.003	Bal.
4	0.044	21.7	15.46	0.44	2.58	0.001	0.01	0.003	Bal.
5	0.040	21.6	15.46	0.44	3.33	0.001	0.01	0.003	Bal.
10	0.052	23.9	15.82	0.46	0.01	0.003	0.01	0.005	Bal.
11	0.046	23.8	15.82	0.45	0.91	0.001	0.01	0.001	Bal.
12	0.048	24.2	15.55	0.44	1.59	0.001	0.01	0.002	Bal.

Table 2 Impurity levels in the test helium (μatm).

Impurity	H ₂	H ₂ O	CO	CO ₂	CH ₄
Specification	200	1	100	2	5
Analysis*	190-210	0.8-1.2	90-110	2-3	5-6

* Values at inlet and outlet were equal.

Table 3 Results of X-ray diffraction analysis of oxide films formed on the six different alloys exposed at 1000°C for 3000 hr.
(Cu-K α line at 40KV, 20mA)

Heat No.	d(A)	I/I ₁	MnCr ₂ O ₄	Cr ₂ O ₃	matrix
0 (0%Mn)	3.6387	14		(0 1 2)	
	2.6752	16		(1 0 4)	
	2.4927	100		(1 1 0)	
	2.1839	17		(1 1 3)	(1 1 1)
	2.0637	27			(1 1 1)
	1.8213	12		(0 2 4)	(2 0 0)
	1.7895	45		(1 1 6)	(2 0 0)
	1.6792	21		(2 1 4)	
	1.4726	24		(3 0 0)	(2 2 0)
	1.4399	70			(3 1 1)
1.2640	53				
1.0784	16				
1 (0.95)	2.9986	25	(2 2 0)		
	2.5602	100	(3 1 1)		
	2.1281	43	(4 0 0)		
	2.0624	17			(1 1 1)
	1.8165	8		(0 2 4)	(2 0 0)
	1.7878	9			
	1.7348	9	(4 2 2)		
	1.6715	8	(5 1 1)	(1 1 6)	
	1.6384	49	(4 4 0)		
	1.5025	40			
1.2958	9				
1.2649	94			(2 2 0)	
1.0794	42			(3 1 1)	
2 (1.50)	3.0032	71	(2 2 0)		
	2.5647	93	(3 1 1)		
	2.1338	30	(4 0 0)		
	2.0669	73			
	1.7910	29			
	1.7355	13	(4 2 2)		
	1.6402	30	(5 1 1)		
	1.5030	100	(4 4 0)		
	1.2664	36			(1 1 1)
	1.0801	33			(2 0 0)
3 (1.99)	3.0057	50	(2 2 0)		
	2.5661	100	(3 1 1)		
	2.1336	45	(4 0 0)		
	2.0681	28			(1 1 1)
	1.7905	12			(2 0 0)
	1.7343	10	(4 2 2)		
	1.6391	46	(5 1 1)		
	1.5047	86	(4 4 0)		
	1.2662	27			(2 2 0)
	1.0810	15			(3 1 1)
4 (2.58)	3.0058	56	(2 2 0)		
	2.5659	90	(3 1 1)		
	2.1318	44	(4 0 0)		
	2.0678	24			(1 1 1)
	1.7934	11			(2 0 0)
	1.7367	10	(4 2 2)		
	1.6392	42	(5 1 1)		
	1.5035	100	(4 4 0)		
	1.2667	14			(2 2 0)
	1.0801	18			(3 1 1)
5 (3.33)	3.0034	58	(2 2 0)		
	2.5641	73	(3 1 1)		
	2.1295	25	(4 0 0)		
	2.0679	30			(1 1 1)
	1.7923	9			(2 0 0)
	1.7348	9	(4 2 2)		
	1.6402	31	(5 1 1)		
	1.5029	100	(4 4 0)		
	1.2664	31			(2 2 0)
	1.0806	21			(3 1 1)

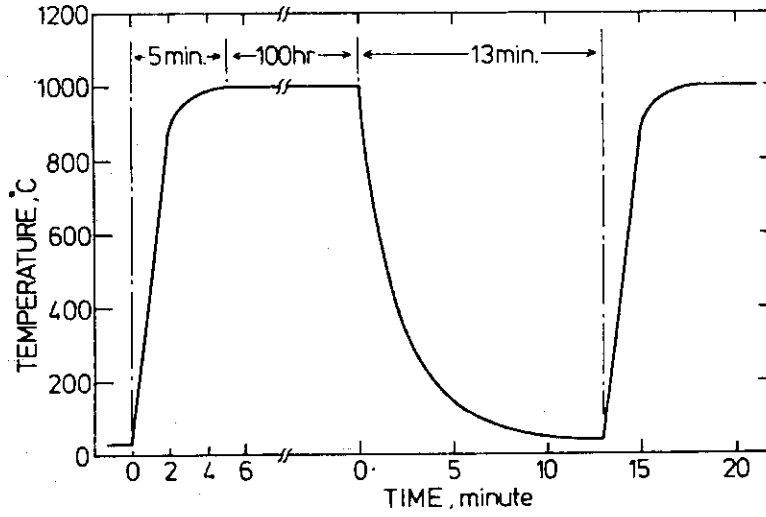


Fig.1 Temperature profile of heating and cooling rates at each cycle.

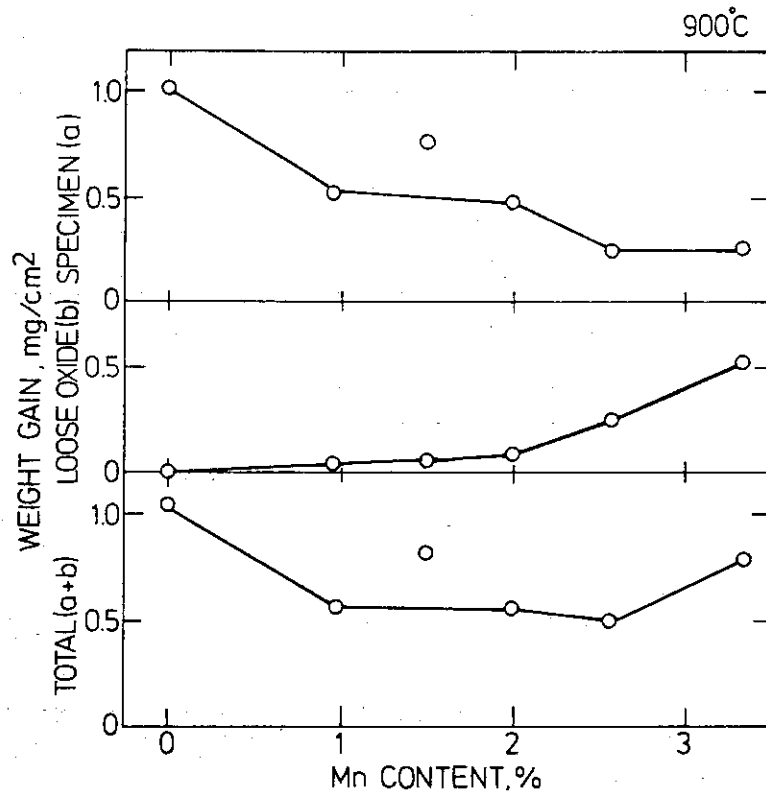


Fig.2 Effect of Mn content on oxidation resistance evaluated as weight change exposed at 900°C for 3000 hr.

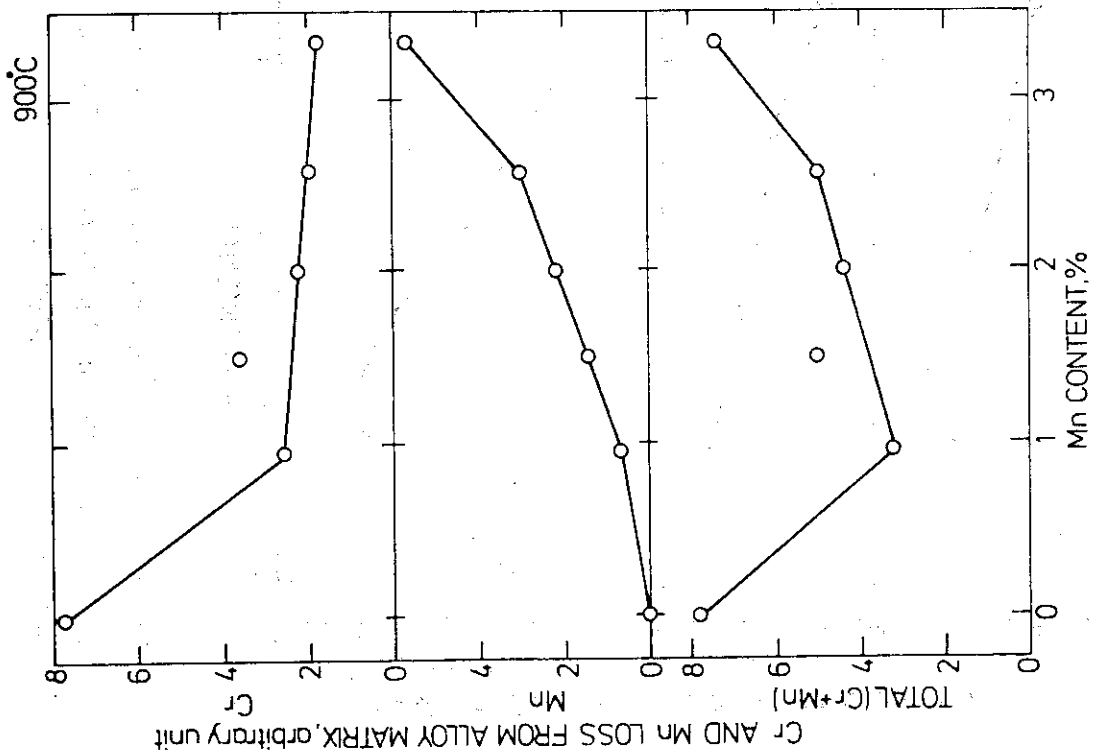


Fig.3. Effect of Mn content on oxidation resistance evaluated as Cr and Mn depletion from alloy matrix exposed at 900°C for 3000 hr.

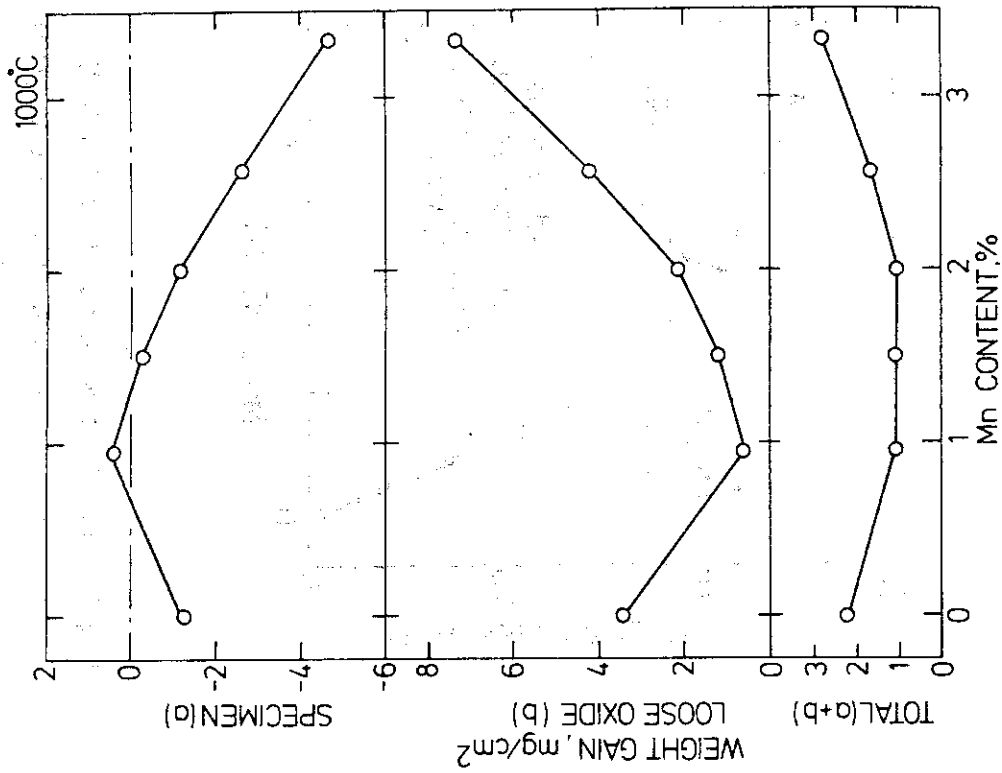


Fig.4 Effect of Mn content on oxidation resistance evaluated as weight change exposed at 1000°C for 3000 hr.

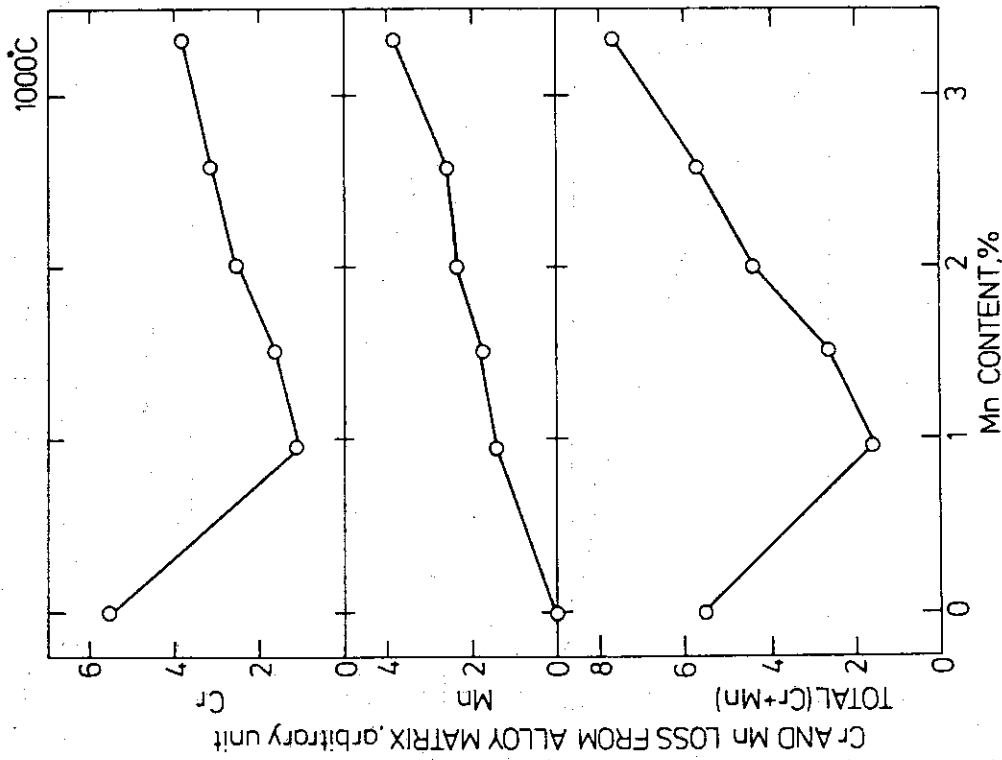


Fig.5 Effect of Mn content on oxidation resistance evaluated as Cr and Mn depletion from alloy matrix exposed at 1000°C for 3000 hr.

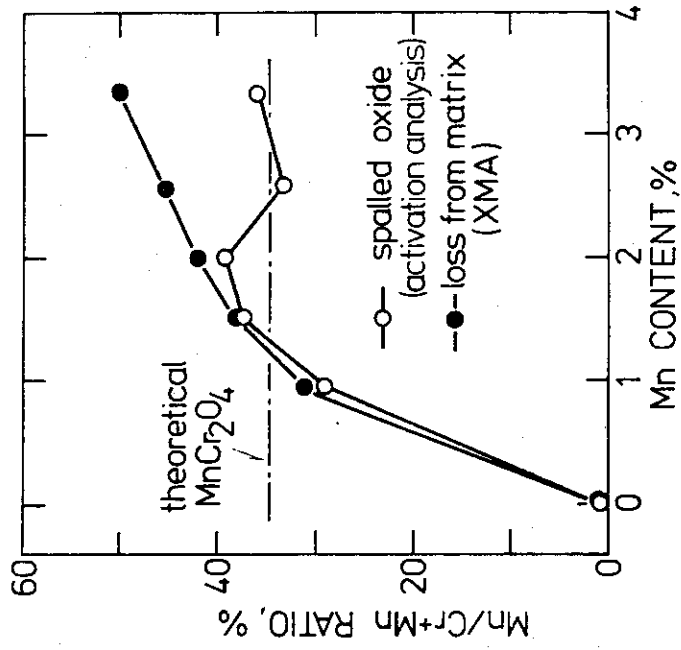


Fig.6 Effect of Mn content on Mn/Cr+Mn ratio in spalled oxide and on that of Cr and Mn loss from alloy matrix at 1000°C for 3000 hr.

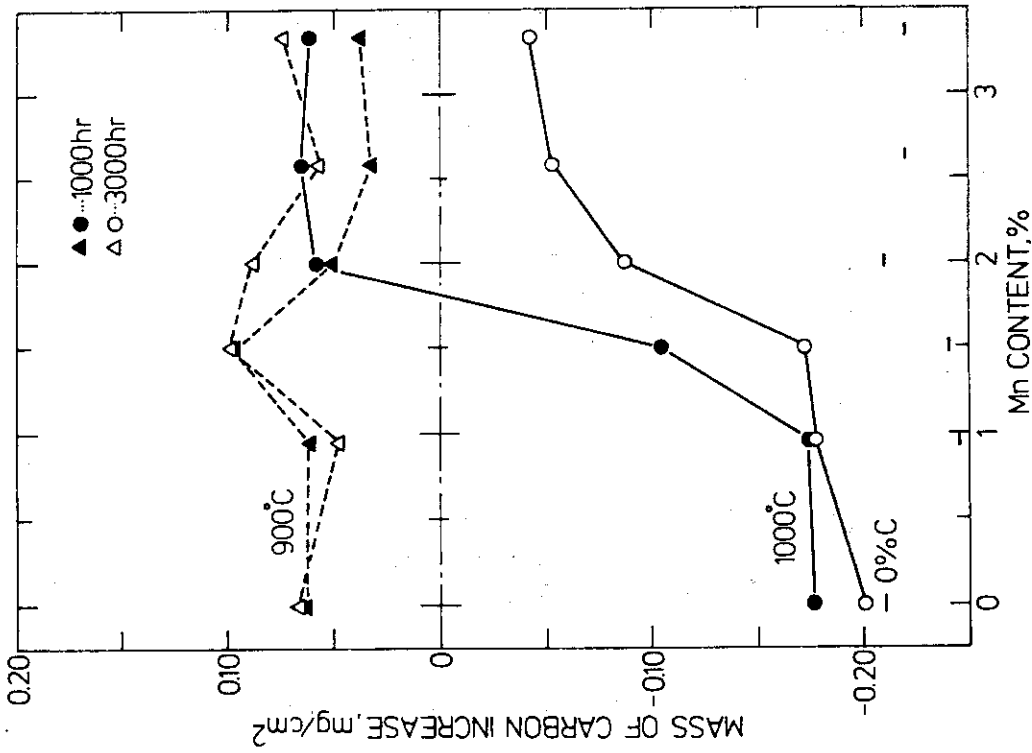


Fig.7 Effect of Mn content on carbon transfer into and/or from matrix.

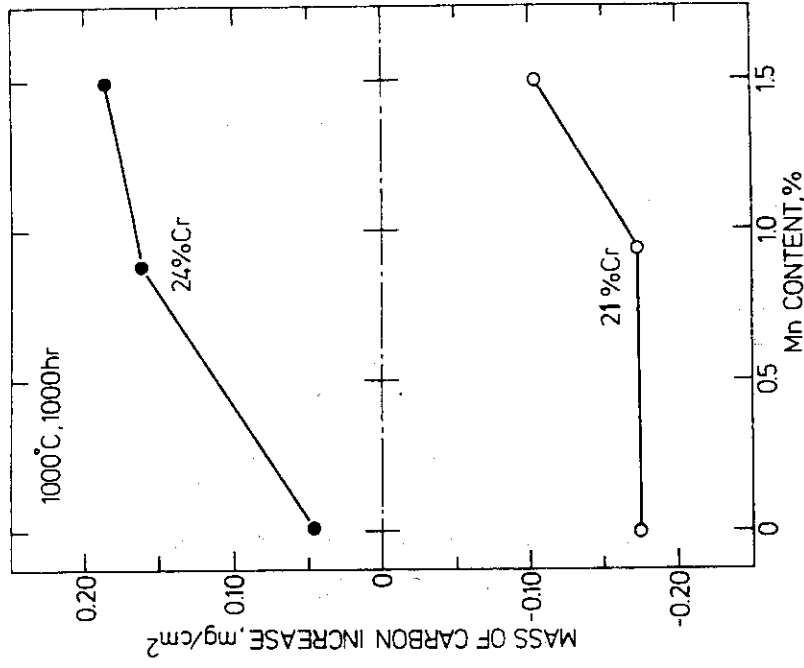


Fig.8 Carbon transfer behavior of two Ni-Cr-W alloys with different Cr content exposed at 1000°C for 1000 hr.

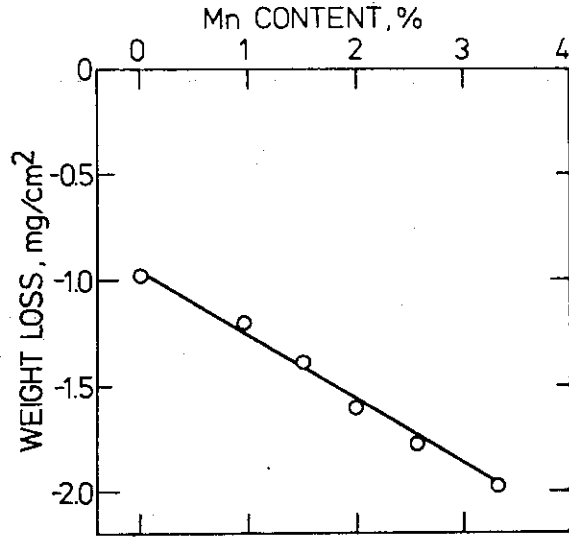


Fig.9 Effect of Mn content on weight loss exposed at 1000°C for 100 hr in vacuum ($\sim 10^5$ torr).

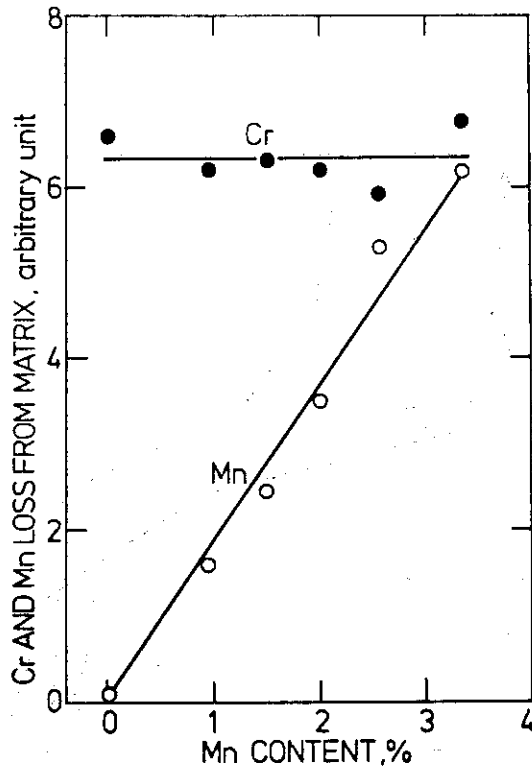


Fig.10 Effect of Mn content on Cr and Mn loss from alloy matrix exposed at 1000°C for 100 hr in vacuum.

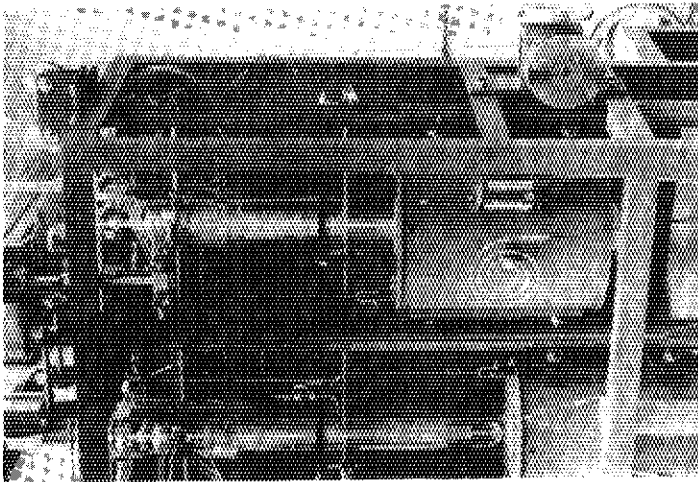
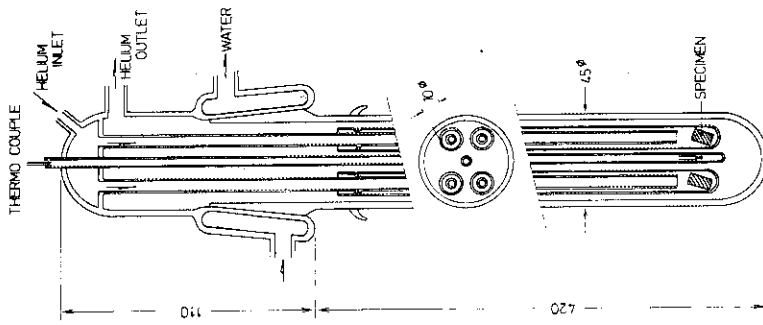


Photo.1 General view of cyclic corrosion testing apparatus.

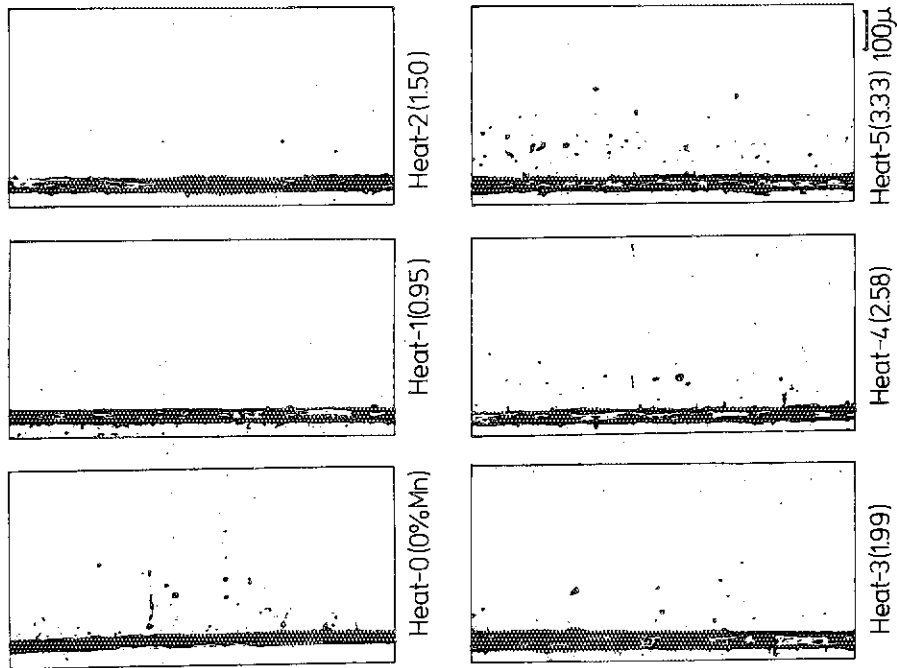


Photo.3 Cross-sectional views of alloy matrices underneath oxide films exposed at 1000°C for 3000 hr.

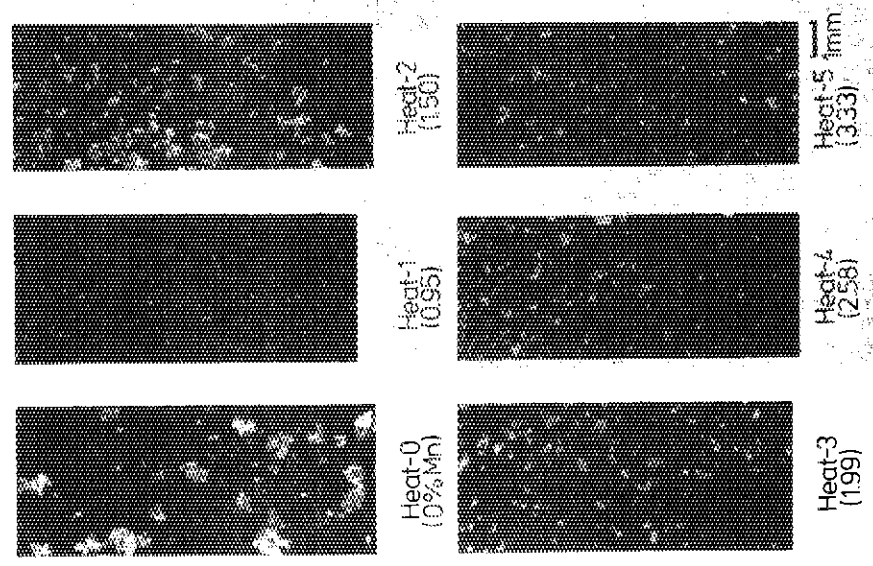


Photo.2 Macrographs of oxide film of materials exposed at 1000°C for 3000 hr.