

JAERI-M

8788

多目的高温ガス炉近似ヘリウム中のNi基
耐熱合金のクレビス腐食

1980年3月

木内 清・近藤達男

この報告書は、日本原子力研究所が JAERI-M レポートとして、不定期に刊行している研究報告書です。入手、複製などのお問い合わせは、日本原子力研究所技術情報部（茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしください。

JAERI-M reports, issued irregularly, describe the results of research works carried out in JAERI. Inquiries about the availability of reports and their reproduction should be addressed to Division of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken, Japan.

多目的高温ガス炉近似ヘリウム中のNi基耐熱合金のクレビス腐食

日本原子力研究所東海研究所燃料工学部

木内 清・近藤 達男

(1980年2月14日受理)

多目的高温ガス炉一次系冷却ヘリウムのように、 CO_2 、 H_2O を含む低酸化ポテンシャルで CO 、 CH_4 などの浸炭性成分を含む雰囲気中では、疲労やクリープ亀裂のようなクレビスがある場合、クレビス内部で不純物ガス組成の変化が起こり表面と異った表面反応を生じる。クレビス腐食の試験では、適当な治具材と測定法を選択することが、定量性および再現性の良い試験データを得る上で重要である。予備試験の結果、Moが治具として加工性、耐熱性の点で優れ、また、この雰囲気では、Mo表面に安定なCO吸着層が形成されるため、表面反応も実質的に無視できることが分った。測定法は、重量変化の他に、EPMAにより酸化によって表面に濃縮したCr量を測定する事により定量性の良い酸化侵入曲線が得られた。

この治具を用いて高温ガス炉近似MIX・B(He)中のクレビス腐食試験を行い、クレビス腐食の基本的傾向、酸化侵入深さのクレビス形状および時間依存性を調べた。この結果、 CO_2 、 H_2O の欠乏する酸化侵入深さまでは、自由表面とほぼ同様な表面反応を生じるが、 CO 、 CH_4 のみの反応ガス組成となるクレビス内部では、酸化と共に浸炭を生じる可能性がある。また、 CO_2 、 H_2O の欠乏する酸化侵入深さ Y は、時間 t に対し、 $Y \propto t^{1/4}$ 、クレビス間隙幅 Z に対し、 $Y \propto Z^{1/2}$ の実験式を示す事が分り、この関数関係は、文献による反応ガスのガス拡散による律速を仮定したモデル式とほぼ一致する。

High Temperature Crevice Corrosion of Heat-Resistant Ni-Base Alloy in the Simulated HTR Helium

Kiyoshi KIUCHI and Tatsuo KONDO

Division of Nuclear Fuel Research,
Tokai Research Establishment, JAERI

(Received February 14, 1980)

Interaction between a Ni-base heat-resistant alloy and the simulated HTR primary coolant environment was examined with emphasis on the reactions inside narrow crevice gaps. A new method using Mo crevice cells was developed to obtain reproducible quantitative results. The test environment was characterized by the low oxidizing species as trace gaseous impurities.

Series of sequential phenomena were observed: i.e. the preferential consumptions of oxidizing species in the outer part of the crevice, followed by the lack of oxide film and the resultant extensive carburization further inside the crevice. A model on the possible phenomena occurring at tips of the cracks formed during creep or fatigue tests and low flow rate portions in the reactor primary circuit as well. The feasibility of the interpretation was checked referring to the existing numerical formula and using the experimental results obtained parameters. Calculations reproduced penetration curves of the Cr-oxidation with reasonable accuracy.

Keywords : Hastelloy-X, HTR Coolant, Carburization, Crevice Corrosion
Oxidation, Penetration Curve, Electron Spectroscopy for Chemical
Analysis, Secondary Ion Mass Spectroscopy

目 次

1. 緒 言	1
2. 実験方法	2
2.1 クレビス腐食試験用治具および容器材料の選択	2
2.2 試験条件	3
2.3 試験後の測定	3
3. 結 果	4
3.1 クレビス内酸化侵入曲線	4
3.2 クレビス内表面の表面分析結果	5
3.3 クレビス内壁面の表面形態	5
3.4 酸化侵入深さの腐食時間およびクレビスの開口寸法依存	6
4. 考 察	6
4.1 ヘリウム中腐食の一般的考察	6
4.2 クレビスにおける表面反応の模型	7
4.3 実験結果の定量性の検討	7
4.4 クレビス腐食侵入深さと腐食時間およびクレビスの大きさの相関関係	8
5. 総 括	9
文 献	9
Appendix 1	11

CONTENTS

1	INTRODUCTION.....	1
2	EXPERIMENTAL METHODS.....	2
	2.1 Selection of the materials used to the crevice corrosion cells and jigs..	2
	2.2 Experimental conditions.....	3
	2.3 Post-examination methods.....	3
3	RESULTS.....	4
	3.1 Penetration curves of the oxidation.....	4
	3.2 Results of the surface analysis on the internal surface of the crevice.....	5
	3.3 Surface topography on the internal surface.....	5
	3.4 Effects of crevice gap and time to the penetration of oxide.....	6
4	DISCUSSION.....	6
	4.1 General aspects to the crevice corrosion.....	6
	4.2 A model of corrosion phenomena within the crevice.....	7
	4.3 Comparison of the results obtained experimentally and theoretically.....	7
	4.4 Effects of time and crevice gap to the penetration depth of oxide.....	8
5	SUMMARY.....	9
	REFERENCES.....	9
	APPENDIX 1.....	11

1. 緒 言

高温腐食の中で酸化性物質と共にCO, CH₄などの浸炭性物質を含む雰囲気では、酸化膜形成と浸炭が相互に影響し合う為、耐熱合金の腐食の問題は、複雑となり易い。特に疲労やクリープのクラックや間隙の狭い熱交換器系配管などのクレビス部分では、一方の成分が反応により枯渇したり、反応生成物の蓄積が起るので特別な注意が必要である。

高温ガス炉冷却材のヘリウム環境では、ヘリウム中の微量不純物による高温腐食が問題となっており、特に、H₂OやCO₂による低酸化ポテンシャル条件に加えCO, CH₄などの浸炭性の活性反応ガス成分を含む為、この種の問題の重要性は大きい。このガス系では、ほとんどが不活性気体のヘリウムで構成されている為、酸化および浸炭などの表面反応によるガス成分の変化が、反応量の少ない割に重要な影響を与えることになる。これは、逆に反応による活性ガスの消費速度とガスの供給速度とが相互に関係してガス組成および化学ポテンシャルの変化が生じ易いことを示している。従ってクレビス腐食の研究を行なうことは、その問題自体のみでなく、一般の試験技術の吟味や、環境側の化学ポテンシャルの変化に対応する表面反応の変化を追跡することになり、大きな意義を持つと考えられる。

一方クリープあるいは疲労など応力負荷下の高温強度が不純ヘリウム環境による表面反応の影響を受ける問題にも関心が持たれている。⁽⁷⁾⁽⁸⁾⁽⁹⁾こうした時間依存の变形や破壊の問題には、既報でも述べたように、問題に直接かかわって来る腐食反応は、疲労亀裂およびクリープ条件下のクラックやキャビティ部分など、平坦な外表面よりはむしろ一種のクレビス腐食条件下の反応の方が多いと考えられる。従ってこれが高温強度に対する環境効果として重要な役割を果たすことを考える必要がある。

同様な意味で水溶液中のクレビスの中の現象が、応力腐食割れ等で重要な研究課題である。一般の気体中の高温腐食では、水溶液のように電気化学的な局部電池形成などの複雑な要素が無い事と、反応物質の供給が豊富でしかも高酸化ポテンシャルの場合が多いためか、クレビスにおける表面反応についての知見は、必ずしも十分でない。しかし前述の高温ガス炉に停まらず今後石炭ガス化等開発がなされる多くの系で同種の問題が予測されるのである。

従来の研究の中で特にヘリウム環境について行ったものとしては、Knighらの研究が⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾ある。ここではヘリウムガス中に一定組成で混合した不純物によるクレビス腐食を検討し、特定のクレビス内で反応ガスの組成変化を生じること、またそのために表面では生じない浸炭反応がクレビス先端において起ることなどを示した。

本研究は、高温ガス炉で予想される不純物を含む制御されたヘリウム環境下でクレビス腐食について、まず、より定量的な試験手法を確立し、次いで材料試験に応用して、材料耐久性を評価することを目指したものである。本報告は、試みに考察したクレビス試験片によりクレビス内の酸化侵入曲線を測定すると共に、浸炭を観測し基本的なクレビス腐食挙動を明らかにした。試験手法の吟味では、試験セルに最適な材料の選択と、腐食侵入曲線の測定法について一つの試みを行った。クレビス腐食の基本的挙動の把握には、クレビス間隙の寸法および腐食時間をパラメータとして反応の到達距離や種類との関係を調べた。

2. 実験方法

2.1 クレビス腐食試験用治具および容器材料の選択

隙間腐食試験に用いる容器および治具の材質は、微量反応ガスとの表面反応を起こさない不活性材が望ましい。この点では、石英等の安定なセラミックス材料が最適であるが、クレビス腐食条件を作るための治具には、高い精度が必要となり、加工精度の悪いセラミックスを用いる工作法では、間隙形状が不均一となり、腐食試験結果の再現性が悪くなる。この点では、金属材料を用いることが望ましいが、表面反応等の諸性質を評価する必要があるため、主な金属材料について、一通りの準備試験を行ない、治具材として使用出来る可能性を検討した。

高温ガス炉近似ヘリウムとして本実験で使用する材料試験用の不純ヘリウムの組成をTable 2 (この組成のガスを、MIX・B (He) と呼称する) に示す。今回の試験温度は、900°C一定で行なうとし、この不純ヘリウム中環境下で想定される主要元素の、酸化、炭化、蒸発の各熱力学的平衡をFig. 1 に示す。この図から、Mo以下の貴な金属は、酸化物は、形成しないが、逆に浸炭、炭化物形成の可能性があり、酸化膜などで防護されない限り表面反応を受ける。一方 10^{-11} Torr以上の蒸気圧を持つ金属は、保護皮膜がなければ、蒸発が問題となると考えられる。この中でMoは、蒸気圧が低い事(約 10^{-21} atm) また、900°C 600 hr程度のヘリウム中腐食試験では、重量変化で見た測定可能な増減がなく、実質的に不活性に近い状態を保ちうることが分った。この原因を確認する為にESCAによる表面の示性分析を試みた結果から判断して、この環境中では、Mo表面に安定なCOの化学吸着層が形成され、酸化や浸炭などの表面反応の進行が阻止されていることが分った。

不純ヘリウム中腐食後Mo表面のESCAによる光電子スペクトルをFig. 3およびFig. 4に示す。Fig. 3は、Moの $3d_{3/2}$, $5/2$ のスペクトルであり、Moが化合物を形成した場合生じるChemical Shiftの比較例として酸化物を示してある。腐食後のMo表面は、ほとんどChemical Shiftを示さず、金属状態のままである。これに対しFig. 4は、Mo表面上の酸素 O_{1s} のスペクトルであり、Mo酸化物の酸素のそれと対比してある。Mo表面の O_{1s} は、酸化物格子上の酸素に比し約2 eVほどずれており、COまたはOHの結合に帰属する位置にある。この状態は、図に示してあるように、超高真空中、150°Cで加熱しても変化しない事から、単なる OH^- 等の物理吸着ではなく、COの安定な化学吸着によるものと考えられる。以上からCOを相対的に多量含む低酸化ポテンシャル環境のMo表面は、実質的に不活性となりえると言えよう。

従って本研究では、隙間腐食試験治具にすべてMoを用いることにした。またMoを使用する事により、仮りに誤って検出限界未満の O_2 が混入した場合でも、Moが O_2 と反応することによりゲッターとしての役割も期待出来る利点がある。

2.2 試験条件

素材；Table 1 に示す組成を持つ市販材の Hastelloy-X および高温ガス炉用に組成の改良を行った材料（ここではXRと呼んで区別する）を用いた。

前処理条件；1200番のエメリー紙研磨後，3 μ mのダイヤモンドペースト研磨を行ない，特級メチルアルコール中超音波洗浄，真空乾燥後ただちに試験治具に装着し，試験に供した。

試験片および治具形状；クレビス腐食では，開口部表面のガスの流動状態を一定に制御する必要がある。このためFig. 4のように開口部に一定容積を設け，この部分の単位時間当りの換気回数が一定となるようにした。治具の外観および細部形状は，Fig. 4の通りである。

間隙形状；横巾W = 1.0 cm 深さL = 4.0 cm

間隙巾Z = 0.01, 0.02, 0.03, 0.05 cm

試験片形状；0.1 cm^t × 1.5 cm × 5.0 cm

換気回数；82回/sec

試験片以外は，すべてMoで作ってある。

2.3 試験後の測定

④表面観察；走査型電子顕微鏡を用いて，腐食表面形態を観察した。

⑤表面分析；ESCA (VG製ESCALAB5)を用いて表面皮膜の示性分析を行った。X線は，Mg-K $\alpha_{1,2}$ を用い，測定前に150°Cで30分加熱し，物理吸着したH₂O等を除去した後，約2 × 10⁻¹⁰Torrの真空中で測定した。表面に濃縮した元素の定量は，光電子スペクトルピークからバックグラウンドを引いた相対積分強度を用いて評価した。また，酸化皮膜の深さの方向における元素の示性分析をSIMSを用いて行った。一次イオンは，2KeVのAr⁺を使用し，主要元素の全分析を行って，示性の変化に伴う二次イオン放出量の補正を行ない，定量性を良くした。

⑥クレビス内部の酸化侵入曲線の作成

従来クレビス腐食試験に用いている測定は，重量変化による場合が多い。この手段は，試験片に複合切片型のものを用い，各侵入深さに相当する切片を取り出して重量変化を測定し，継続的な点としてプロフィールを得る方法である。しかしこの方法では，切片状の試験片を用いる為に，隙間内部のガス流動状態が変化する事と測定点が限定されるなど，データの精度や再現性が乏しくなる欠点がある。著者らは，この点を改善するため，単一の平板試験片を用い，全重量変化と共に，EPMAにより深さ方向に一連の点分析を行なう手法を用いた。この方法は，表面皮膜に特定の合金元素が濃縮する場合には，有効な方法である。本実験で用いたような不純ヘリウム環境で形成される表面皮膜は，成分の選択酸化によりCrおよびMnを主とした酸化物で構成され，Crイオンの酸化皮膜内外方拡散によって成長すると考えられる。この膜厚みが，EPMAによる分析可能な深さ（数 μ m程度）以下であれば，表面から得られたCrの相対積分強度を測定することにより近似的に見かけの表面Cr濃度増量 ΔWCr と酸化増量Gとを関係づけることができる。今回の試験では，定量性を良くする為に，標準

試料として無処理材を用い、測定誤差が少ないように主要金属元素の全分析による各元素の相対積分強度を測定した。また ΔW_{cr} と重量変化 G の関係は、標準酸化試験片より得た検量線と対比し換算出来るようにした。

$$\Delta W_{cr} = \frac{I_{cr} \cdot (\alpha_{cr} / I_{cr}(0.A) \cdot \sum_i \alpha_i)}{\sum_i (I_i / I_i(0.A) \cdot \alpha_i)} - \alpha_{cr}$$

$I_i \dots i$ 元素のX線相対積分強度

$\alpha_i \dots$ 母合金中の i 元素の Wt %

$I_i(0.A) \dots$ 無処理母合金中の各元素の相対積分強度

ΔW_{cr} と G の関係は、Whittle⁽¹⁰⁾ と Hutchins⁽¹¹⁾ らにより、理論と実験の対比がなされている。この結果に依ると、加速電圧 25 KeV の領域では、極く薄膜部を除き、測定誤差範囲内で両者にはほぼ直線に近い関係が成立することが知られている。本実験結果も同様な傾向を示し、測定誤差等を考慮すると、酸化侵入曲線は、 G の代りに ΔW_{cr} を用いても大巾な変化は、生じないので、ここでは、 ΔW_{cr} により酸化侵入曲線を記述する。

3. 結 果

3.1 クレビス内酸化侵入曲線

クレビス内酸化侵入曲線の一例を Fig. 5 に示す。この図は、温度 900 °C、クレビス間隙 $Z = 0.05$ cm、150 hr 腐食した試料の結果であるが、不純ヘリウム中の反応ガス、各成分の挙動を明確にする為、Table 1 に示した不純ヘリウム組成 (MIX. B (He)) と、 H_2O のみを同量含むヘリウムとを比較したものである。両者共にクレビス入口近傍では、 ΔW_{cr} の急速な増大を示す。この原因は、明らかではないが、おそらく入口付近のガス流動状態と関係するものと考えられ、Warburton⁽²⁾⁽³⁾ の同種の研究でもこの傾向が見られるが、高圧条件下では消失しており酸化反応の機構的に本質的な問題ではないと思われる。 H_2O のみ含むヘリウムでは、クレビス内で ΔW_{cr} の単調減少を示し、 H_2O の欠乏する酸化と未酸化の境界は、金属光沢の有無により明瞭に判別することができる。一方不純ヘリウムでは H_2O の他に酸化性ガス分子として、 CO_2 、 CO を含む為、Fig. 1 に示したように、酸化ポテンシャルの高い CO_2 による酸化を入口で生じ、さらに H_2O が酸化によって消費される。さらに CO_2 、 H_2O が欠乏した先端では、 CO による酸化を受ける。この CO による酸化侵入深さは、元来ヘリウム中の CO の量が多い為に、今回の試験条件では、測定範囲を越える程深い。 H_2O 、 CO_2 の欠乏する深さは、Fig. 5 のように酸化皮膚の色の変化からも識別が可能である。

Fig. 6 は、不純ヘリウム腐食の酸化侵入曲線形態をより明らかにするために、不純ヘリウムの ΔW_{cr} を、 H_2O のみ含むヘリウムの ΔW_{cr} と残部とに機械的に分割し、 H_2O 以外の反応ガスによる寄与分を示す。不純ヘリウムに見られる2段の遷移点は、 CO_2 の欠乏する位置と H_2O の欠乏する位置に相当すると考えられる。ここで後者の侵入深さは、 H_2O のみ含むヘリウムの場合と近い値を示す。反応ガスが CO と CH_4 のみになるクレビス先端部では、 CO によ

試料として無処理材を用い、測定誤差が少ないように主要金属元素の全分析による各元素の相対積分強度を測定した。また ΔW_{cr} と重量変化 G の関係は、標準酸化試験片より得た検量線と対比し換算出来るようにした。

$$\Delta W_{cr} = \frac{I_{cr} \cdot (\alpha_{cr}/I_{cr}(0.A)) \cdot \sum_i \alpha_i}{\sum_i (I_i/I_i(0.A)) \cdot \alpha_i} - \alpha_{cr}$$

$I_i \dots i$ 元素のX線相対積分強度

$\alpha_i \dots$ 母合金中の i 元素の $Wt\%$

$I_i(0.A) \dots$ 無処理母合金中の各元素の相対積分強度

ΔW_{cr} と G の関係は、Whittle⁽¹⁰⁾とHutchins⁽¹¹⁾らにより、理論と実験の対比がなされている。この結果に依ると、加速電圧25 KeVの領域では、極く薄膜部を除き、測定誤差範囲内で両者にはほぼ直線に近い関係が成立することが知られている。本実験結果も同様な傾向を示し、測定誤差等を考慮すると、酸化侵入曲線は、 G の代りに ΔW_{cr} を用いても大巾な変化は、生じないので、ここでは、 ΔW_{cr} により酸化侵入曲線を記述する。

3. 結 果

3.1 クレビス内酸化侵入曲線

クレビス内酸化侵入曲線の一例をFig. 5に示す。この図は、温度900°C、クレビス間隙 $Z = 0.05$ cm、150 hr腐食した試料の結果であるが、不純ヘリウム中の反応ガス、各成分の挙動を明確にする為、Table 1に示した不純ヘリウム組成(MIX. B(He))と、 H_2O のみを同量含むヘリウムとを比較したものである。両者共にクレビス入口近傍では、 ΔW_{cr} の急速な増大を示す。この原因は、明らかではないが、おそらく入口付近のガス流動状態と関係するものと考えられ、Warburton⁽²⁾⁽³⁾らの同種の研究でもこの傾向が見られるが、高圧条件下では消失しており酸化反応の機構的に本質的な問題ではないと思われる。 H_2O のみ含むヘリウムでは、クレビス内で ΔW_{cr} の単調減少を示し、 H_2O の欠乏する酸化と未酸化の境界は、金属光沢の有無により明瞭に判別することができる。一方不純ヘリウムでは H_2O の他に酸化性ガス分子として、 CO_2 、 CO を含む為、Fig. 1に示したように、酸化ポテンシャルの高い CO_2 による酸化を入口で生じ、さらに H_2O が酸化によって消費される。さらに CO_2 、 H_2O が欠乏した先端では、 CO による酸化を受ける。この CO による酸化侵入深さは、元来ヘリウム中の CO の量が多い為に、今回の試験条件では、測定範囲を越える程深い。 H_2O 、 CO_2 の欠乏する深さは、Fig. 5のように酸化皮膜の色の変化からも識別が可能である。

Fig. 6は、不純ヘリウム腐食の酸化侵入曲線形態をより明らかにするために、不純ヘリウムの ΔW_{cr} を、 H_2O のみ含むヘリウムの ΔW_{cr} と残部とに機械的に分割し、 H_2O 以外の反応ガスによる寄与分を示す。不純ヘリウムに見られる2段の遷移点は、 CO_2 の欠乏する位置と H_2O の欠乏する位置に相当すると考えられる。ここで後者の侵入深さは、 H_2O のみ含むヘリウムの場合と近い値を示す。反応ガスが CO と CH_4 のみになるクレビス先端部では、 CO によ

る酸化侵入深さが深いため、曲線形態は、見かけ上ほぼ一定値を示す。

3.2 クレビス内表面の表面分析結果

クレビス試験片表面の示性分析をESCAを用いて測定した結果をFig. 7に示す。各点の分析面積は、約3mm ϕ である。一方この結果と対比するために、自由表面を酸化して作った酸化皮膜の深さ方向の元素分析結果をFig. 8に示す。自由表面で生じた酸化皮膜は、既に報告されているように、酸化時間の経過と共にMnが酸化皮膜外層に拡散濃縮し、 $MnCr_2O_4$ スピネルを形成する⁽¹²⁾。この結果、外層と内層の界面では、 CrO^{2+}/Cr^{3+} による、Crと結合した酸素量の変化に見られるように $MnCr_2O_4$ スピネルと Cr_2O_3 との相平衡により、この位置の酸素ポテンシャルは、自動的に常に一定となる。また外層の形成により、内層は、安定緻密な拡散障壁層となり、浸炭も抑制される傾向を示す。

一方隙間腐食内壁では、Fig. 7のESCAの結果のように、開口部近傍では、やはりMnが増加するが、酸化ポテンシャルが奥に向うに従って低下するためか、深部では減少する傾向を示す。また注目すべき事は、酸化ポテンシャルの低下と共に、急速に表面炭素量が増大し、酸素量は低下する。特に酸化侵入曲線上、反応ガス組成が CO 、 CH_4 のみとなる領域では表面炭素量が顕著に増大するのが認められる。しかしESCAの結果からは、表面層に炭化物が直接形成される可能性は見られず、酸素のChemical Shiftが CO の化学吸着に相当する値を示すことから、炭素は、 CO の形で化学吸着し、多孔質膜を通して内部へ拡散する可能性が大きい。

Fig. 9は、試験片と相対応する位置にあるMo治具材表面付着物のESCA分析結果を示す。酸化侵入曲線上、 CO と CH_4 のみとなるクレビス深部のMo表面は、NiとCの蓄積が見られる。明らかに間隙深部では、皮膜の保護性が低下し、Fig. 1に示したように酸化物、炭化物を生じにくく、比較的蒸気圧も高い母合金のNiが蒸発した事に依ると見られる。同様な蒸発の傾向は、超高真空中で同材を加熱した後に作られる表面層の分析結果でも認められており、そこでは、表面層で著しいNiの低下が見られた。

以上からクレビス内表面に形成される皮膜は、入口付近は、自由表面と同様な $MnCr_2O_4$ スピネルと Cr_2O_3 の複合層であるが、酸化ポテンシャルの低くなる深部では、 CO が多量吸着した Cr_2O_3 の多孔質皮膜と考えられる。

3.3 クレビス内壁面の表面形態

Fig. 10は、クレビス内部表面の形態を走査型電子顕微鏡で観察した一例を示す。図中A), B), C), D)はFig. 11の酸化侵入曲線上のクレビス深さの図示部分に相当する。A), B), C)のように、 H_2O 、 CO_2 の存在する部分は、緻密な皮膜が形成されているが、 CO 、 CH_4 のみ残存する領域の皮膜は、D)のように不安定な多孔質皮膜となる。この傾向は、前記のように CO 、 CH_4 のみ残存する領域での母合金元素Niの蒸発をよく裏づけている。

3.4 酸化侵入深さの腐食時間およびクレビスの開口寸法依存

Fig. 11 にクレビス間隙が 0.05 cm の場合の酸化侵入曲線の時間変化を示す。複雑なガス流動の影響を受けるクレビス入口部を除けば、曲線はいずれも 3 段の変化を示し、各々、 CO_2 の消費する域、 H_2O の消費する域および CO と CH_4 の消費する域に対応する。 H_2O と CO_2 の欠乏する位置のクレビス入口からの深さは、曲線上の明瞭な遷移点（矢印 Y）として現われる。これに対してクレビス間隙の大きさを変えた場合は、曲線の形態は、変わらないが、間隙の大きさに依存して遷移点の深さが変化する。これらの関数依存関係の考察は、後に述べる。

4. 考 察

クリープ、疲労などの変形過程に伴って生じるクラックは、一種のクレビスとなり、クラックの作ったクレビス内部、特にクレビス先端における環境側反応物質の化学ポテンシャルの変化を考慮した表面反応機構を基に変形挙動を理解する必要がある。特に多目的高温ガス炉一次系ヘリウムのように、酸化と浸炭の両方の化学ポテンシャルを持つガス環境では、クレビス腐食の重要性は高い。クレビス内壁面の解析結果から、ヘリウム中に含まれている CO_2 、 H_2O など酸化力を持つガスが残存する位置のクレビス内金属表面は、直接外側の環境と接している自由表面と同様、ある程度保護性のある酸化皮膜を形成することが可能と思われる。さらに深部では、反応性ガスが CO と CH_4 のみとなり、このような領域で生成される酸化皮膜は、Ni の蒸発が起った事実が示唆しているように保護性が低下する。また、この領域の表面皮膜を分析した結果では、含有炭素量が増大しており、クレビス深部で容易に浸炭を生じる可能性を示している。これは、既報⁽⁵⁾⁽⁶⁾のクリープ亀裂先端で見られた著しい浸炭の事実を裏づけるものである。

4.1 ヘリウム中腐食の一般的考察

本研究で扱った対象は、クラック等を想定した隙間の中の問題であるが、ここで得られた結果は、酸化および浸炭の両ポテンシャルを併有する環境下の表面現象一般に重要な示唆を含んでいると考えられる。すなわちクレビス内部の深さ方向で生じる不可避な環境側の含有成分の変化が、そのまま腐食における環境側因子を変化させた試験を反映しているからである。これにより本研究の対象とする高温ガス炉一次系近似環境における酸化と浸炭の傾向の競合ないしは相関関係が、少なくとも定性的に確められた結果を得た事になる。実用条件の熱交換器の高温伝熱部表面は、きわめて多数の細管の束から成ると考えられる。この熱交換器系では、流動ガス量と反応金属面の関係では、十分な表面積を確保して必要な伝熱効率を得る必要がある為に、伝熱管の集合体は、管と管の間で、いわばクレビス部におけるガス中不純物の濃度勾配の形成と似たような局所化学条件を持つことが十分想像される。従って伝熱管に温度勾配が生じることは、不可避である事と同じように、ヘリウムの流れを全体とし

3.4 酸化侵入深さの腐食時間およびクレビスの開口寸法依存

Fig. 11 にクレビス間隙が 0.05 cm の場合の酸化侵入曲線の時間変化を示す。複雑なガス流動の影響を受けるクレビス入口部を除けば、曲線はいずれも 3 段の変化を示し、各々、 CO_2 の消費する域、 H_2O の消費する域および CO と CH_4 の消費する域に対応する。 H_2O と CO_2 の欠乏する位置のクレビス入口からの深さは、曲線上の明瞭な遷移点（矢印 Y）として現われる。これに対してクレビス間隙の大きさを変えた場合は、曲線の形態は、変わらないが、間隙の大きさに依存して遷移点の深さが変化する。これらの関数依存関係の考察は、後に述べる。

4. 考 察

クリープ、疲労などの変形過程に伴って生じるクラックは、一種のクレビスとなり、クラックの作ったクレビス内部、特にクレビス先端における環境側反応物質の化学ポテンシャルの変化を考慮した表面反応機構を基に変形挙動を理解する必要がある。特に多目的高温ガス炉一次系ヘリウムのように、酸化と浸炭の両方の化学ポテンシャルを持つガス環境では、クレビス腐食の重要性は高い。クレビス内壁面の解析結果から、ヘリウム中に含まれている CO_2 、 H_2O など酸化力を持つガスが残存する位置のクレビス内金属表面は、直接外側の環境と接している自由表面と同様、ある程度保護性のある酸化皮膜を形成することが可能と思われる。さらに深部では、反応性ガスが CO と CH_4 のみとなり、このような領域で生成される酸化皮膜は、Ni の蒸発が起った事実が示唆しているように保護性が低下する。また、この領域の表面皮膜を分析した結果では、含有炭素量が増大しており、クレビス深部で容易に浸炭を生じる可能性を示している。これは、既報⁽⁵⁾⁽⁶⁾のクリープ亀裂先端で見られた著しい浸炭の事実を裏づけるものである。

4.1 ヘリウム中腐食の一般的考察

本研究で扱った対象は、クラック等を想定した隙間の中の問題であるが、ここで得られた結果は、酸化および浸炭の両ポテンシャルを併有する環境下の表面現象一般に重要な示唆を含んでいると考えられる。すなわちクレビス内部の深さ方向で生じる不可避な環境側の含有成分の変化が、そのまま腐食における環境側因子を変化させた試験を反映しているからである。これにより本研究の対象とする高温ガス炉一次系近似環境における酸化と浸炭の傾向の競合ないしは相関関係が、少なくとも定性的に確められた結果を得た事になる。実用条件の熱交換器の高温伝熱部表面は、きわめて多数の細管の束から成ると考えられる。この熱交換器系では、流動ガス量と反応金属面の関係では、十分な表面積を確保して必要な伝熱効率を得る必要がある為に、伝熱管の集合体は、管と管の間で、いわばクレビス部におけるガス中不純物の濃度勾配の形成と似たような局所化学条件を持つことが十分想像される。従って伝熱管に温度勾配が生じることは、不可避である事と同じように、ヘリウムの流れを全体とし

て代表する不純物分析値が、必ずしも金属製伝熱管表面のすべての状態を代表するものではなく、ある範囲で広く変化したものになると考えるのが自然である。恐らく一次系冷却材の流れの平均値的な分析データが代表するような腐食反応は、流れが直接当る位置で成立し、次第に反応物質の枯渇する位置では、本報で示したように酸化膜防護性の低下と浸炭の増大と言った模式図が成立する。

以上の事は、原子炉環境近似組成のヘリウム中で、材料の健全性や耐久性に関連する試験を行う上での方法論および寿命予測などの考え方の基礎を考える上で重要な事である。この事から研究データとして定義された条件下の知見を得るには、試験環境の選択と制御、維持などが特に重要である事が改めて認識される。

4.2 クレビスにおける表面反応の模型

本研究の実験事実を過去の同種ヘリウム中のハステロイ-X系材料の腐食に関する知見と対応させて解釈すると、結果の章で述べたように定性的な説明が可能である。そこでクレビス内部の腐食環境側の各種成分の化学ポテンシャルの勾配と材料表面の現象とを1つの模型にまとめて見た。

Fig. 12は、クレビス内表面で起る反応の特色を考え、深さ方向に依存して変わる事を模式化した図である。この模型は、簡略化してあるが、クリープや疲労に伴って形成されるクラック内部および先端の状況や、前述のような密度の高い高温の金属製構造体の中心付近で想定される現象の大筋を説明している。重要な現象として酸化によるCrの欠乏の他に、状況により浸炭および金属の蒸発の問題が提起されるところに特色がある。

本報では、浸炭問題は、後報にゆずり、クレビスの幾何学的条件を利用した腐食反応の速度論的解析に重点を置いてある。特に H_2O 、 CO_2 、 CO 、 CH_4 などの成分比の変化が、表面反応において明確な遷移点を示すことが注目される。

4.3 実験結果の定量性の検討

クレビス腐食は、クレビスの幾何学的状態に依存するので、定量的な評価は、形状を単純化した状態にのみ試みられる。本報で扱ったようなヘリウム中のクレビス腐食の問題については、Knight⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾らの研究である。彼らの実験は、方法の節で述べた切片法に依っており、測定精度も十分なものとは言えないので、モデルから得た数式を本研究のデータを用いて再評価して見ることも一つの意義がある。

本報で用いたように反応ガスを微量含む不活性気体雰囲気中の高温隙間腐食では、酸化の速度は、反応ガスのガス拡散により支配されるという見方がある。Knight⁽¹⁾は、この機構をモデル化し、クレビス内のガス拡散が、Nonknudsen拡散である事と、クレビス内の酸化速度もクレビス外の自由表面と同じ放物線則が成立することを仮定し、Appendix Iに示すモデルの計算式を構成した。こうした前提でクレビス内の酸化侵入曲線を簡略化すると次のようになる。

$$G_x/G_0 = (1 - C_1 X^2)^{1/2} \quad (1)$$

ここで G_0 ; 自由表面の酸化増量, $G_0 = K_p^{1/2} \cdot t^{1/2}$

G_x ; クレビス内深さ X での酸化増量

X ; クレビス内深さ

C_1 ; 腐食時間 (t) およびクレビス形状 (Z, W) で決まる定数

Fig. 12 に, $Z = 0.05 \text{ cm}$, $t = 150 \text{ hr}$ で H_2O のみ含むヘリウム中で腐食後の酸化侵入曲線 (実線部分) と式(1)から得られた計算値 (点線部分) を比較している。実験値が厳密な補正を行っていない点を考えると, 両曲線は, ほぼ満足な対応を示している。

4.4 クレビス腐食侵入深さと腐食時間およびクレビスの大きさの相関関係

クレビス内部で CO_2 および H_2O が欠乏する部分の侵入深さ Y を求める事は, この部分で気体成分の構成と表面反応傾向が著しく変化するため重要である。この侵入深さ Y は, Appendix I から腐食時間 t およびクレビス間隙の大きさ Z に対して次の関係を持っている。

$$Y = (8/\pi^2)^{1/4} (DC_0)^{1/2} K_p^{-1/4} [ZW/(Z+W)]^{1/2} t^{1/4} \quad (2)$$

従って Y は t に対して (Z ; 一定)

$$Y = C_2 t^{1/4} \quad (3)$$

$$C_2 = (8/\pi^2)^{1/4} (DC_0)^{1/2} K_p^{-1/4} [ZW/(Z+W)]^{1/2}$$

Z に対して (t ; 一定)

$$Y = C_3 [ZW/(Z+W)]^{1/2} \propto Z^{1/2} \quad (Z \ll W) \quad (4)$$

$$C_3 = (8/\pi^2)^{1/4} (DC_0)^{1/2} K_p^{-1/4} t^{1/4}$$

の関数関係にある。

Fig. 13 は, Z が 0.01 と 0.05 cm の場合の Y の実験値を, $t^{1/4}$ に対しプロットしてある。両者には, 直線関係が成立し(3)式が, 近似的に適合する事を示している。一方 Fig. 14 は, t が 340 hr と 600 hr の場合の Y と $[ZW/(Z+W)]^{1/2}$ の関係の実験結果である。両者にもほぼ直線関係が成立し, 式(4)が適合できることが分かる。したがって本実験の不純ヘリウム中のクレビス腐食による酸化侵入曲線は, Knight による反応ガスのガス拡散支配をモデル化した式で近似できることが裏づけられる。

Fig. 13 および Fig. 14 の依存関係から最小自乗法により得たパラメーターの計算値の平均値は,

$$(8/\pi^2)^{1/4} (DC_0)^{1/2} K_p^{-1/4} = 0.209$$

である。一方, 表2の不純ヘリウム中の CO_2 と H_2O による 900°C での ΣDC_0 は, 約 $1.66 \times 10^{-8} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ となる。この値を用いたクレビス外自由表面の放物線酸化反応速度定数 K_p の計算値は,

$$K_p \approx 1.16 \times 10^{-13} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{sec}^{-1}$$

となり, 外表面での K_p の実測値

$$K_p = 1.26 \times 10^{-13} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{sec}^{-1}$$

とかなり近い値を示す。

5. 総 括

高温腐食におけるクレビス腐食は、一般に余り研究や考察の対象とされていない。本報の結果から、高温ガス炉一次系条件近似ヘリウム環境のような不活性気体中心で、浸炭性成分も含む低酸化ポテンシャル環境では、クレビス内部で容易に反応ガスの濃度と組成の変化を生じ易いため、平坦な自由表面と著しく異った表面反応が起る。現象中心の基礎的考察を行った結果を要約すると次のようになる。

a 実験手法として

- ① 高温ガス炉一次系ヘリウムのように、 O_2 を含まず CO_2 や H_2O に比べて比較的多量の CO 、 H_2 を含む環境では、クレビス腐食試験用の不活性治具材として、耐久性、加工性も良い Mo を用いるのが適当である。
- ② クレビス内酸化侵入曲線は、EPMAによる表面に濃縮した Cr 量の定量分析手段により効率良く測定する事が出来る。

b クレビス腐食挙動

- ① クレビス内部の表面反応は、入口近傍を除き、クレビス深さ方向に3段に大別され、 CO_2 と H_2O の欠乏する到達深さ Y までは、自由表面と同様な表面反応傾向を示す。 Y より深部では、 CO 、 CH_4 を主とした不純物構成の組成となり、皮膜の保護性が低下するために、浸炭、 Ni 等基地の低融点元素の蒸発などの表面現象を生じる。
- ② 高温のクレビス腐食は、反応ガスのガス拡散に支配される模型によく適合し、 Y と腐食時間 t 、クレビス間隙 Z との間には、近似的に次の関係が成立する。

$$Y \propto t^{1/4}, Y \propto Z^{1/2}$$

文 献

- ① C. F. Knights AERE-R 7924 (1976)
- ② J. B. Warburton, R.F. Carney and C. F. Knights : AERE-R 8034 (1976)
- ③ J. B. Warburton, J. E. Antill and K. A. Peakall : AERE-R 7386 (1976)
- ④ 木内他 耐熱材料委員会研究報告 17 (3) 307 (1976)
- ⑤ 木内, 近藤 同上 19 (3) 391 (1978)
- ⑥ 木内, 近藤 同上 20 (1) 49 (1979)
- ⑦ BNES Conf; Effect of Environment on Material Properties in Nuclear Systems. Inst. Civil. Engr. (1972)
- ⑧ D. S. Wood et al; International Conference on Creep and Fatigue in Elevated Temperature Application, 13 (1973~1974)
- ⑨ R. A. Huddle; BNS Conf. Session VII No40 (1974)
- ⑩ D. P. Whittle and G. C. Wood Corrosion Science, 6 397 (1966)

5. 総 括

高温腐食におけるクレビス腐食は、一般に余り研究や考察の対象とされていない。本報の結果から、高温ガス炉一次系条件近似ヘリウム環境のような不活性気体中心で、浸炭性成分も含む低酸化ポテンシャル環境では、クレビス内部で容易に反応ガスの濃度と組成の変化を生じ易いため、平坦な自由表面と著しく異った表面反応が起る。現象中心の基礎的考察を行った結果を要約すると次のようになる。

a 実験手法として

- ① 高温ガス炉一次系ヘリウムのように、 O_2 を含まず CO_2 や H_2O に比べて比較的多量の CO 、 H_2 を含む環境では、クレビス腐食試験用の不活性治具材として、耐久性、加工性も良い Mo を用いるのが適当である。
- ② クレビス内酸化侵入曲線は、EPMAによる表面に濃縮した Cr 量の定量分析手段により効率良く測定する事が出来る。

b クレビス腐食挙動

- ① クレビス内部の表面反応は、入口近傍を除き、クレビス深さ方向に3段に大別され、 CO_2 と H_2O の欠乏する到達深さ Y までは、自由表面と同様な表面反応傾向を示す。 Y より深部では、 CO 、 CH_4 を主とした不純物構成の組成となり、皮膜の保護性が低下するために、浸炭、 Ni 等基地の低融点元素の蒸発などの表面現象を生じる。
- ② 高温のクレビス腐食は、反応ガスのガス拡散に支配される模型によく適合し、 Y と腐食時間 t 、クレビス間隙 Z との間には、近似的に次の関係が成立する。

$$Y \propto t^{1/4}, \quad Y \propto Z^{1/2}$$

文 献

- ① C. F. Knights AERE-R 7924 (1976)
- ② J. B. Warburton, R.F. Carney and C. F. Knights : AERE-R 8034 (1976)
- ③ J. B. Warburton, J. E. Antill and K. A. Peakall : AERE-R 7386 (1976)
- ④ 木内他 耐熱材料委員会研究報告 17 (3) 307 (1976)
- ⑤ 木内, 近藤 同上 19 (3) 391 (1978)
- ⑥ 木内, 近藤 同上 20 (1) 49 (1979)
- ⑦ BNES Conf; Effect of Environment on Material Properties in Nuclear Systems. Inst. Civil. Engr. (1972)
- ⑧ D. S. Wood et al; International Conference on Creep and Fatigue in Elevated Temperature Application, 13 (1973~1974)
- ⑨ R. A. Huddle; BNS Conf. Session VI No40 (1974)
- ⑩ D. P. Whittle and G. C. Wood Corrosion Science, 6 397 (1966)

- ⑪ G. A. Hutchins. Microprobe Symposium, Electro-chemical Society Meeting, Washington D. C. (1964)
- ⑫ 新藤他 耐久材料委員会研究報告 17 (3) 263 (1976)
- ⑬ 木内, 近藤 投稿準備中

Appendix I

$$G_x = K_p^{1/2} \sqrt{t - X^4 (\pi^2/8) [(Z+W)/ZW]^2 (DC_0)^{-2} K_p}^{1/2}$$

G_x : クレビス内距離 X における酸化増量

X : クレビス入口からの深さ

W : クレビス開口横巾, Z : クレビス間隙の大きさ

D : ガス拡散係数 C_0 : クレビス入口表面の反応ガス濃度

K_p : 自由表面における放物線酸化速度則定数

t : 腐食時間

Table 1 Chemical composition of the specimen materials.

	Mn	Al	Co	P	N	(wt%)			
HASTELLOY X	0.55	0.16	0.67	0.012	0.027				
HASTELLOY XR	0.88	0.03	0.04	0.005	0.006				
C	Si	Ti	S	Cr	Mo	W	Fe	B	Ni
0.07	0.31	0.01	0.005	21.51	8.71	0.50	18.06	0.001	Bal.

Heat Treatment 1180°C x 1hr GRAIN SIZE ASTM No 3.5

Table 2 Pretreatment and experimental conditions.

EXPERIMENTAL CONDITIONSPREPARATIONDIAMOND POLISHING — DEGREASING
— VACUUM DRYINGENVIRONMENT

- MIX.B(He) HTR-Helium

TYPE B He-Base mixture composition (μatm)

H ₂	H ₂ O	CO	CO ₂	CH ₄
200-210	0.8-1.2	100-110	2-3	5-6

TEMPERATURE, TIME

900°C, 600hr

POST TEST EXAMINATIONMETALLOGRAPHY ---- OM, SEM
TRANSPORT PHENOMENA ---- EPMA, SIMS
SURFACE ANALYSIS ---- ESCA, SAM

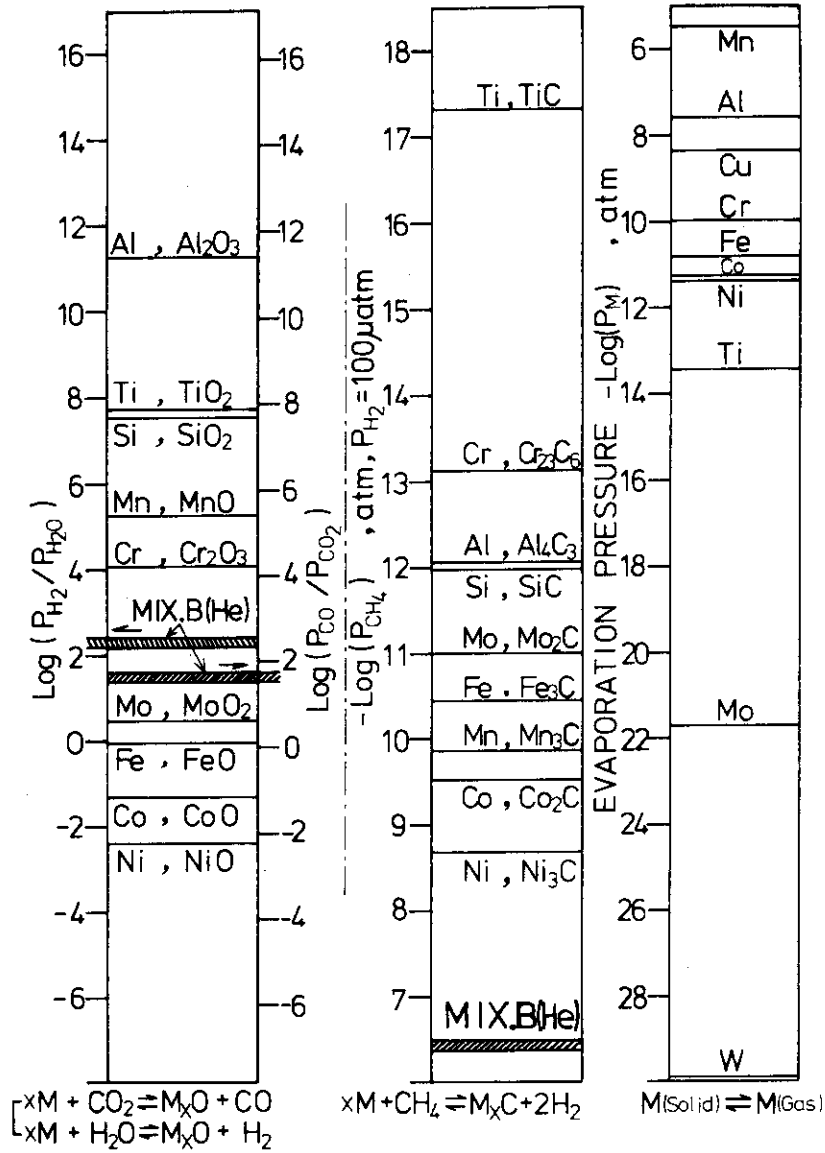


Fig.1 Chemical equilibria of oxide,carbide formations involved in the test environment-material system at 900°C.

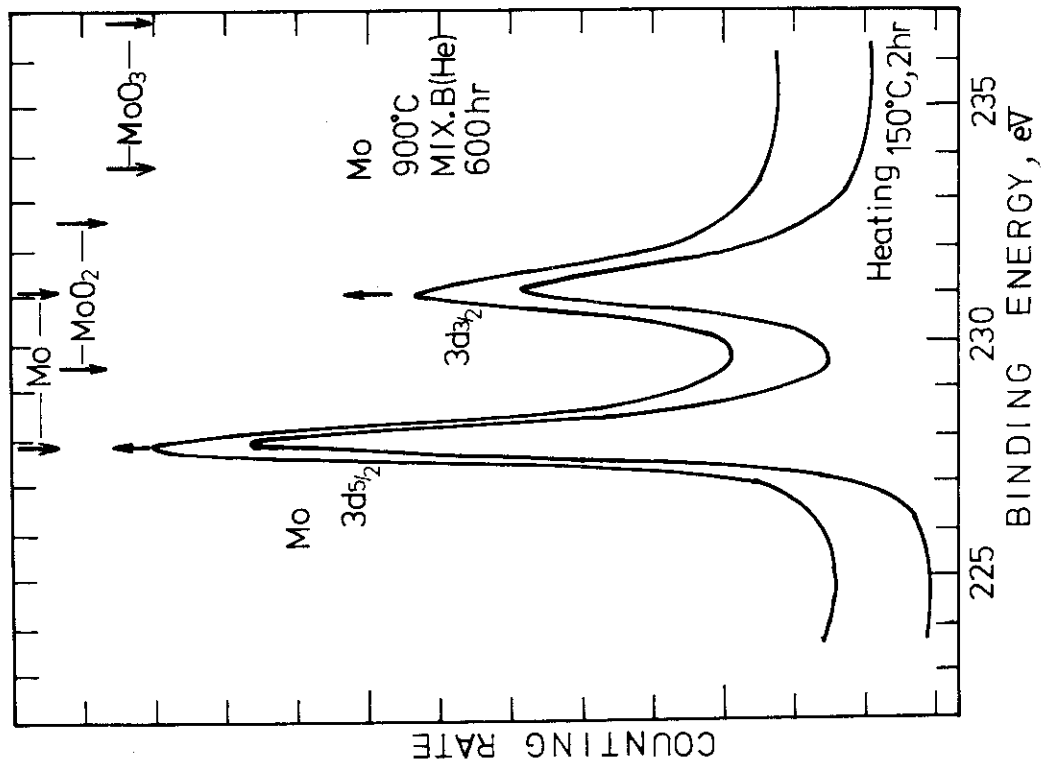
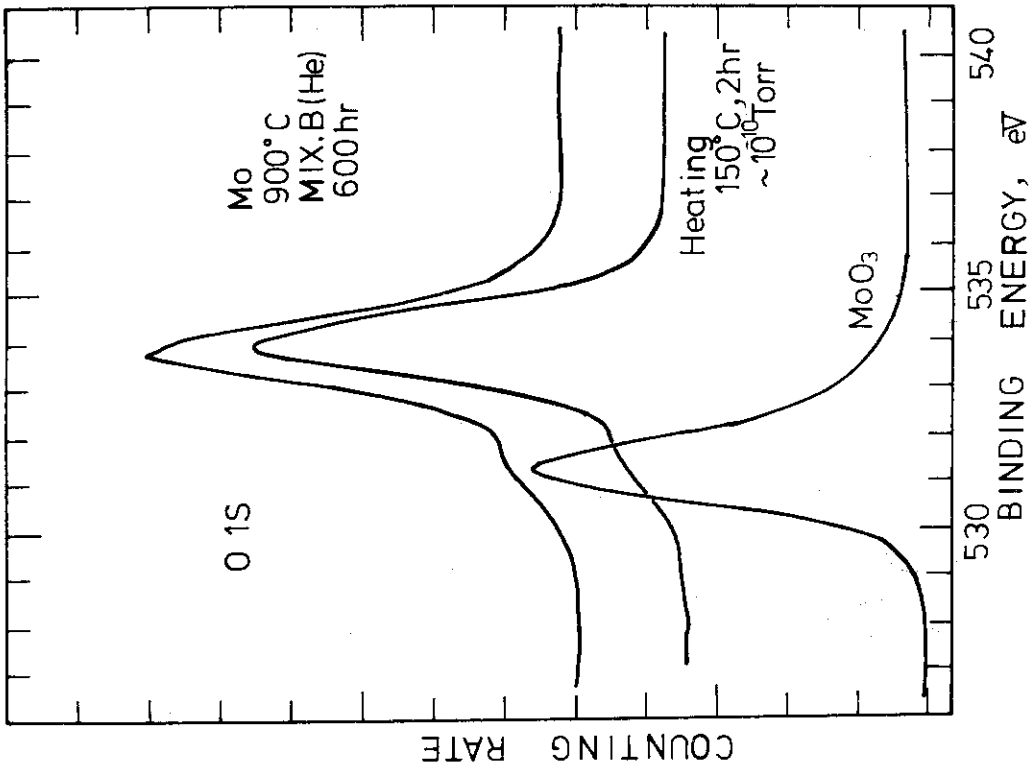


Fig. 2 ESCA spectra of Mo 3d 3/2,5/2 photoelectron obtained at the Mo surface after exposure to impure helium.

Fig. 3 ESCA spectra of O 1s photoelectron obtained at the Mo surface after exposure to impure helium.

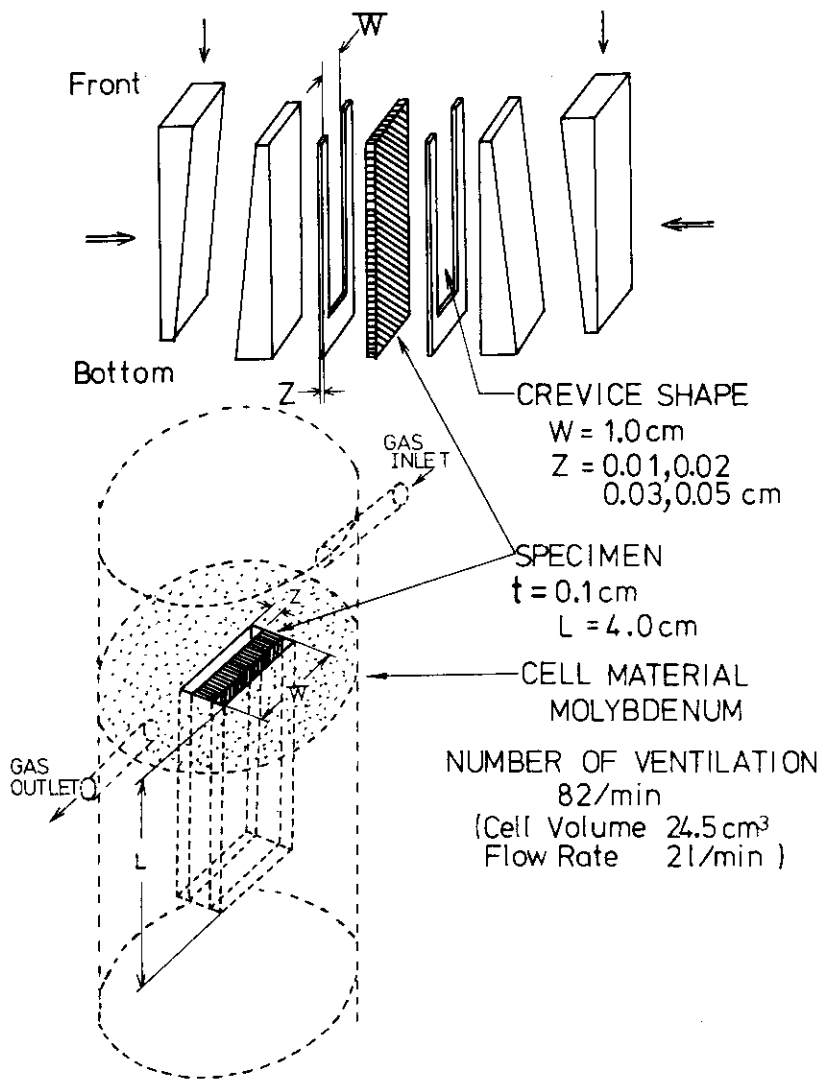


Fig.4 Construction of the crevice test cells.

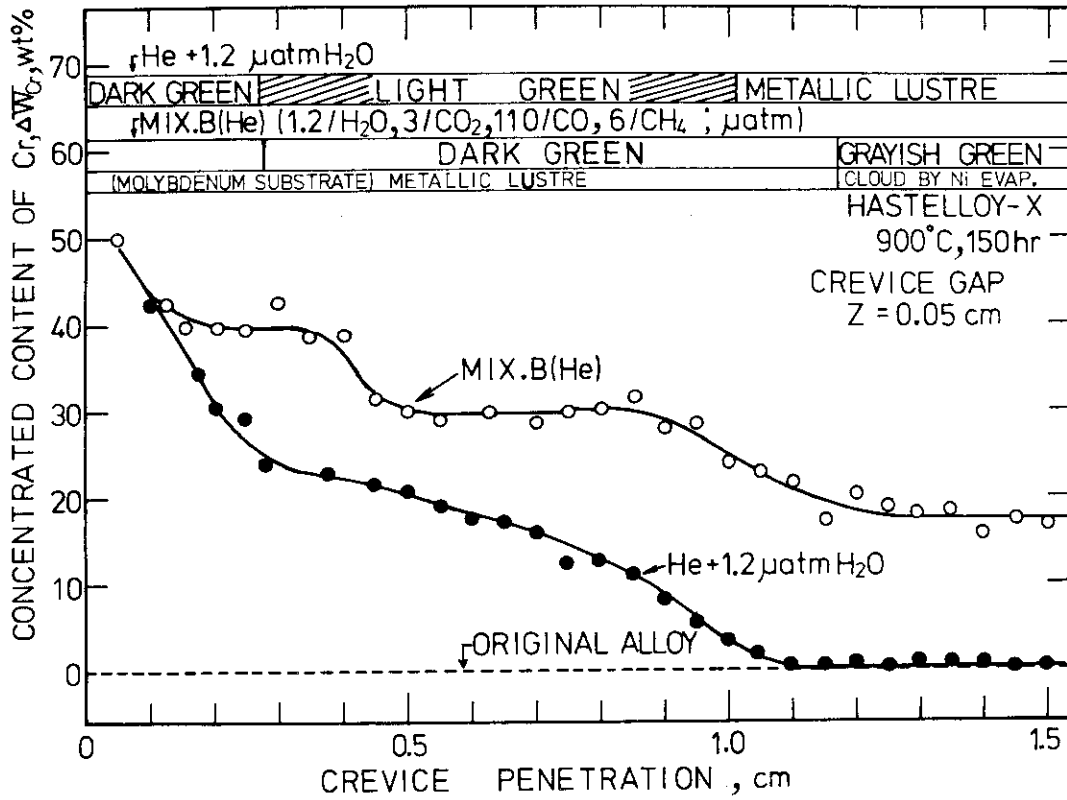


Fig. 5 Typical penetration curves of Cr oxide formation in the crevice after exposure to two different environments.

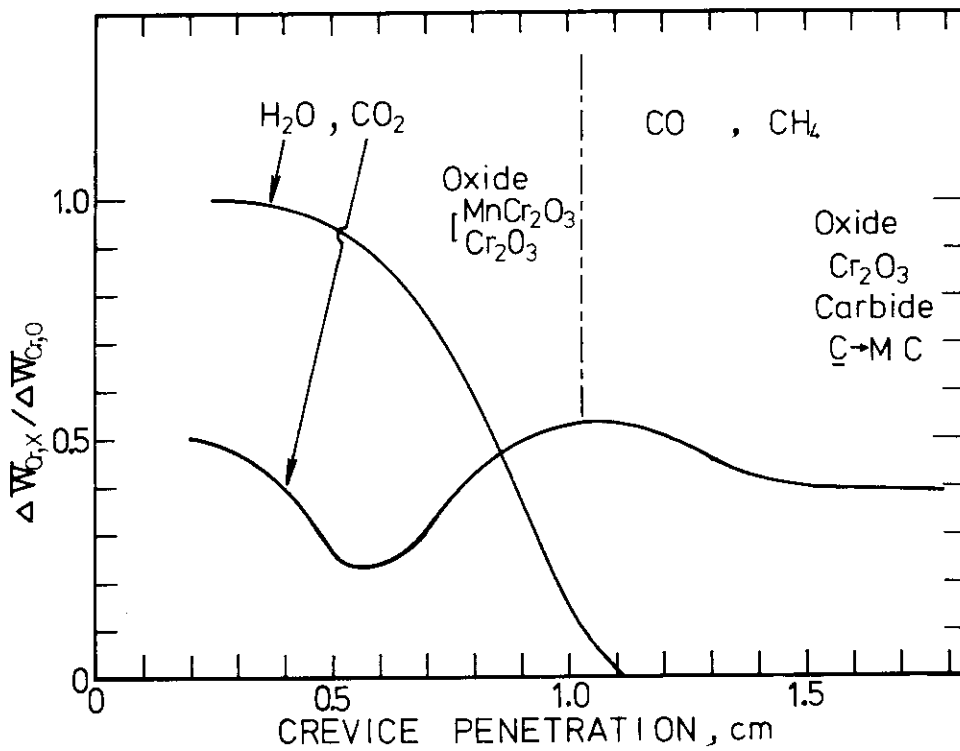


Fig. 6 Participation of reactive gases estimated from the penetration curves obtained with crevice corrosion tests.

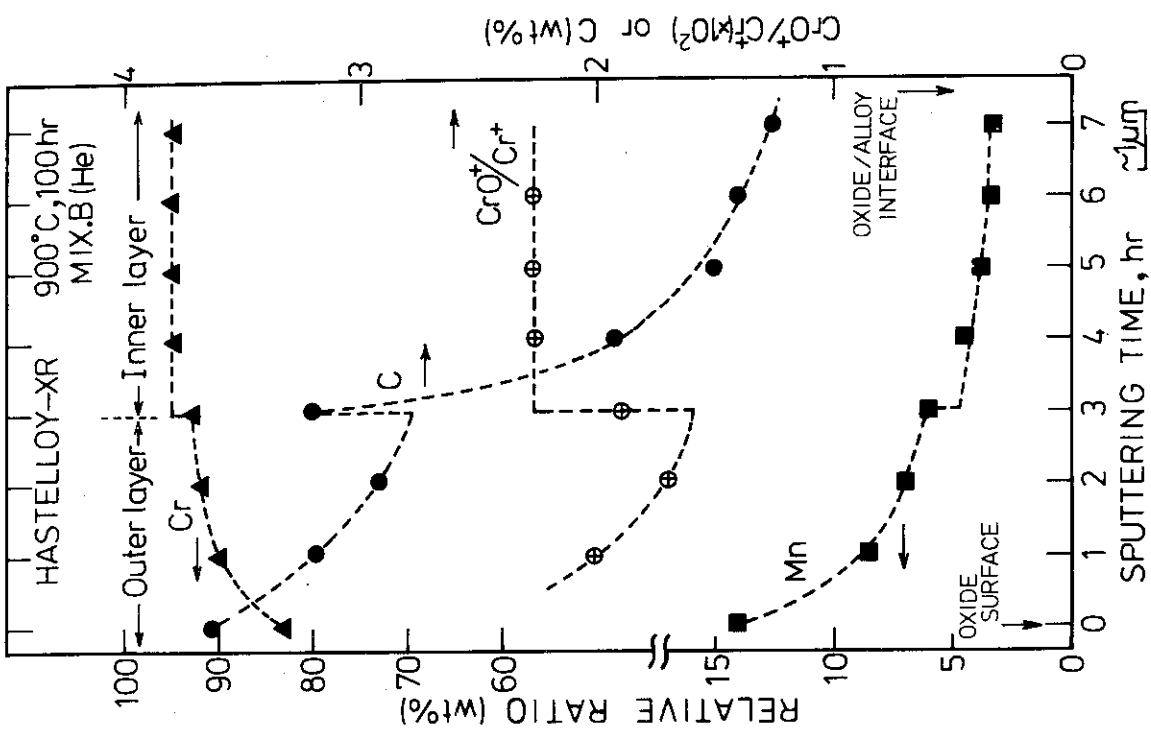


Fig. 8 Results of depth-profiling of the oxide scales at the outer free surface exposure to impure helium.

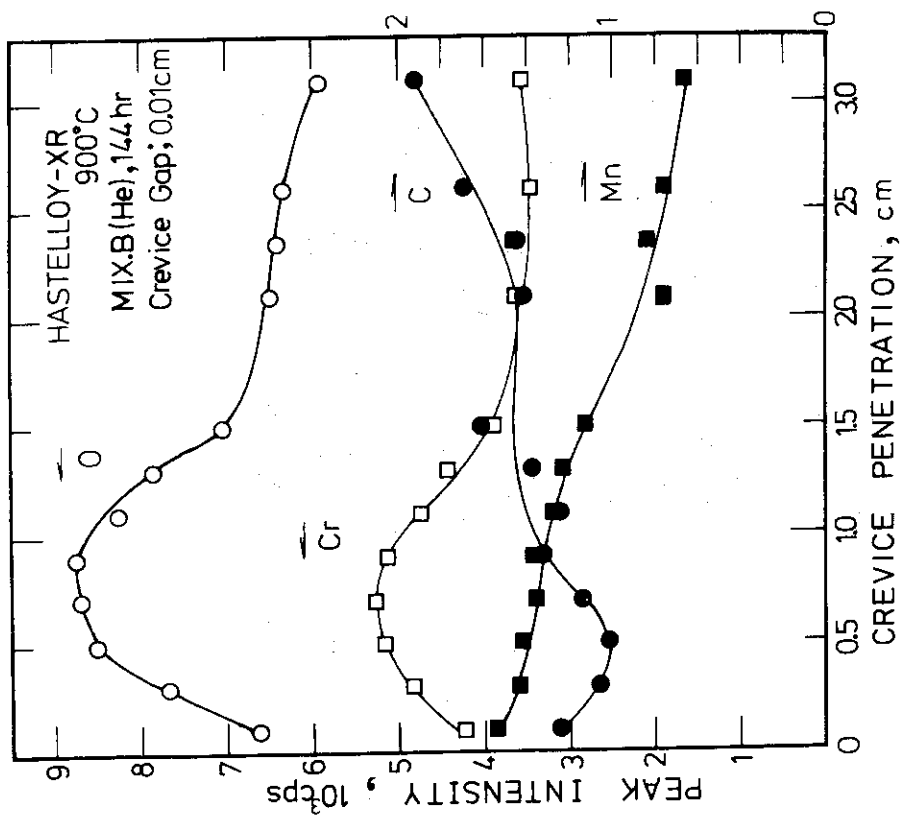


Fig. 7 Results of ESCA analysis on the internal surfaces of the crevice after exposure.

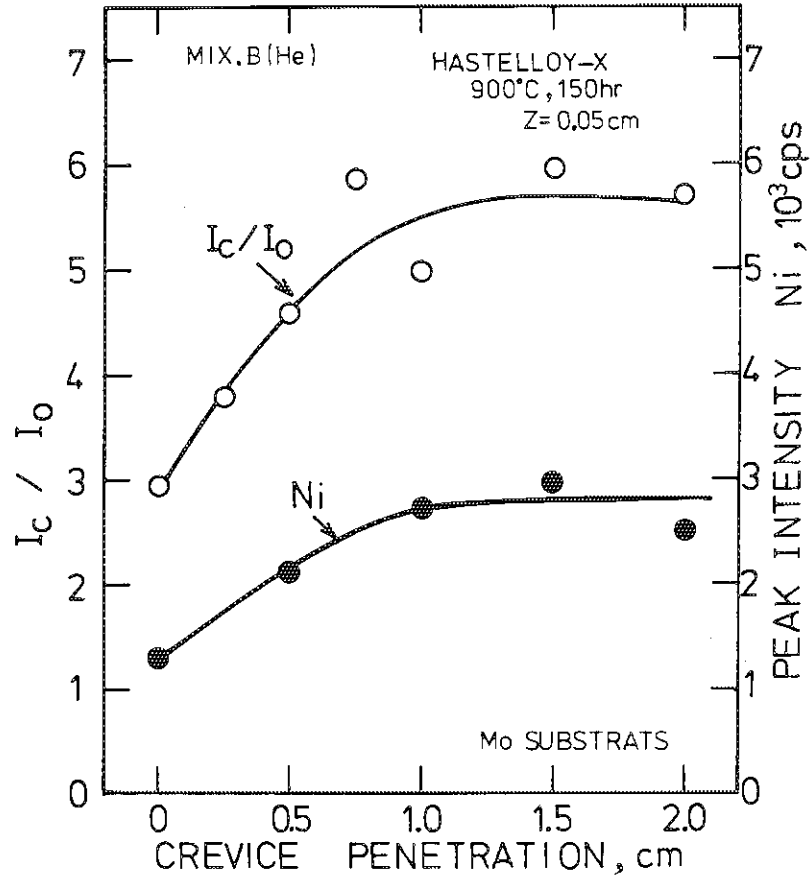


Fig.9 Results of ESCA analysis of the elements on crevice cell surface deposited through evaporation from the specimens.

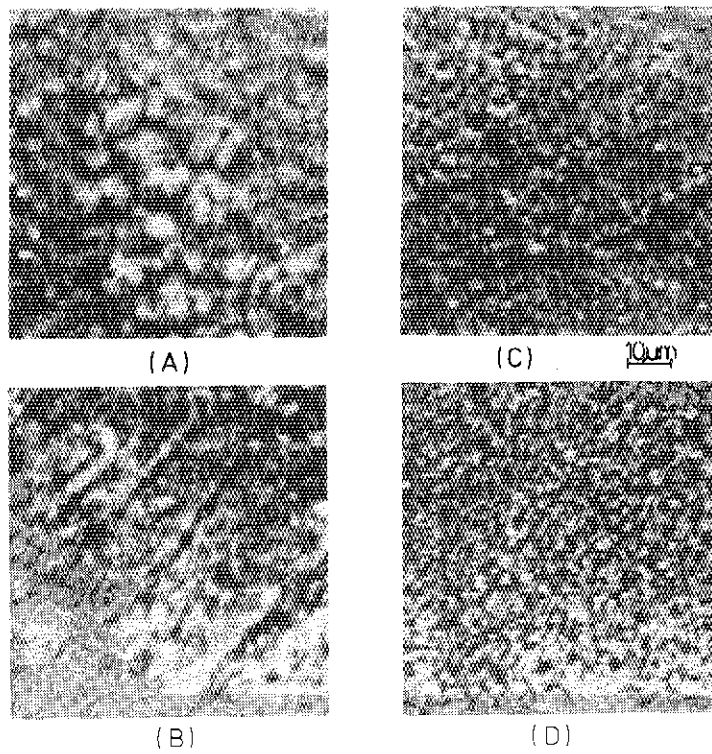


Fig.10 Surface topography of the specimens after crevice corrosion tests. Measuring points; a)0.02 b)0.25 c)0.75 d)1.50 cm from crevice edge (See marks in Fig 11)

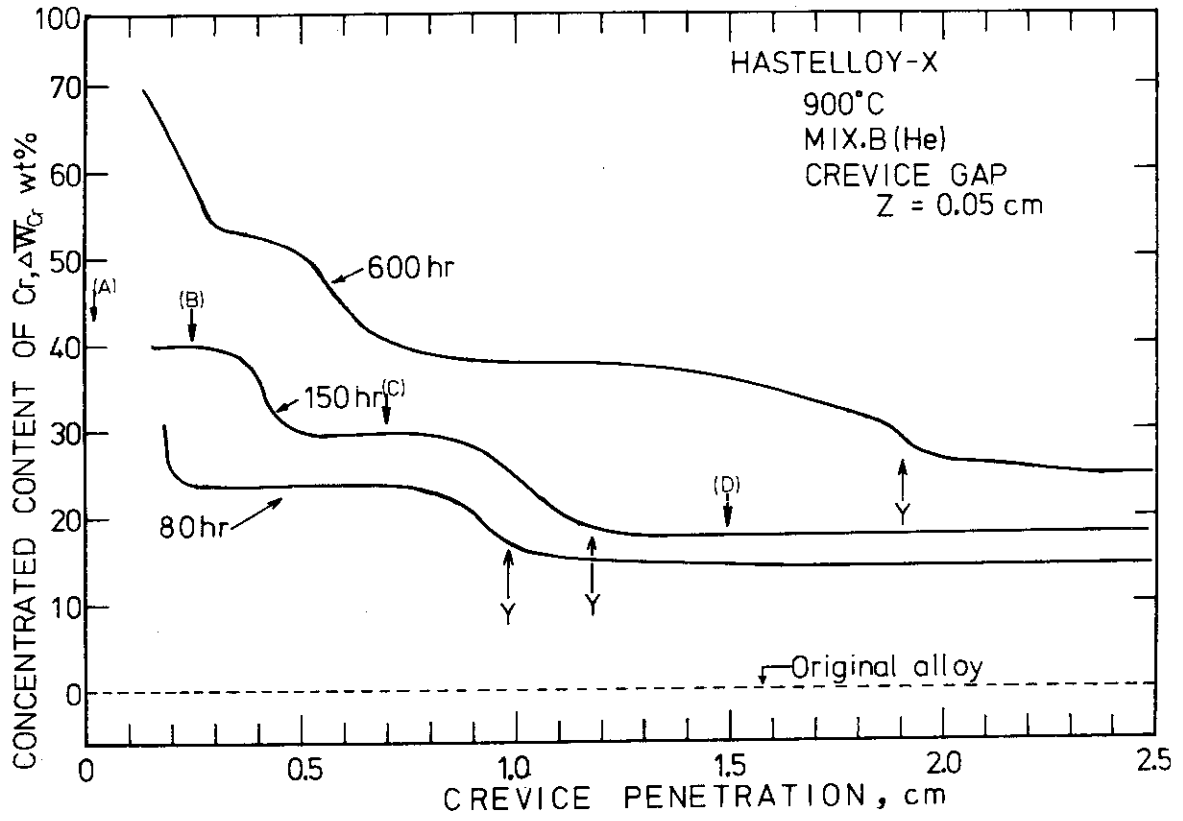


Fig.11 Penetration curves of Cr-oxide formations as function of exposure time.

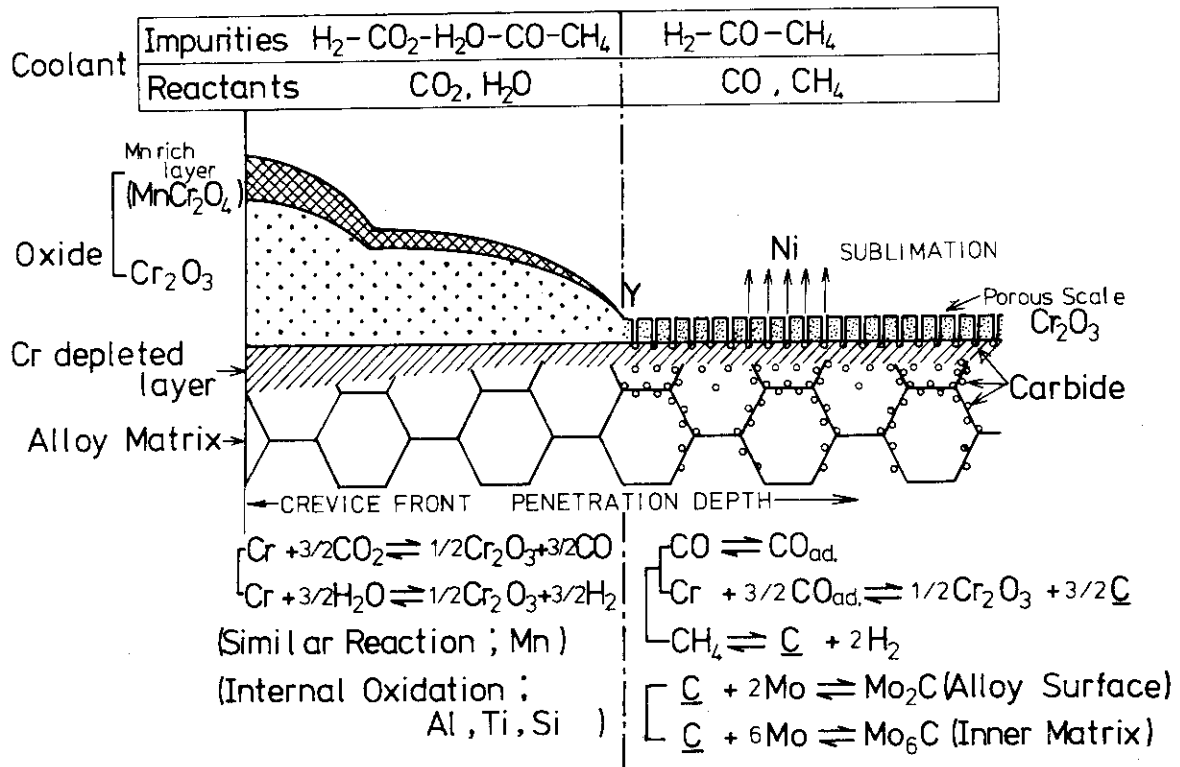


Fig.12 A schematic model of surface phenomena within the crevice.

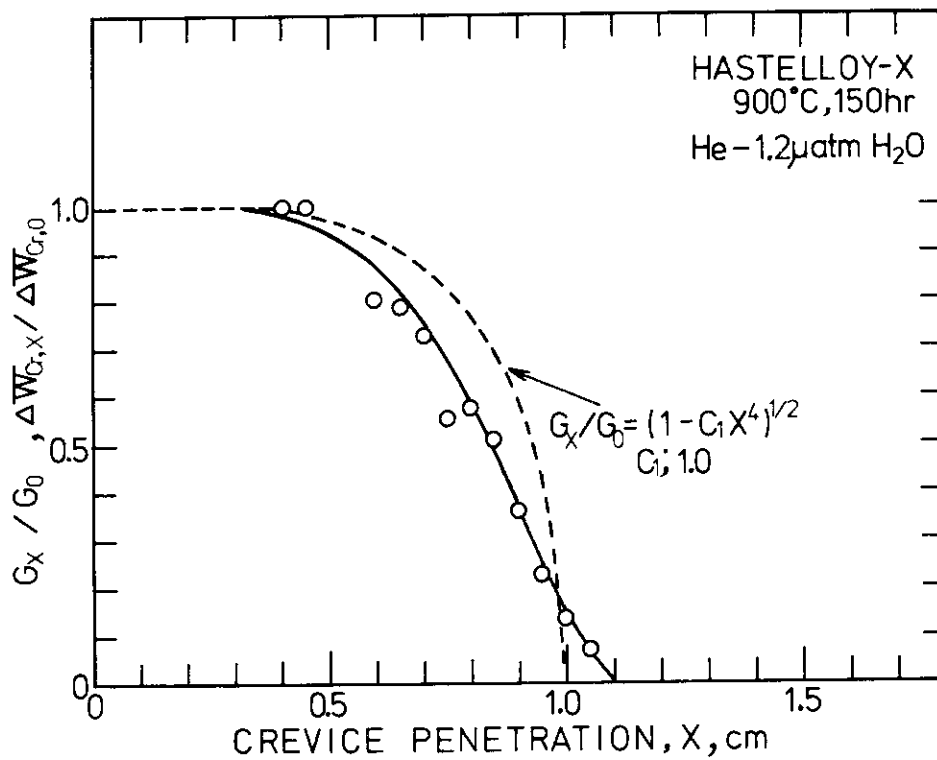


Fig.13 Comparison of the penetration curves obtained experimentally theoretically.

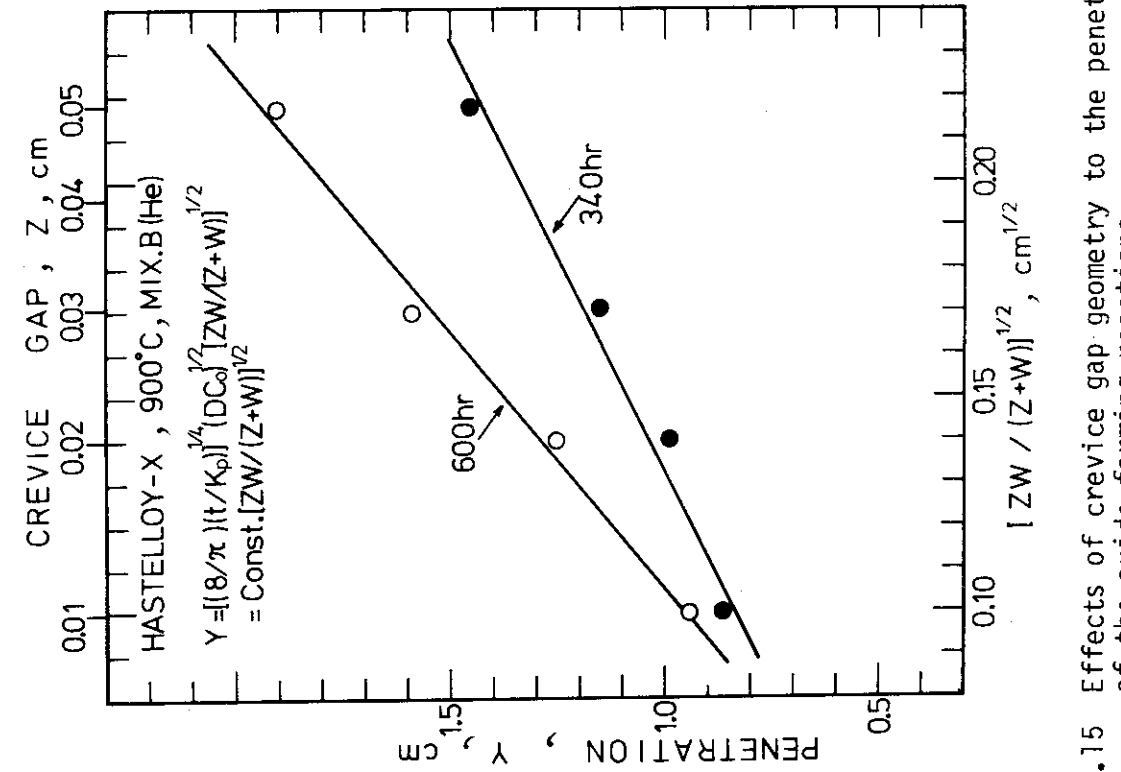


Fig.15 Effects of crevice gap geometry to the penetration of the oxide forming reactions.

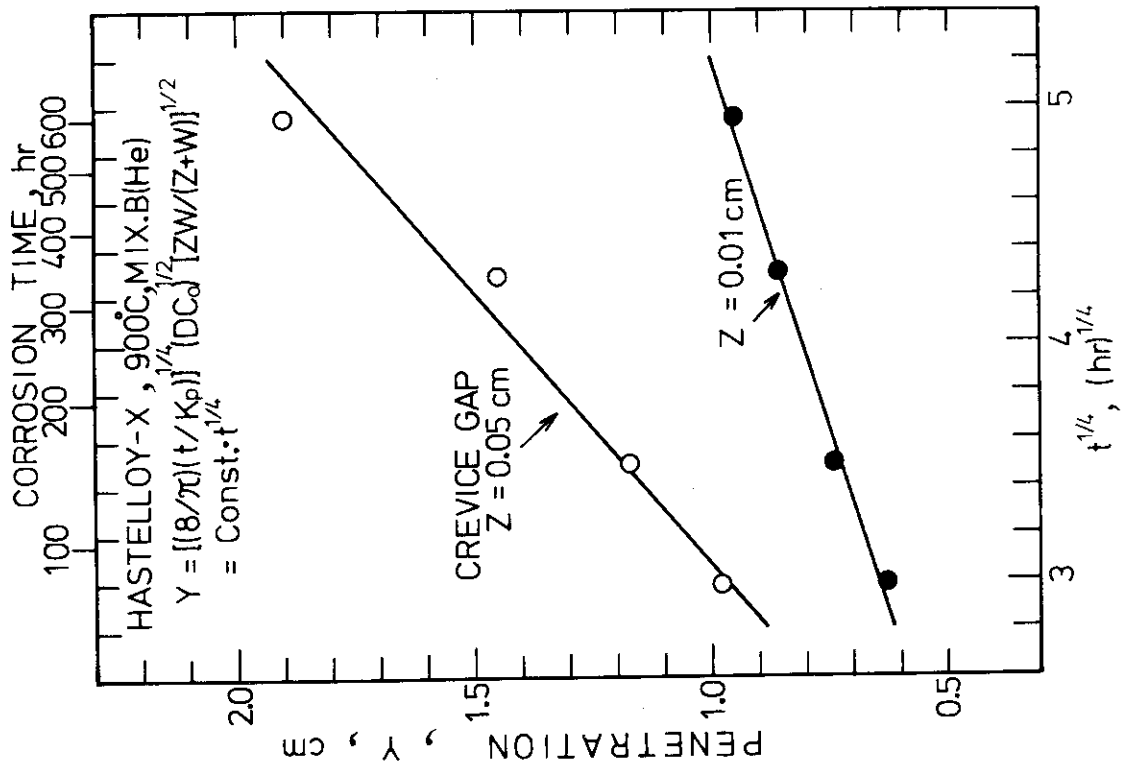


Fig.14 Time dependence of the penetration depth in terms of Cr-oxide formation.