

JAERI-M
91-136

Ni-Cr-W系超耐熱合金の
HTGRヘリウム中における腐食挙動に
及ぼす微量添加元素の影響

1991年9月

辻 宏和・鈴木 富男・塚田 隆・中島 甫

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 Division, Department
of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun,
Ibaraki-ken 319-11, Japan.

© Japan Atomic Energy Research Institute, 1991

編集兼発行 日本原子力研究所
印刷 日立高速印刷株式会社

Ni-Cr-W 系超耐熱合金のHTGRヘリウム中における
腐食挙動に及ぼす微量添加元素の影響

日本原子力研究所東海研究所燃料・材料工学部
辻 宏和・鈴木 富男・塚田 隆・中島 甫

(1991年7月30日受理)

将来の原子炉出口冷却材温度1000℃級の高温ガス炉の開発に備えて、その高温構造用部材としてNi-Cr-W系の新合金の開発に取り組んできた。その第1段階においては、基本となるNi-Cr-W組成比の最適値がNi-18~19mass%Cr-20~22mass%Wであることを見出した。この最適なNi-Cr-W組成比を有する合金の、高温ガス炉の1次冷却材を模擬したヘリウムガス(HTGRヘリウム)中における腐食挙動に及ぼすMn, Si, B, Y及びTiの添加効果を系統的に調べるために、8種類のNi-18~19mass%Cr-20~22mass%W合金を供試材料として、熱サイクル腐食試験(加熱時間が100時間に達するとともに室温と試験温度の間の熱サイクルを与える試験)を行った。試験温度は、950及び1000℃の2水準、累積加熱時間は1000時間とした。得られた結論は以下のとおりである。

- (1) 本研究の対象とした8合金はいずれも、HTGRヘリウム中における全面腐食に対しでは、ハステロイXRと同等以上の優れた防護性を有していた。また、表面酸化皮膜の密着性及び粒界侵食の感受性についても、ハステロイXRと同等であり、従来のNi-Cr-W系合金より優れていた。
- (2) Mn及びSiの添加の有効性を確認することはできなかった。むしろ、Mn及びSiを添加した合金のHTGRヘリウム中における耐食性が劣っていた。
- (3) B及びYの添加は、HTGRヘリウム中における耐食性の向上に有効であった。
- (4) Tiの添加は、HTGRヘリウム中における耐食性にとっては有害であった。但し、0.08mass%程度のTi添加は、HTGRヘリウム中における耐食性を害するものではなかった。
- (5) 従来のNi-Cr-W系合金よりも、HTGRヘリウム中の耐食性が十分に改善されたNi-Cr-W系合金の化学組成を見つけることができた。

Effect of Minor Elements on Corrosion Behavior
of Ni-Cr-W Superalloys in HTGR Helium

Hirokazu TSUJI, Tomio SUZUKI
Takashi TSUKADA and Hajime NAKAJIMA

Department of Fuels and Materials Research
Tokai Research Establishment
Japan Atomic Energy Research Institute
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received July 30, 1991)

Research and development have been carried out on the new Ni-Cr-W superalloys as a component material for HTGRs with coolant outlet temperatures of around 1000°C. The basic composition, Ni-18 to 19 mass% Cr-20 to 22 mass% W, of the experimental alloys was specified in the first step. In order to examine the effect of addition of Mn, Si, B, Y and Ti on corrosion behavior in simulated HTGR helium, corrosion tests were carried out on eight heats of Ni-18 to 19 mass% Cr-20 to 22 mass% W alloys at 950 and 1000°C. Thermal cycles were given at intervals of 100h between room temperature and the each test temperature. The cumulative period of exposure to simulated HTGR helium at the each test temperature was 1000h. Based on the results obtained the following conclusions are drawn:

- (1) All the Ni-Cr-W alloys tested showed better resistance to general corrosion than Hastelloy XR, and also indicated better stability of the surface oxide film and less susceptibility to intergranular oxidation than the conventional Ni-Cr-W alloys.
- (2) The addition of Mn and Si showed no advantage. The alloys containing Mn and Si rather showed inferior corrosion resistance in simulated HTGR helium.
- (3) The addition of B and Y was effective to improve corrosion resistance in simulated HTGR helium.

- (4) Although the addition of Ti was harmful to corrosion resistance in simulated HTGR helium, around 0.08 mass% addition of Ti did not reduce corrosion resistance in the environment.
- (5) A new Ni-Cr-W superalloy, which shows extremely superior corrosion resistance to conventional Ni-Cr-W superalloys in simulated HTGR helium, has been developed.

Keywords: Superalloy, Ni-Cr-W Alloy, Alloy Modification, HTGR, VHTR, Corrosion, Oxidation, Carburization, Decarburization, Helium Coolant

目 次

1. 緒 言	1
2. 実験方法	2
2.1 供試材料	2
2.2 試験片及び試験装置	2
2.3 試験条件	3
2.4 試験手順	3
3. 実験結果及び考察	4
3.1 腐食表面状態	4
3.2 質量変化及び脱浸炭挙動	5
3.3 酸化皮膜及び断面組織	6
3.4 添加元素の効果	7
3.5 重回帰分析	9
3.6 従来のNi-Cr-W系合金との比較	11
4. 結 言	12
謝 辞	13
参考文献	13
付 録	42

Contents

1. Introduction	1
2. Experimental Methods	2
2.1 Materials	2
2.2 Specimen and Experimental Apparatus	2
2.3 Test Conditions	3
2.4 Experimental Procedure	3
3. Results and Discussion	4
3.1 Corroded Surface	4
3.2 Mass Change and Carbon Transfer	5
3.3 Surface Oxide Film and Microstructure	6
3.4 Effect of Minor Elements	7
3.5 Multiple Regression Analysis	9
3.6 Comparison of Corrosion Resistance among Tested and Conventional Ni-Cr-W Alloys	11
4. Conclusions	12
Acknowledgment	13
References	13
Appendix	42

1. 緒 言

我が国の高温ガス炉 (High-Temperature Gas-Cooled Reactor, HTGR) 開発においては、原子炉出口冷却材温度950℃の高温工学試験研究炉 (High-Temperature Engineering Test Reactor, HTTR) を最初に建設することが予定され、既に日本原子力研究所大洗研究所においてその建設が開始されている^(1,2)。このHTTRの高温構造用部材としては、ハステロイXの原子炉用改良合金であるハステロイXR⁽³⁾を使用することが予定されており^(1,2,4,5)、現在までにこの合金の総合確性試験が日本原子力研究所、材料応用工学研究室を中心として実施されてきた^(1,2,5)。

核熱エネルギーの有効利用という観点からは、原子炉出口冷却材温度がより高温であるほどカスケード的な利用範囲が広がることになるが、950℃を上回る超高温部でこの合金を使用することは、この合金の特性から好ましくないという結論が、上記の総合確性試験の比較的初期の段階で得られた⁽⁶⁾。

そのため、日本原子力研究所では将来の原子炉出口冷却材温度1000℃級のHTGRの開発に備えてハステロイXRとは別の新合金の開発にも取り組んできた^(1,2,5,7)。この新合金の開発に当たって、昭和48年度から昭和55年度まで実施された通商産業省工業技術院の大型プロジェクト「高温還元ガス利用による直接製鉄技術の研究開発」で得られた結果⁽⁸⁾から、基本的にはNi-Cr-W系の合金を採用することとし、高温での耐久性関連の諸特性の均衡がとれた合金を目指して、一連の試験研究を行ってきた⁽⁷⁾。その第1段階においては、基本となるNi-Cr-W組成比の最適値がNi-18~19mass%Cr-20~22mass%Wであることを見出した⁽⁷⁾。第2段階では、この最適なNi-Cr-W組成比の合金に対する微量添加元素の効果を調べている。本報は、Ni-18~19mass%Cr-20~22mass%W合金の高温ガス炉1次冷却材模擬ヘリウムガス（以下、HTGRヘリウムと呼ぶ。）中における腐食挙動に及ぼすMn, Si, B, Y及びTiの添加効果を調べた結果をまとめたものである。

2. 実験方法

2.1 供試材料

供試材料は、8種類のNi-18~19mass%Cr-20~22mass%W合金（合金X, Y, Z, X-II, Y-II, Z-II, YZ及びZ-III）と比較のための2種類の Hastelloy XR (Heat 1 及び Heat 2) であり、その化学組成をTable 1に示す。8種類のNi-18~19mass%Cr-20~22mass%W合金は、Mn, Si, B, Y及びTiの添加効果を調べるために準備した合金であり、いずれも直径15mmの熱間鍛造後熱間圧延仕上げ丸棒の溶体化処理材から試験片を採取した。ここで、Mn及びSiは、適量添加することによって、Ni-Cr-W系合金のHTGRヘリウム中における耐食性が改善されるということが報告されている^(3,9)元素であり、B及びYも耐食性の向上に有益であるとの報告がある⁽⁷⁾のに対して、Tiは、HTGRヘリウム中における耐食性にとって有害であると考えられる^(10,11)が、合金の製造性及び高温強度の観点からは、添加しておくのが望ましい元素である^(12,13)。

Hastelloy XRは、HTGRヘリウム中における腐食特性がよく知られている^(1,2)ことから、比較用に試験に供したものであり、ここで用いた2種類のHastelloy XRは、基本的にはほぼ等価な腐食挙動を示す材料であると考えてよい。なお、Ni-Cr-W系の新合金の開発において、HTGRヘリウム中の耐食性がHastelloy XRと同等以上であることが目標の1つに挙げられている⁽⁷⁾。

2.2 試験片及び試験装置

用いた試験片は、10mm×5mm×2mmの平板であり、最終1200番の湿式エメリー紙による研磨で表面を仕上げた。

用いた試験装置は、ヘリウムガス中熱サイクル型腐食試験装置⁽¹⁴⁾である。この装置は1つの石英製反応容器内で4個の試験片を同時に加熱できるとともに、加熱中に試験片から遊離する腐食生成物を個別に回収できる構造となっている。また、加熱用電気炉の上下移動によって試験温度の急速変化を得ることができる。Photo. 1 及び Fig. 1 に、

装置の外観写真と反応容器の構造図をそれぞれ示す。

2.3 試験条件

試験雰囲気は高温ガス炉の1次冷却材を模擬した不純ヘリウムガス中であり、ヘリウムガス中の不純物組成は、これまでの高温ガス炉開発の経験をもとにして、Table 2に示す値に制御しながら、循環式ループで供給した。ここで用いた不純ヘリウムガスは、一般に便宜のため原研B型ヘリウムガスと呼ばれている標準仕様のものである。ヘリウムガス供給流量は、不純物の反応による消耗が試料表面において局所的な不純物組成の割合の変化を生じないように配慮し、試験片表面1 cm²当たり約160ml/minとした。試験圧力はほぼ大気圧である。ヘリウムガス中の不純物の分析には、H₂Oに対しては静電容量型センサー使用の露点計(SHAW HYGROMETER)を、その他に対してはHIDガスクロマトグラフ(柳本G-1800-H)を用いた。

試験温度は950及び1000℃での2水準であり、実機における起動・停止の熱サイクルを加速的に模擬するために、加熱時間100時間ごとに試験温度と室温の間の熱サイクルを与えて、累積加熱時間を1000時間とした。熱サイクル温度曲線の一例をFig. 2に示す。

上に述べたように、ここで用いた試験装置では、1つの反応容器内で4個の試験片を同時に加熱できることから、準備した8種類のNi-18~19mass%Cr-20~22mass%W合金と比較用のハステロイXRを以下の3シリーズに分けて腐食試験を行った。

第1シリーズ：合金X, Y, Z及びハステロイXR (Heat 1)

第2シリーズ：合金X-II, Y-II, Z-II及びハステロイXR (Heat 1)

第3シリーズ：合金YZ, Z-III及びハステロイXR (Heat 2)

なお、第2及び第3シリーズの腐食試験は950及び1000℃で行ったが、第1シリーズの腐食試験は1000℃のみで行った。

2.4 試験手順

表面仕上げ研磨後の試験片を、高純度アセトン中で超音波洗浄、真空乾燥、秤量の後、反応容器内に装入した。反応容器を真空掃引($\sim 10^{-2}$ Pa)の後、試験用ヘリウムガスを連続供給し、反応容器の出入口における水分濃度が同一になった後に加熱を開始した。

腐食試験終了後、試験片の表面状態の観察と質量測定を行った。その後、試験片をマイクロカッターで二片に切断した。その一片は、光学顕微鏡による断面金属組織観察に用い、他の一片は走査型電子顕微鏡による表面マイクロ観察と含有炭素量の分析に用いた。含有炭素量の分析には、酸素気流中燃焼・赤外線吸収分析法による金属中炭素分析装置(堀場製作所EMIA-1110)を用いた。

3. 実験結果及び考察

3.1 腐食表面状態

Photo. 2 ~ Photo. 6に、熱サイクル加熱後の状態の試験片表面とその後さらに高純度アセトン中で超音波洗浄を施した後の試験片表面の写真を対比して、試験シリーズ別に示す。合金X, Y, Z, X-II, Y-II, Z-II, YZ及びZ-IIIのいずれも加熱試験中には酸化皮膜の剥離は生じなかったが、合金X(Mn, Si, B, Ti添加, Y無添加)では、最外層の酸化物は、密着性が劣り、試験終了後の試験片回収時に遊離した。Photo. 2 ~ Photo. 6から分かるように、超音波洗浄によって、最外層の酸化物は遊離するものの、いずれの合金においても合金素地から酸化皮膜が剥離するということはない。これは、これまでに報告されている^(15,16)Ni-Cr-W系合金のHTGRヘリウム中における腐食挙動とは異なっており、本研究の対象とした8合金はいずれも従来のNi-Cr-W系合金よりも酸化皮膜の密着性が優れていたといえる。

超音波洗浄によって遊離した酸化物の質量測定結果をTable 3に示す。ここで、合金X(Mn, Si, B, Ti添加, Y無添加)については、上に述べたように、試験終了後の試験片回収時に相当量の酸化物が遊離し、その遊離した酸化物の回収に失敗したため、測定値は無いが、全試験を通じて最も多い遊離量であったと考えてよい。Table 3から分かるように、測定値を得た合金の中では、合金X-II(Mn, Si, B, Y, Ti添加)の遊離酸化物量が最も多く、合金Z-II(B, Y添加, Mn, Si, Ti無添加)のそれが最も少ない。

走査型電子顕微鏡による表面マイクロ観察の結果、Mnを添加した合金X, X-IIと不純物としてのMn含有量がやや多かった合金Yでは、1000℃での加熱後の試験片表面には、Photo. 7にその例を示すように、微細なウィスカー状酸化物が生成していた。合金Xで、

腐食試験終了後、試験片の表面状態の観察と質量測定を行った。その後、試験片をマイクロカッターで二片に切断した。その一片は、光学顕微鏡による断面金属組織観察に用い、他の一片は走査型電子顕微鏡による表面マイクロ観察と含有炭素量の分析に用いた。含有炭素量の分析には、酸素気流中燃焼・赤外線吸収分析法による金属中炭素分析装置(堀場製作所EMIA-1110)を用いた。

3. 実験結果及び考察

3.1 腐食表面状態

Photo. 2 ~ Photo. 6に、熱サイクル加熱後の状態の試験片表面とその後さらに高純度アセトン中で超音波洗浄を施した後の試験片表面の写真を対比して、試験シリーズ別に示す。合金X, Y, Z, X-II, Y-II, Z-II, YZ及びZ-IIIのいずれも加熱試験中には酸化皮膜の剥離は生じなかったが、合金X(Mn, Si, B, Ti添加, Y無添加)では、最外層の酸化物は、密着性が劣り、試験終了後の試験片回収時に遊離した。Photo. 2 ~ Photo. 6から分かるように、超音波洗浄によって、最外層の酸化物は遊離するものの、いずれの合金においても合金素地から酸化皮膜が剥離するということはない。これは、これまでに報告されている^(15,16)Ni-Cr-W系合金のHTGRヘリウム中における腐食挙動とは異なっており、本研究の対象とした8合金はいずれも従来のNi-Cr-W系合金よりも酸化皮膜の密着性が優れていたといえる。

超音波洗浄によって遊離した酸化物の質量測定結果をTable 3に示す。ここで、合金X(Mn, Si, B, Ti添加, Y無添加)については、上に述べたように、試験終了後の試験片回収時に相当量の酸化物が遊離し、その遊離した酸化物の回収に失敗したため、測定値は無いが、全試験を通じて最も多い遊離量であったと考えてよい。Table 3から分かるように、測定値を得た合金の中では、合金X-II(Mn, Si, B, Y, Ti添加)の遊離酸化物量が最も多く、合金Z-II(B, Y添加, Mn, Si, Ti無添加)のそれが最も少ない。

走査型電子顕微鏡による表面マイクロ観察の結果、Mnを添加した合金X, X-IIと不純物としてのMn含有量がやや多かった合金Yでは、1000℃での加熱後の試験片表面には、Photo. 7にその例を示すように、微細なウィスカー状酸化物が生成していた。合金Xで、

試験終了後の試験片回収時に遊離した最外層の酸化物は、この微細なウイスカ一状酸化物である。

遊離酸化物の生成という観点から本研究の対象とした8合金を比較すると、合金X (Mn, Si, B, Ti添加, Y無添加)及び合金X-II (Mn, Si, B, Y, Ti添加)が劣り、合金Z-II (B, Y添加, Mn, Si, Ti無添加)が最も優れていたといえる。

3.2 質量変化及び脱浸炭挙動

Fig. 3 ~ Fig. 5に、熱サイクル加熱後の質量変化(遊離酸化物の質量を含む。)を試験シリーズ別に示す。Fig. 6 ~ Fig. 8に、同じ試験で得られた炭素分析結果を示す。また、質量変化と炭素分析結果から、酸化による質量変化(以下、酸化増量と呼ぶ。)を求めた結果をFig. 9 ~ Fig. 11に示す。Fig. 3 ~ Fig. 5及びFig. 9 ~ Fig. 11のデータを、同一シリーズにおける Hastelloy X R の測定値に対する比を採用することによって正規化した結果をFig. 12 ~ Fig. 15に示す。

合金X, Y, Z, X-II, Y-II, Z-II, YZ及びZ-IIIのいずれも Hastelloy X R よりも酸化増量は少なく、全面腐食に対しては優れた防護性を有している。8種類の合金の中では、合金X (Mn, Si, B, Ti添加, Y無添加)及び合金X-II (Mn, Si, B, Y, Ti添加)の酸化増量が多いことから、Mn及びSiの添加によるHTGRヘリウム中における耐食性改良の機構^(3,17)は余り有効には作用していないといえる。合金Y (B, Ti添加, Mn, Si, Y無添加)と合金Y-II (B, Y, Ti添加, Mn, Si無添加)の比較から、Yの添加はHTGRヘリウム中における耐食性の改良に有効であるといえる。合金Z (Y添加, Mn, Si, B, Ti無添加)と合金Z-II (B, Y添加, Mn, Si, Ti無添加)及び合金Z-III (B, Y添加, Mn, Si, Ti無添加)との比較から、Bの添加はHTGRヘリウム中における耐食性に余り影響を与えないといえる。合金Y (B, Ti添加, Mn, Si, Y無添加), 合金Z (Y添加, Mn, Si, B, Ti無添加), 合金Y-II (B, Y, Ti添加, Mn, Si無添加), 合金Z-II (B, Y添加, Mn, Si, Ti無添加), 合金YZ (B, Y, Ti添加, Mn, Si無添加)及び合金Z-III (B, Y添加, Mn, Si, Ti無添加)を比較すると、0.2mass%程度のTiを添加した合金Y及び合金Y-IIのHTGRヘリウム中における耐食性は、Ti無添加の合金Z, 合金Z-II及び合金Z-IIIよりも劣るが、0.08mass%のTiを添加した合金YZのHTGRヘリウム中における耐食性は、Ti無添加の合金Z, 合金Z-II及び合金Z-IIIのそれと有意な差は無い。すなわち、0.2mass%程度のTi添加は、HTGRヘリウム中

における耐食性に有害な効果が認められるが、合金YZにおけるように0.08mass%程度のTi添加はHTGRヘリウム中における耐食性を害するものではないといえる。

8種類のNi-18~19mass%Cr-20~22mass%W合金はいずれも、950℃ではわずかな浸炭を、1000℃では逆に脱炭を生じている。耐熱合金の特性の維持という観点からは、わずかな浸炭が工学的に問題になることはない。一方、脱炭に関しては、炭化物の析出によって高温における強度を発揮する機構の耐熱合金にとっては高温強度低下を招く^(18,19)という問題を生じる。しかしながら、ここで開発中のNi-Cr-W系の超耐熱合金においては、Cr及びWの固溶と α_2 -W相の析出が高温での主要な強化機構であることから、炭化物の析出による強化を期待していない。従って、1000℃で観察された脱炭傾向は、工学的に判断して不都合なものではない。

3.3 酸化皮膜及び断面組織

Photo. 8 ~ Photo.12に、熱サイクル加熱後の試験片の表面近傍における断面組織の光学顕微鏡写真を試験シリーズ別に示す。

合金X, Y, Z, X-II, Y-II, Z-II, YZ及びZ-IIIのいずれもハステロイXRよりも酸化皮膜は薄い。酸化皮膜の厚さを試験シリーズ別に比較すると、以下のことが指摘できる。第1シリーズでは、合金Z(Y添加, Mn, Si, B, Ti無添加)の酸化皮膜が最も薄く、合金X(Mn, Si, B, Ti添加, Y無添加)と合金Y(B, Ti添加, Mn, Si, Y無添加)の酸化皮膜の厚さには、有意な差は無い。第2シリーズでは、合金Z-II(B, Y添加, Mn, Si, Ti無添加)の酸化皮膜が最も薄く、次いで合金Y-II(B, Y, Ti添加, Mn, Si無添加)の酸化皮膜が合金X-II(Mn, Si, B, Y, Ti添加)のそれよりも薄い。第3シリーズでは、合金Z-III(B, Y添加, Mn, Si, Ti無添加)の方が合金YZ(B, Y, Ti添加, Mn, Si無添加)よりもわずかに酸化皮膜が薄い。

いずれの合金においても、950℃での腐食試験後の試料には内部酸化物は観察されないが、1000℃での腐食試験後の試料には表面から約40 μ mの深さまで微小な酸化物が観察される。その内部酸化物の量は、0.2mass%程度のTiを添加した合金X, Y, X-II及びY-IIが、Ti無添加の合金Z, Z-II及びZ-IIIよりもやや多いといえる。0.08mass%のTiを添加した合金YZにおける内部酸化物量は、合金X, Y, X-II及びY-IIよりは少ないものの、合金Z, Z-II及びZ-IIIよりはわずかに多いといえる。なお、いずれの合金にお

いても、結晶粒界が優先的に著しく腐食するような傾向は認められなかった。

3.4 添加元素の効果

Fig.16 ~ Fig.23に、Ni-Cr-W系合金のHTGRヘリウム中における酸化増量をMn, Si, B, Y及びTiの含有量の関数として示す。これらの図には、本研究で得た8合金のデータに加えて、これまでに報告されている同系合金の同一試験条件下で得たデータ^(7,16)も併せて示してある。

Fig.16及びFig.17から分かるように、Mn及びSiの添加は、Ni-Cr-W系合金のHTGRヘリウム中における耐食性にほとんど影響を与えていない。Mn及びSiの適量添加は、ハステロイXRにおいて、① Cr_2O_3 の酸化皮膜の外側に MnCr_2O_4 スピネル酸化物を形成し、 MnCr_2O_4 と Cr_2O_3 の界面における実質的な酸素ポテンシャルを低下させる、②合金と酸化物の界面に粒状の SiO_2 を形成し、合金と酸化皮膜が複雑に入りくむことによって酸化皮膜の密着性を良くする、という機構で、HTGRヘリウム中における耐食性を改善する効果があり^(3,17)、この機構はNi-Cr-W系合金においても有効であるという報告⁽⁹⁾もあったが、本研究ではその有効性を確認することはできなかった。

Mn及びSiの適量添加によるHTGRヘリウム中の耐食性改良の機構が、Ni-Cr-W系合金においても有効であったとする報告⁽⁹⁾で用いられているNi-Cr-W系合金と本研究で用いたNi-Cr-W系合金の相違点として、①前者はNi-20~22mass%Cr-15~16mass%Wであるのに対して、後者はNi-18~19mass%Cr-20~22mass%Wである、②前者は酸化傾向の強いTiを含有していないのに対して、後者は0.15mass%程度のTiを含有している、といったことが挙げられる。このうち、①に挙げたCrとWの存在比の差は、HTGRヘリウム中の耐食性に大きな影響を与え、本研究で用いたNi-18~19mass%Cr-20~22mass%Wの方が耐食性に優れていると考えられる⁽¹⁶⁾が、Mn及びSiの適量添加によるHTGRヘリウム中の耐食性改良の機構が有効に作用するか否かを決定する要因とは考えにくい。そこで、②に挙げた差、すなわち、酸化傾向の強い元素を含有している合金では、Mn及びSiの適量添加によるHTGRヘリウム中の耐食性改良の機構が有効に作用しにくいのではないかとということが考えられる。しかしながら、ハステロイX系の合金では、Tiと同様に酸化傾向の強い元素であるAlを0.4mass%程度まで含有している場合にもこの機構は有効に作用したということが報告されている⁽¹⁷⁾。TiとAlは、いずれも内部酸化や粒界侵食を引き起こすという共通の挙動

をする⁽¹⁰⁾一方で、Tiの方が酸化被膜中への濃縮によって酸化増量を多くする傾向がある⁽¹¹⁾という異なった挙動をする一面もあるが、TiとAlのそうした挙動の差が、0.4 mass%程度のAlを含有している場合には有効に作用した機構が、0.15mass%程度のTiを含有している場合には有効に作用しないという結果をもたらすとは考えにくい。従って、ここで行った検討の範囲では、ハステロイXRやNi-20~22mass%Cr-15~16mass%Wにおいて有効であったとされるMn及びSiの適量添加によるHTGRヘリウム中の耐食性改良の機構が、本研究の対象としたNi-18~19mass%Cr-20~22mass%Wにおいて有効に作用しなかった理由を特定することはできない。

Fig.18及びFig.19から分かるように、Bの添加は、Ni-Cr-W系合金のHTGRヘリウム中における耐食性を改善する効果がある。データの得られている範囲で判断すると、その効果は、0.004mass%程度の添加で飽和し、0.004~0.006mass%の範囲では、酸化挙動はBの添加量に依存しないといえる。

Fig.20及びFig.21から分かるように、Yの添加は、Ni-Cr-W系合金のHTGRヘリウム中における耐食性を改善する効果がある。データの得られている範囲で判断すると、その効果は、0.002mass%程度の添加で飽和し、0.002~0.007mass%の範囲では、酸化挙動はYの添加量に依存しないといえる。

Yの添加が耐熱合金の耐高温酸化性を向上させる機構として、①Yが成長中の Cr_2O_3 被膜に優先的に導入され、その結果、酸化物中における Cr^{3+} イオンの拡散速度を低下させる⁽²⁰⁾、②合金と酸化物の界面で生成した Y_2O_3 が表面酸化物の密着性を改善する⁽²⁰⁾、あるいは、過剰の空孔との間の一種の複合体の形成もしくは空孔の消滅場所となる内部酸化物粒界の形成のいずれかにより、剝離の原因となるポイド発生を抑制することによって表面酸化物の密着性を改善する^(21,22)といったことが提案されている。

そこで、合金YZ及びZ-IIIの腐食試験後の試料を用いて、表面酸化皮膜中における元素の面分析をX線マイクロアナライザーで行い、Yの富化が生じているかどうかを調べた。Photo.13及びPhoto.14に、合金YZ及びZ-IIIの1000℃での腐食試験後の腐食面と直角方向断面の表面近傍の走査型電子顕微鏡写真とY、Cr及びTiの特性X線像をそれぞれ示す。表面酸化皮膜中でCrの富化は観察されるが、Yの富化は観察されない。合金YZでは、表面酸化皮膜中でTiの富化も観察される。ここで用いている方法では、HTGRヘリウム中における耐食性を改善する効果のあったBの挙動を調べることは困難であることから、Bの面分析は行わなかった。Yの添加量は、合金YZで0.004mass%、合金Z-IIIで0.007mass%

と微量であることから、X線マイクロアナライザーによる面分析では検出されなかったが、より精度の高い測定を行うことを目指して、スポット分析(ビーム径約5 μm)を実施した。Table 4にその結果を示す。Table 4から分かるように、この方法でも、表面酸化皮膜中でのYの富化は観察されなかった。なお、この方法においても、合金YZでは、表面酸化皮膜中でTiの富化を確認できた。Yの添加量は微量であるため、合金素地と表面酸化皮膜との界面に偏析しているような状態に対しては、別の分析手段による検討が必要と考えられる。

Fig. 22及びFig. 23から分かるように、Tiの添加は、Ni-Cr-W系合金のHTGRヘリウム中における耐食性を害する効果がある。0.2mass%程度以上のTi添加は、HTGRヘリウム中における耐食性という観点からは好ましくないということが指摘できる。酸化傾向の強いTiの添加は、内部酸化や粒界侵食を引き起こす⁽¹⁰⁾とともに酸化被膜中への濃縮によって酸化増量を多くする⁽¹¹⁾ことからHTGRヘリウム中の耐食性にとっては有害であると報告されており、本研究の結果と一致している。但し、3.3で述べたように、本研究の対象とした合金では、0.2mass%程度のTiを添加した合金においても、結晶粒界が優先的に腐食するような傾向はほとんど認められなかった。また、0.08mass%程度のTi添加はHTGRヘリウム中における耐食性を害するものではないということも指摘できる。

3.5 重回帰分析

本研究で得た8合金のデータと、これまでに報告されている同系合金の同一試験条件下で得たデータ^(7,16)から、化学組成とHTGRヘリウム中における酸化増量の関係の重回帰分析を試みた。その際、本研究でその添加効果を調べたMn, Si, B, Y及びTiの5元素の含有量を説明変数として採用した。950及び1000℃の各々に対する重回帰分析の結果をTable 5及びTable 6にそれぞれ示す。

Table 5から分かるように、950℃における酸化増量の予測式は以下のようになる。

$$OP = 0.4576 + 0.1570Mn + 0.3574Si - 41.1173B - 17.0747Y + 1.7029Ti \quad (1)$$

$$0 \leq Mn \leq 1.18, \quad 0 \leq Si \leq 0.33, \quad 0 \leq B \leq 0.006, \quad 0 \leq Y \leq 0.007, \quad 0 \leq Ti \leq 0.54$$

但し、OP：HTGRヘリウム中、950℃、1000時間加熱による酸化増量，mg/cm²

Mn, Si, B, Y, Ti：mass%

回帰係数の符号から分かるように、酸化増量をもつめる効果のある元素（耐食性にとつ

て有害な元素)は、Mn, Si及びTiであり、逆に酸化増量を低くする元素(耐食性にとって有益な元素)は、B及びYであるという結果が得られた。このうち、Mn, Si及びYについては、標準化回帰係数の絶対値及びt値が小さいことから必ずしも強い効果を及ぼすものではない。さらに、これらの3元素については、回帰係数の絶対値よりも回帰係数の標準偏差が大きいことから、回帰係数の符号に対する確度も低い。残りのB及びTiについては、この重回帰分析では、Bが耐食性にとって有益な元素であり、Tiが耐食性にとって有害な元素であるという確度は高い。

(1)式で求めたHTGRヘリウム中、950℃、1000時間加熱による酸化増量の予測値と腐食試験で得た酸化増量の値をFig. 24に示す。この図から分かるように、(1)式は比較的良好な予測値を与えている。なお、Mn及びSiを無添加(計算上は0.01mass%として取り扱った。)とし、B, Y及びTiをそれぞれ0.005, 0.007及び0.08mass%添加した合金^{*}(以下、最適化学組成合金と呼ぶ。)のHTGRヘリウム中、950℃、1000時間加熱による酸化増量の予測値を(1)式で求めると0.274mg/cm²となる。

Table 6から分かるように、1000℃における酸化増量の予測式は以下のようになる。

$$OP = 0.8269 + 0.5684Mn - 1.9013Si - 74.8233B - 53.8198Y + 3.3176Ti \quad (2)$$

$$0 \leq Mn \leq 1.18, 0 \leq Si \leq 0.33, 0 \leq B \leq 0.006, 0 \leq Y \leq 0.007, 0 \leq Ti \leq 0.54$$

但し、OP : HTGRヘリウム中、1000℃、1000時間加熱による酸化増量, mg/cm²

Mn, Si, B, Y, Ti : mass%

回帰係数の符号から分かるように、酸化増量を高める効果のある元素(耐食性にとって有害な元素)は、Mn及びTiであり、逆に酸化増量を低くする元素(耐食性にとって有益な元素)は、Si, B及びYであるという結果が得られた。このうち、Yについては、標準化回帰係数の絶対値及びt値が小さいことから必ずしも強い効果を及ぼすものではない。また、回帰係数の絶対値よりも回帰係数の標準偏差が大きいことから、回帰係数の符号に対する確度も低い。残りのMn, Si, B及びTiについては、この重回帰分析では、Si及びBが耐食性にとって有益な元素であり、Mn及びTiが耐食性にとって有害な元素であるという確度は高い。但し、Mn及びSiの添加効果を解釈する上で、ここでの重回帰分析の対象

* Ni-18~19mass%Cr-20~22mass%W合金において、本報で対象としているHTGRヘリウム中の耐食性を含めた高温耐久性関連の諸特性の均衡及び製造性を考慮した場合に、Mn, Si, B, Y及びTi量に関して最適であると考えられる化学組成の合金⁽¹³⁾。

とした合金においては、常にMnとSiを対で添加もしくは無添加としていたために、この2つの説明変数相互間に高い相関があり、それを無視して重回帰分析を行っていることに注意する必要がある。

(2)式で求めたHTGRヘリウム中、1000℃、1000時間加熱による酸化増量の予測値と腐食試験で得た酸化増量の値をFig. 25に示す。この図から分かるように、(2)式は比較的良好な予測値を与えている。なお、上に述べた最適化学組成合金のHTGRヘリウム中、1000℃、1000時間加熱による酸化増量の予測値を(2)式で求めると0.328mg/cm²となる。

3.6 従来のNi-Cr-W系合金との比較

昭和48年度から昭和55年度まで実施された通商産業省工業技術院の大型プロジェクト「高温還元ガス利用による直接製鉄技術の研究開発」で開発され、最終的に最も優れた特性を有するとの評価を受けたNi-Cr-W系合金SSS113MA(Ni-23mass%Cr-18mass%W)及びKSN(Ni-16mass%Cr-26mass%W)⁽⁸⁾に関して、本研究と同一試験条件下で得られている結果⁽¹⁵⁾と本研究で得た結果を比較してみる。

新藤らの報告⁽¹⁵⁾によると、SSS113MA及びKSNのいずれにおいても、HTGRヘリウム中、1000℃、1000時間加熱によって、合金素地から酸化皮膜が剥離する現象が起こった。これに対して、既に3.1で述べたように、本研究の対象とした8合金では、そのような酸化皮膜の剥離は生じなかった。すなわち、本研究の対象とした8合金はいずれも従来のNi-Cr-W系合金よりも酸化皮膜の密着性が優れていたといえる。

Fig. 26に、HTGRヘリウム中、1000℃、1000時間加熱による酸化増量の比較⁽¹⁵⁾を示す。この図から分かるように、本研究の対象とした8合金はいずれもSSS113MA及びKSNよりも酸化増量は少ない。

また、SSS113MA及びKSNではいずれも、HTGRヘリウム中、1000℃、1000時間加熱によって粒界侵食が生じていた⁽¹⁵⁾のに対して、既に3.3で述べたように、本研究の対象とした8合金では、結晶粒界が優先的に著しく腐食するような傾向は認められなかった。

上に述べたように、本研究の対象とした合金は、従来のNi-Cr-W系合金と比較してHTGRヘリウム中の耐食性がかなり改善されている。これは、①SSS113MA及びKSNが、酸化傾向の強い元素であるTi及びAlを合計で0.5mass%程度含有しているのに対して、本研究の対象とした8合金では最も多く含有している場合(すなわち、合金Y-II)でも0.2mass

%程度に抑えられていることや、②SSS113MA及びKSNが、耐食性の向上に有効という結果を得たBやYを含有していないのに対して、本研究の対象とした8合金はその両方もしくは片方を含有している、ということによると考えられる。なお、Fig.26には、3.5に述べた最適化学組成合金に関して、(2)式で求めたHTGRヘリウム中、1000℃、1000時間加熱による酸化増量の予測値0.328mg/cm²も示したが、この値は、従来のNi-Cr-W系合金の酸化増量よりもかなり低い値となっている。Ni-Cr-W系合金のHTGRヘリウム中における耐食性改善の方法として、ハステロイXRでめざましい成果を挙げたMn及びSiの適量添加という手法^(3,17)とは別の手法を検討する必要性が指摘されていた^(23,24)が、本研究によって、従来のNi-Cr-W系合金よりもHTGRヘリウム中の耐食性が十分に改善された合金の化学組成を見つけることができたといえる。

4. 結 言

Ni-18~19mass%Cr-20~22mass%W合金のHTGRヘリウム中における腐食挙動に及ぼすMn, Si, B, Y及びTiの添加効果を調べるために、8種類のNi-18~19mass%Cr-20~22mass%W合金を供試材料として、熱サイクル腐食試験(加熱時間が100時間に達するごとに室温と試験温度の間の熱サイクルを与える試験)を行った。試験温度は、950及び1000℃の2水準、累積加熱時間は1000時間とした。得られた結論は以下のとおりである。

- (1)本研究の対象とした8合金はいずれも、HTGRヘリウム中における全面腐食に対しては、ハステロイXRと同等以上の優れた防護性を有していた。また、表面酸化皮膜の密着性及び粒界侵食の感受性についても、ハステロイXRと同等であり、従来のNi-Cr-W系合金より優れていた。
- (2)Mn及びSiの添加の有効性を確認することはできなかった。むしろ、Mn及びSiを添加した合金のHTGRヘリウム中における耐食性が劣っていた。
- (3)B及びYの添加は、HTGRヘリウム中における耐食性の向上に有効であった。
- (4)Tiの添加は、HTGRヘリウム中における耐食性にとっては有害であった。但し、0.08 mass%程度のTi添加は、HTGRヘリウム中における耐食性を害するものではなかった。
- (5)従来のNi-Cr-W系合金よりも、HTGRヘリウム中の耐食性が十分に改善されたNi-Cr-W系合金の化学組成を見つけることができた。

%程度に抑えられていることや、②SSS113MA及びKSNが、耐食性の向上に有効という結果を得たBやYを含有していないのに対して、本研究の対象とした8合金はその両方もしくは片方を含有している、ということによると考えられる。なお、Fig.26には、3.5に述べた最適化学組成合金に関して、(2)式で求めたHTGRヘリウム中、1000℃、1000時間加熱による酸化増量の予測値0.328mg/cm²も示したが、この値は、従来のNi-Cr-W系合金の酸化増量よりもかなり低い値となっている。Ni-Cr-W系合金のHTGRヘリウム中における耐食性改善の方法として、ハステロイXRでめざましい成果を挙げたMn及びSiの適量添加という手法^(3,17)とは別の手法を検討する必要性が指摘されていた^(23,24)が、本研究によって、従来のNi-Cr-W系合金よりもHTGRヘリウム中の耐食性が十分に改善された合金の化学組成を見つけることができたといえる。

4. 結 言

Ni-18~19mass%Cr-20~22mass%W合金のHTGRヘリウム中における腐食挙動に及ぼすMn, Si, B, Y及びTiの添加効果を調べるために、8種類のNi-18~19mass%Cr-20~22mass%W合金を供試材料として、熱サイクル腐食試験(加熱時間が100時間に達するごとに室温と試験温度の間の熱サイクルを与える試験)を行った。試験温度は、950及び1000℃の2水準、累積加熱時間は1000時間とした。得られた結論は以下のとおりである。

- (1)本研究の対象とした8合金はいずれも、HTGRヘリウム中における全面腐食に対しては、ハステロイXRと同等以上の優れた防護性を有していた。また、表面酸化皮膜の密着性及び粒界侵食の感受性についても、ハステロイXRと同等であり、従来のNi-Cr-W系合金より優れていた。
- (2)Mn及びSiの添加の有効性を確認することはできなかった。むしろ、Mn及びSiを添加した合金のHTGRヘリウム中における耐食性が劣っていた。
- (3)B及びYの添加は、HTGRヘリウム中における耐食性の向上に有効であった。
- (4)Tiの添加は、HTGRヘリウム中における耐食性にとっては有害であった。但し、0.08 mass%程度のTi添加は、HTGRヘリウム中における耐食性を害するものではなかった。
- (5)従来のNi-Cr-W系合金よりも、HTGRヘリウム中の耐食性が十分に改善されたNi-Cr-W系合金の化学組成を見つけることができた。

謝 辞

本研究の遂行に当たり、燃料・材料工学部長近藤達男氏をはじめとする高温ガス炉研究委員会超耐熱合金専門部会（部会長；(株)超高温材料研究センター技術顧問田中良平氏）の委員各位には有益な御討論を頂いた。ここに深く感謝の意を表します。

参考文献

- (1) 日本原子力研究所：高温工学試験研究の現状(1990)
- (2) 高温ガス炉研究会実行委員会：日本原子力研究所レポート JAERI-M 90-078(May 1990)
- (3) M. Shindo and T. Kondo : in Proc. Conf. on Gas-Cooled Reactors Today, Bristol / UK, 1982 (British Nuclear Energy Society) Vol.2, p.179
- (4) 大洗研究所高温工学試験研究炉設計室, 東海研究所燃料・材料工学部, 東海研究所高温工学部：日本原子力研究所レポート JAERI-M 89-005(February 1989)
- (5) H. Tsuji, H. Nakajima and T. Kondo : in Proc. of a Specialists Meeting on High Temperature Metallic Materials for Gas-Cooled Reactors, Cracow / Poland, 1989(IAEA)p.81
- (6) 日本原子力研究所：多目的高温ガス炉耐熱金属材料検討ワーキンググループ報告書(1981)
- (7) 高温ガス炉研究委員会超耐熱合金専門部会：日本原子力研究所レポート JAERI-M 88-270(January 1989)
- (8) 通商産業省・工業技術院, 原子力製鉄技術研究組合：高温還元ガス利用による直接製鉄技術の研究開発—総合報告書—(1981)
- (9) 新藤雅美, 近藤達男：日本原子力研究所レポート JAERI-M 83-118(July 1983)
- (10) 新藤雅美, 近藤達男：鉄と鋼 62(1976)p.1540
- (11) T. Kondo, T. Kikuyama and M. Shindo : in Proc. of Symposium on Corrosion in Energy Conversion and Generation, New York / USA, 1974(Electrochemical

謝 辞

本研究の遂行に当たり、燃料・材料工学部長近藤達男氏をはじめとする高温ガス炉研究委員会超耐熱合金専門部会（部会長；(株)超高温材料研究センター技術顧問田中良平氏）の委員各位には有益な御討論を頂いた。ここに深く感謝の意を表します。

参考文献

- (1) 日本原子力研究所：高温工学試験研究の現状(1990)
- (2) 高温ガス炉研究会実行委員会：日本原子力研究所レポート JAERI-M 90-078(May 1990)
- (3) M. Shindo and T. Kondo : in Proc. Conf. on Gas-Cooled Reactors Today, Bristol / UK, 1982 (British Nuclear Energy Society) Vol.2, p.179
- (4) 大洗研究所高温工学試験研究炉設計室, 東海研究所燃料・材料工学部, 東海研究所高温工学部：日本原子力研究所レポート JAERI-M 89-005(February 1989)
- (5) H. Tsuji, H. Nakajima and T. Kondo : in Proc. of a Specialists Meeting on High Temperature Metallic Materials for Gas-Cooled Reactors, Cracow / Poland, 1989(IAEA)p.81
- (6) 日本原子力研究所：多目的高温ガス炉耐熱金属材料検討ワーキンググループ報告書(1981)
- (7) 高温ガス炉研究委員会超耐熱合金専門部会：日本原子力研究所レポート JAERI-M 88-270(January 1989)
- (8) 通商産業省・工業技術院, 原子力製鉄技術研究組合：高温還元ガス利用による直接製鉄技術の研究開発—総合報告書—(1981)
- (9) 新藤雅美, 近藤達男：日本原子力研究所レポート JAERI-M 83-118(July 1983)
- (10) 新藤雅美, 近藤達男：鉄と鋼 62(1976)p.1540
- (11) T. Kondo, T. Kikuyama and M. Shindo : in Proc. of Symposium on Corrosion in Energy Conversion and Generation, New York / USA, 1974(Electrochemical

Society)p.163

- (12) 辻 宏和, 清水哲也, 磯部 晋, 中島 甫: 日本原子力研究所レポート JAERI-M 91-116(August 1991)
- (13) 高温ガス炉研究委員会超耐熱合金専門部会: 日本原子力研究所レポート JAERI-M (投稿中)
- (14) 鈴木富男, 新藤雅美, 近藤達男: 日本原子力研究所レポート JAERI-M 83-093 (July 1983)
- (15) 新藤雅美, 鈴木富男, 近藤達男: 日本原子力研究所レポート JAERI-M 83-108 (July 1983)
- (16) 塚田 隆, 新藤雅美, 鈴木富男, 中島 甫: 日本原子力研究所レポート JAERI-M 88-264(January 1989)
- (17) 新藤雅美, 近藤達男: 鉄と鋼 68(1982)p.1628
- (18) Y. Hosoi and S. Abe: Metallurgical Transactions, 6A(1975)p.1171
- (19) 倉田有司, 小川 豊, 中島 甫: 鉄と鋼 74(1988)p.380
- (20) J. M. Francis and W. H. Whitlow: Corrosion Science, 5(1965)p.701
- (21) J. K. Tien and F. S. Pettit: Metallurgical Transactions, 3(1972)p.1587
- (22) J. K. Tien and W. H. Rand: Scripta Metallurgica, 6(1972)p.55
- (23) 辻 宏和, 中島 甫: 日本原子力研究所レポート JAERI-M 89-108(August 1989)
- (24) H. Tsuji, T. Tsukada and H. Nakajima: Journal of Nuclear Materials, 168 (1989)p.201

Table 1 Chemical composition of specimen materials (mass%)

	C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr	W	Ti	Zr	Y	B	Co	Al	Fe	Nb	N	O	Ni	Mo
Alloy X	0.03	0.31	0.69	0.002	<0.001	<0.01	18.46	20.99	0.16	0.02	<0.002	0.0042	0.03	0.026	0.03	---	0.0030	0.0007	Bal.	----
Alloy Y	0.03	0.07	0.06	0.002	<0.001	<0.01	18.52	21.11	0.18	0.03	<0.002	0.0056	0.03	0.012	0.04	---	0.0009	0.0012	Bal.	----
Alloy Z	0.03	<0.01	<0.01	<0.002	<0.001	<0.01	18.24	21.50	<0.01	0.03	0.003	0.0003	<0.01	0.008	0.03	---	0.0014	0.0011	Bal.	----
Alloy X-II	0.02	0.28	0.75	0.014	0.001	<0.01	18.29	20.39	0.15	0.022	0.003	0.0047	<0.02	0.010	0.13	---	0.002	0.0013	Bal.	----
Alloy Y-II	0.03	<0.01	0.01	0.017	<0.001	<0.01	18.44	21.08	0.21	0.035	0.005	0.0047	<0.02	0.018	0.13	---	0.002	0.0013	Bal.	----
Alloy Z-II	0.03	<0.01	0.01	0.018	<0.001	<0.01	18.42	21.48	0.008	0.022	0.003	0.0051	<0.02	0.011	0.13	---	0.010	0.0028	Bal.	----
Alloy YZ	0.03	<0.01	0.01	0.003	<0.001	---	18.4	21.3	0.08	0.02	0.004	0.006	0.03	0.02	0.01	<0.01	<0.001	<0.001	Bal.	----
Alloy Z-III	0.05	<0.01	0.01	0.003	0.002	---	18.2	21.2	<0.01	0.02	0.007	0.004	0.02	0.02	0.01	<0.01	<0.001	<0.001	Bal.	----
Hastelloy XR (Heat 1)	0.07	0.32 to 0.33	0.93 to 0.96	<0.001	<0.001	---	21.96 to 22.00	0.49	<0.01	----	---	0.0001 to 0.0002	0.02 to 0.03	0.01 to 0.02	18.59 to 18.62	---	0.006 to 0.007	----	Bal.	9.11
Hastelloy XR (Heat 2)	0.072	0.35	0.88	0.001	0.003	0.022	21.79	0.47	<0.001	----	---	0.0051	0.015	0.024	18.1	---	0.0032	0.0014	Bal.	8.8

Table 2 Impurity levels in the test environment (Pa)

Impurity	H ₂	H ₂ O	CO	CO ₂	CH ₄
Nominal	20	0.1	10	0.2	0.5
Analysis	19 to 21	0.08 to 0.12	9 to 11	0.15 to 0.25	0.4 to 0.6

Table 3 Mass of loose oxide

Test series	Temperature (°C)	Material	Mass of loose oxide (mg/cm ²)
1st series	1000	Alloy X	not measured
		Alloy Y	0.24
		Alloy Z	0.07
		Hastelloy XR	0.61
2nd series	950	Alloy X-II	0.473
		Alloy Y-II	0.004
		Alloy Z-II	0.000
		Hastelloy XR	0.060
	1000	Alloy X-II	0.511
		Alloy Y-II	0.068
		Alloy Z-II	0.010
		Hastelloy XR	0.286
3rd series	950	Alloy Y Z	0.016
		Alloy Z-III	0.019
		Hastelloy XR	0.118
	1000	Alloy Y Z	0.022
		Alloy Z-III	0.049
		Hastelloy XR	0.854

Table 4 Results of EPMA analysis for the specimens after exposure to JAERI-type B helium at 950°C for 1000h. (The number of characteristic X-ray counts)

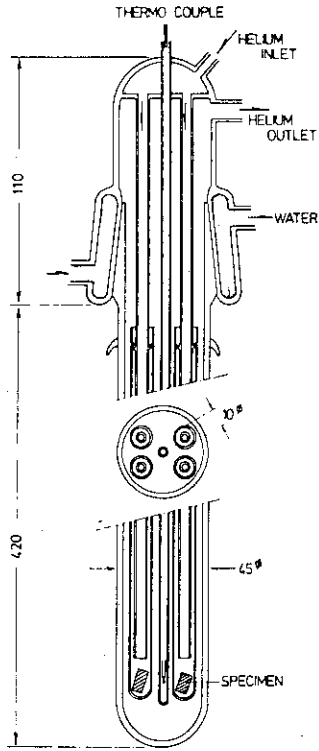
Material	Alloy Y Z		Alloy Z-III	
	Y	T i	Y	T i
Alloy matrix	251	295	242	291
Surface oxide film	174	1121	161	172
Nickel-plated layer	209	256	206	253

Table 5 Result of multiple regression analysis for oxygen pickup after exposure to JAERI-type B helium at 950°C for 1000h

	Regression coefficient b	Standardized regression coefficient	Standard deviation of b d(b)	t value b/d(b)
Constant	0.4576	-----	0.2241	2.0419
Mn	0.1570	0.1936	0.4867	0.3225
Si	0.3574	0.1248	1.7501	0.2042
B	-41.1173	-0.2361	28.0839	1.4641
Y	-17.0747	-0.0947	35.9410	0.4751
Ti	1.7029	0.4797	0.5331	3.1943

Table 6 Result of multiple regression analysis for oxygen pickup after exposure to JAERI-type B helium at 1000°C for 1000h

	Regression coefficient b	Standardized regression coefficient	Standard deviation of b d(b)	t value b/d(b)
Constant	0.8269	-----	0.1885	4.3872
Mn	0.5684	0.4703	0.4250	1.3372
Si	-1.9013	-0.4493	1.5117	1.2577
B	-74.8233	-0.2954	25.0480	2.9872
Y	-53.8198	-0.1899	33.4390	1.6095
Ti	3.3176	0.6287	0.4767	6.9595



unit ; mm

Fig. 1 Test section structure of corrosion test apparatus

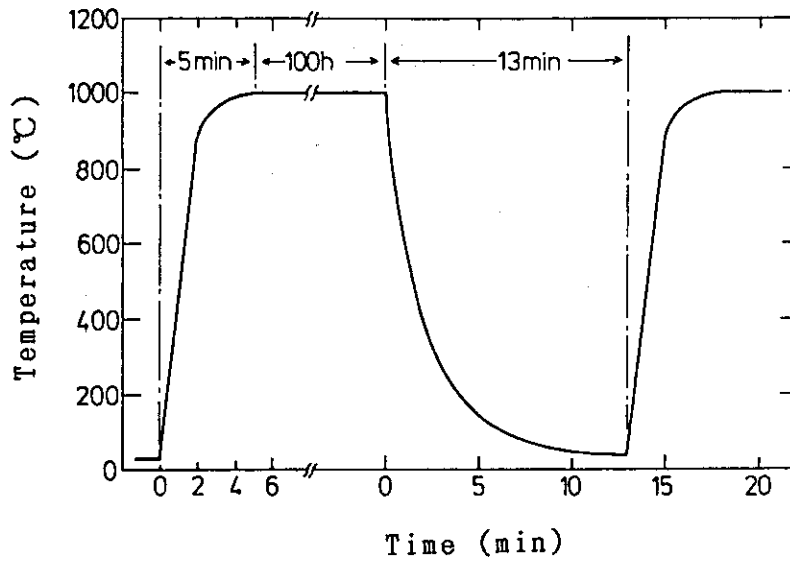


Fig. 2 Temperature profile of heating and cooling at each cycle

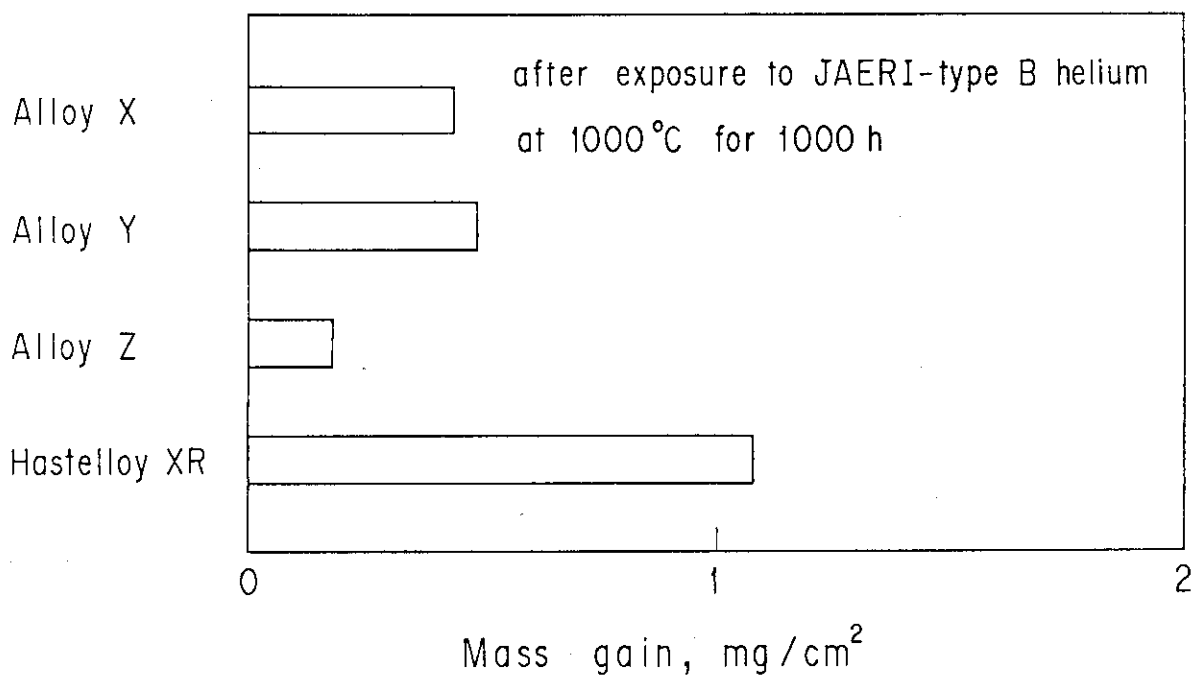


Fig. 3 Comparison of mass change due to exposure to JAERI-type B helium at 1000°C for 1000h in the first series test

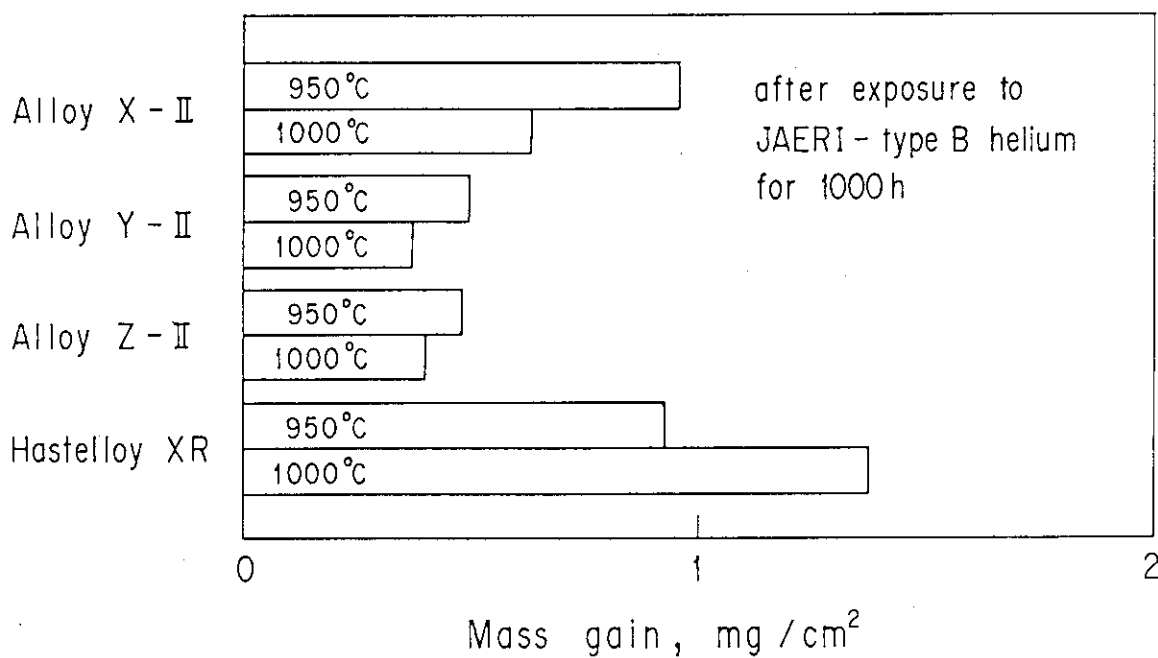


Fig. 4 Comparison of mass change due to exposure to JAERI-type B helium for 1000h in the second series test

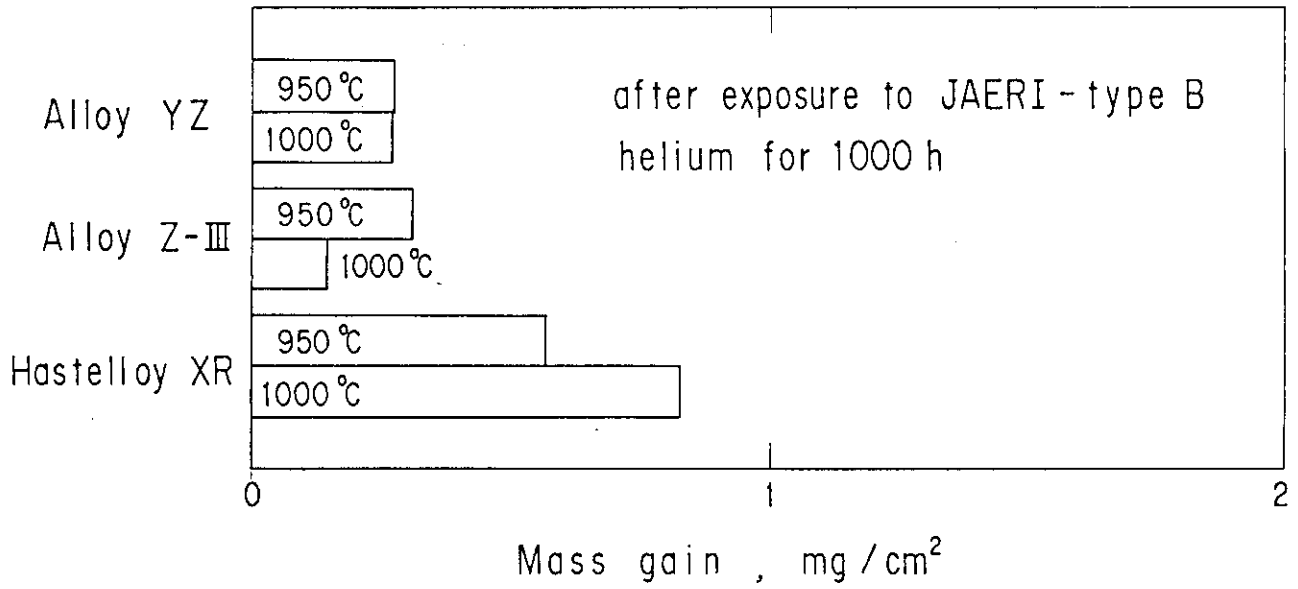


Fig. 5 Comparison of mass change due to exposure to JAERI-type B helium for 1000h in the third series test

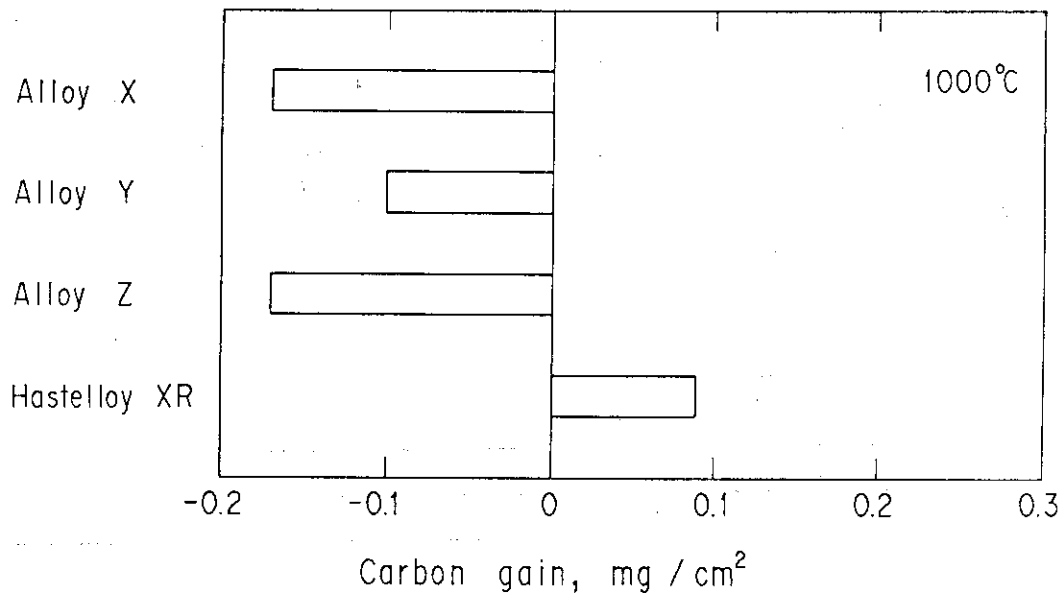


Fig. 6 Comparison of carbon gain due to exposure to JAERI-type B helium at 1000°C for 1000h in the first series test

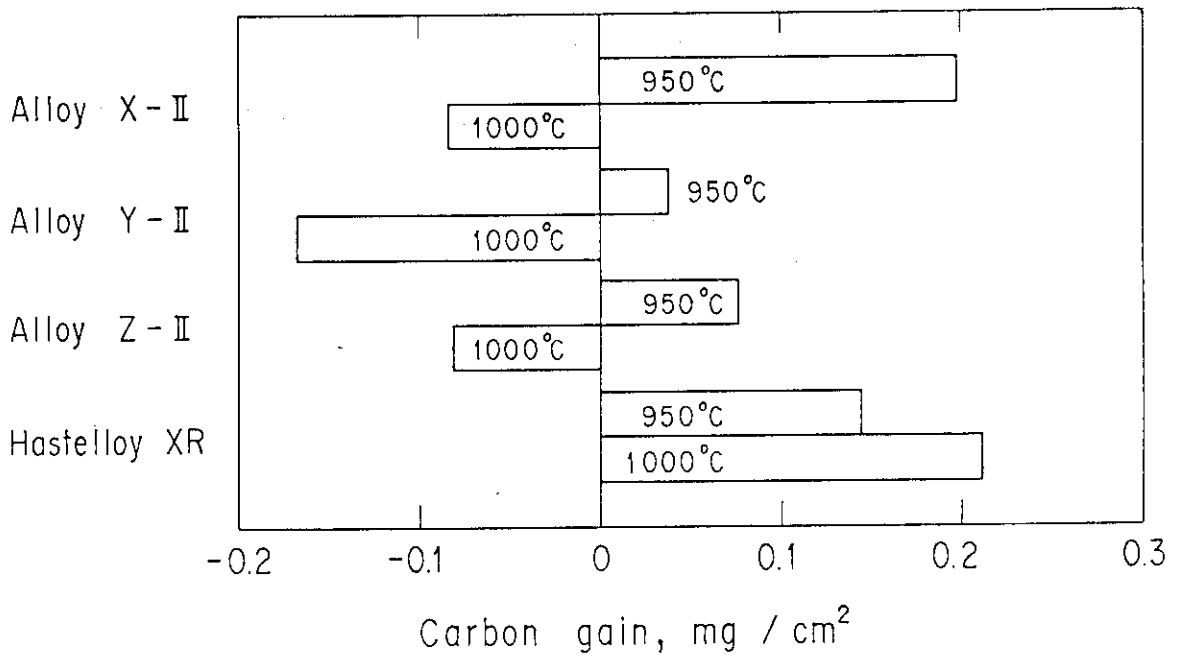


Fig. 7 Comparison of carbon gain due to exposure to JAERI-type B helium for 1000h in the second series test

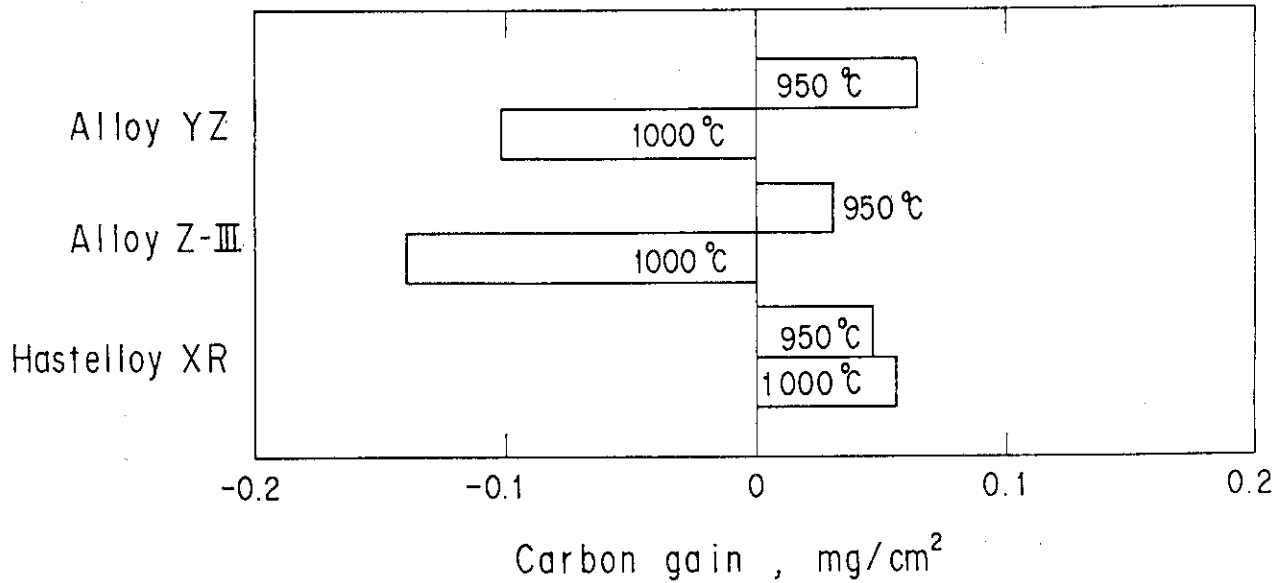


Fig. 8 Comparison of carbon gain due to exposure to JAERI-type B helium for 1000h in the third series test

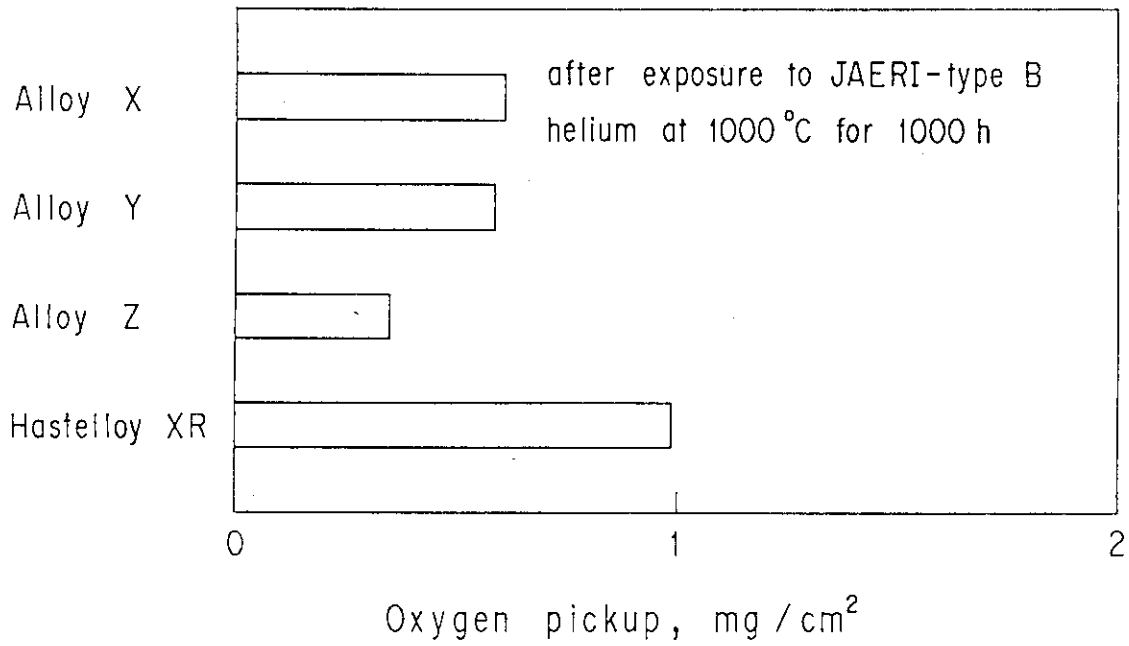


Fig. 9 Comparison of oxygen pick up due to exposure to JAERI-type B helium at 1000°C for 1000h in the first series test

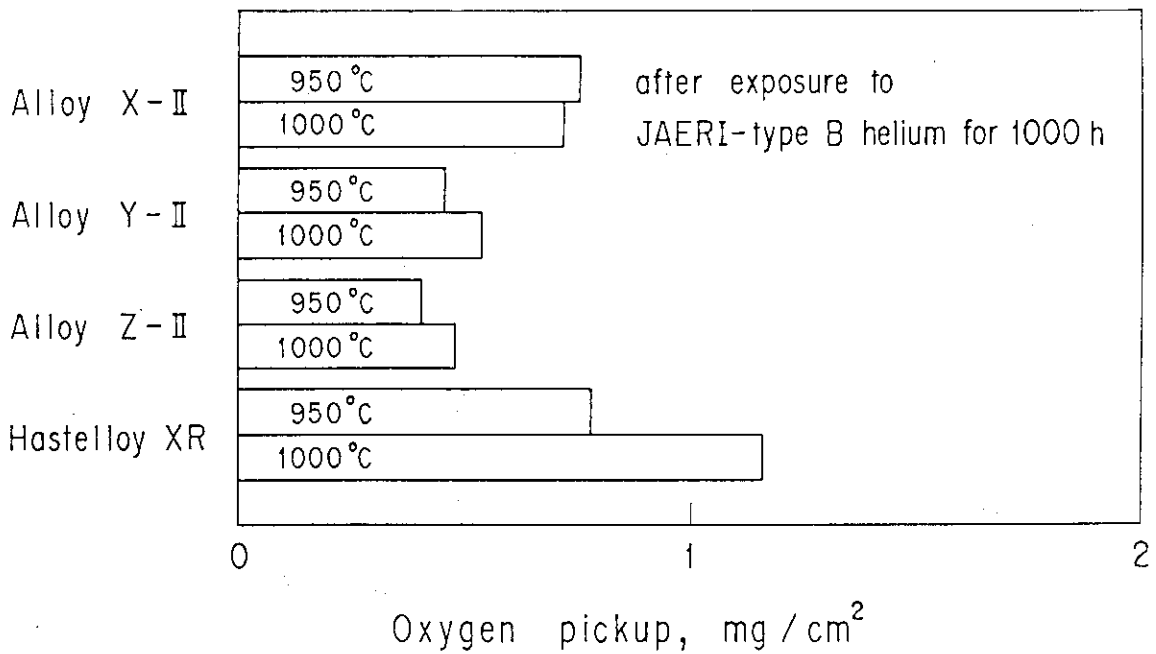


Fig. 10 Comparison of oxygen pickup due to exposure to JAERI-type B helium for 1000h in the second series test

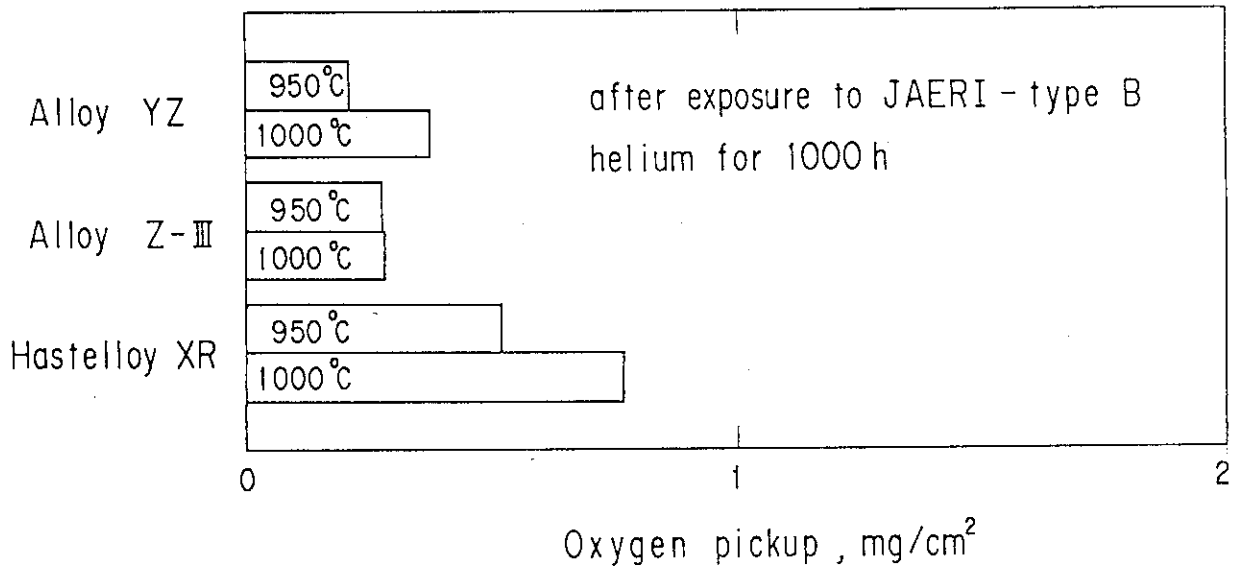


Fig. 11 Comparison of oxygen pickup due to exposure to JAERI-type B helium for 1000h in the third series test

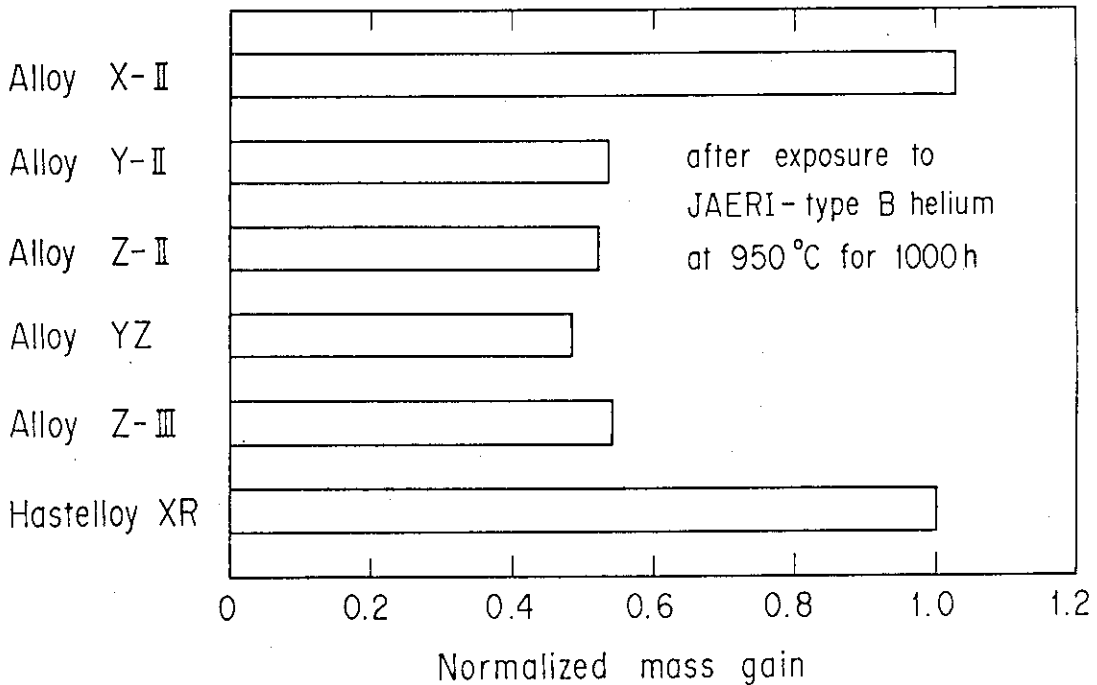


Fig. 12 Comparison of mass change due to exposure to JAERI-type B helium at 950°C for 1000h in terms of the ratio to the measured values for Hastelloy XR tested at the same time

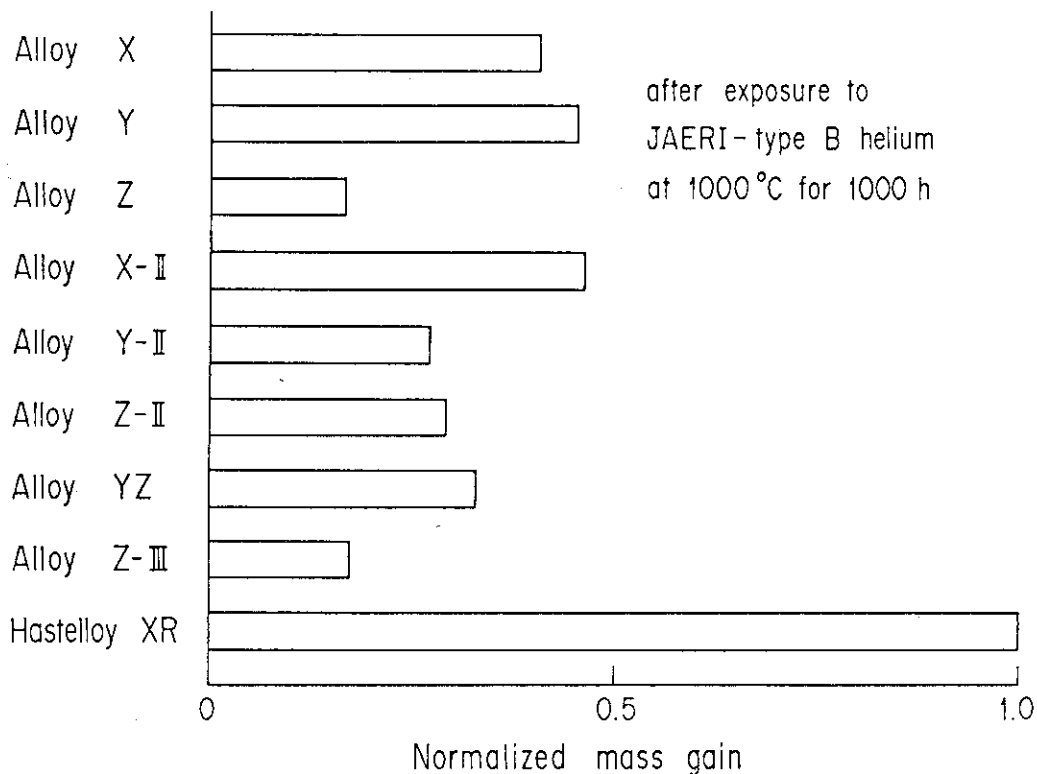


Fig. 13 Comparison of mass change due to exposure to JAERI-type B helium at 1000°C for 1000h in terms of the ratio to the measured values for Hastelloy XR tested at the same time

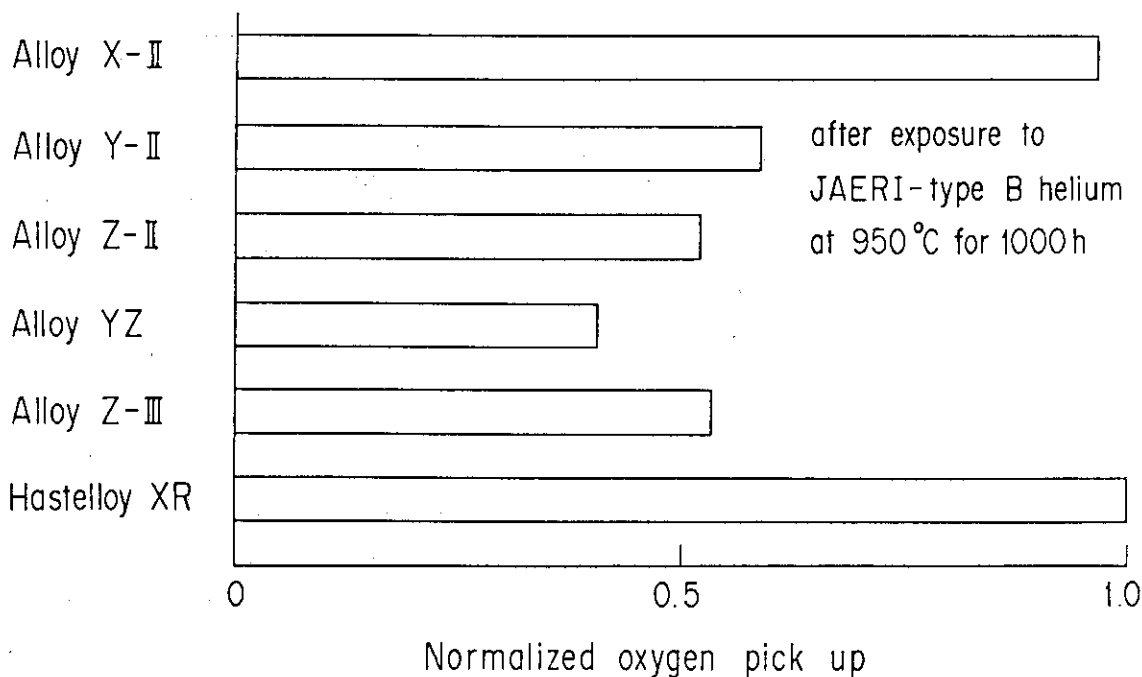


Fig. 14 Comparison of oxygen pickup due to exposure to JAERI-type B helium at 950°C for 1000h in terms of the ratio to the measured values for Hastelloy XR tested at the same time

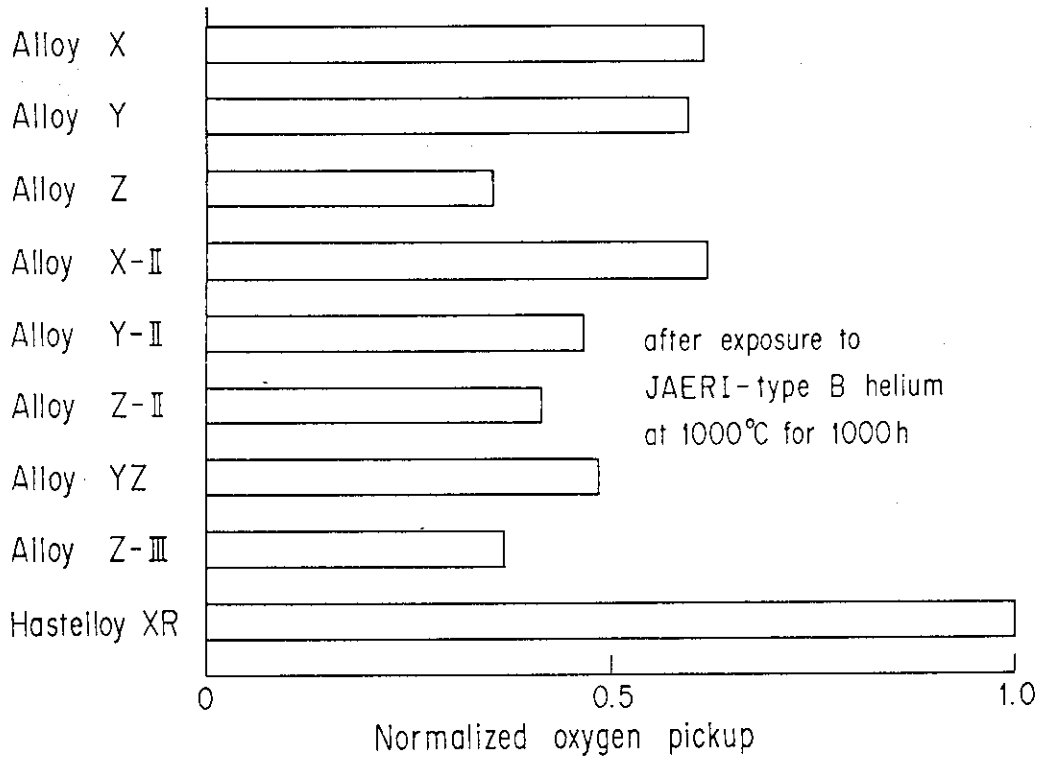


Fig. 15 Comparison of oxygen pickup due to exposure to JAERI-type B helium at 1000°C for 1000h in terms of the ratio to the measured values for Hastelloy XR tested at the same time

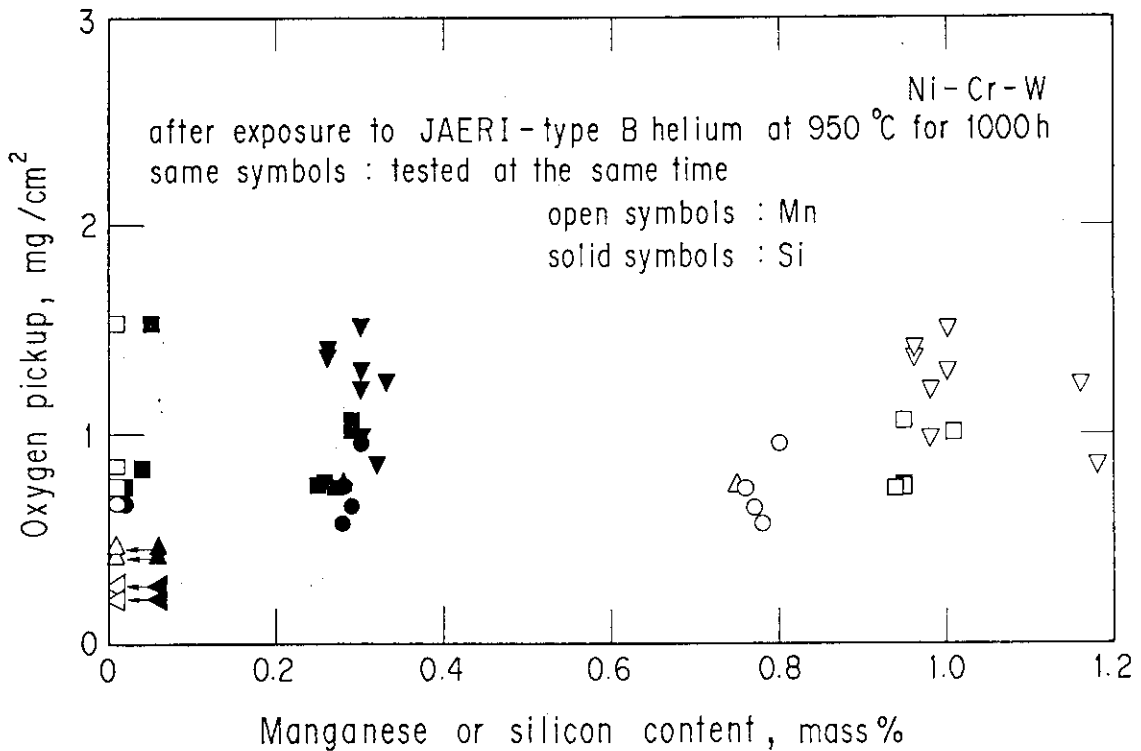


Fig. 16 Oxygen pickup due to exposure to JAERI-type B helium at 950°C for 1000h as a function of manganese or silicon content

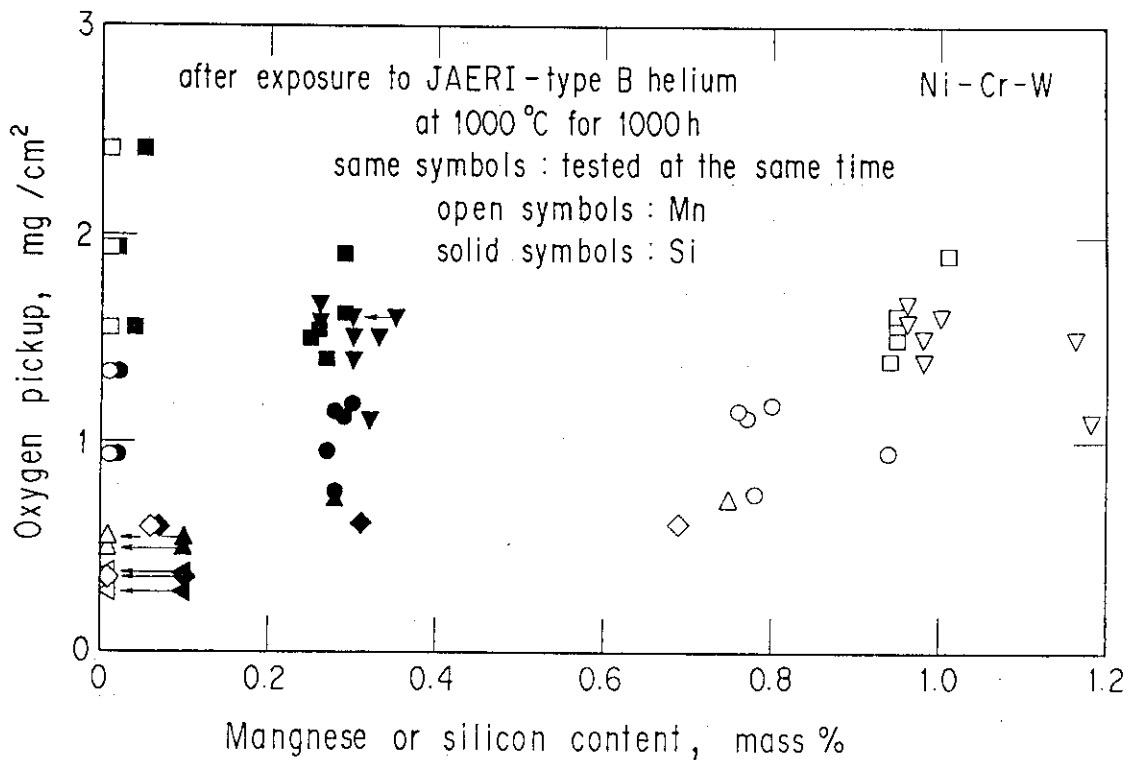


Fig. 17 Oxygen pickup due to exposure to JAERI-type B helium at 1000°C for 1000h as a function of manganese or silicon content

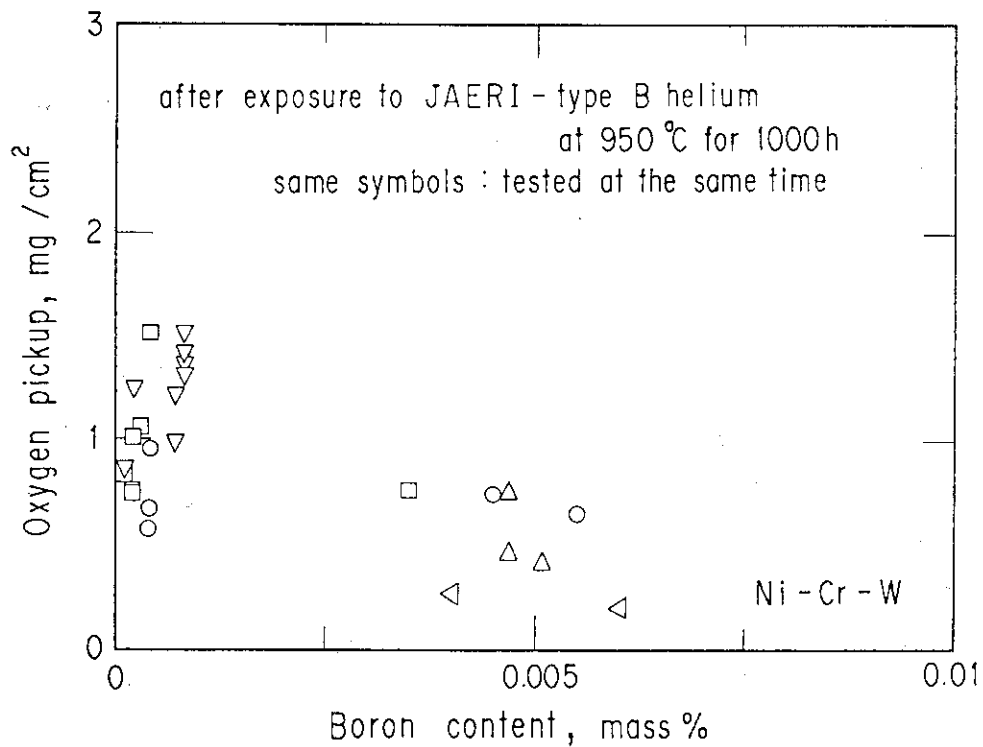


Fig. 18 Oxygen pickup due to exposure to JAERI-type B helium at 950°C for 1000h as a function of boron content

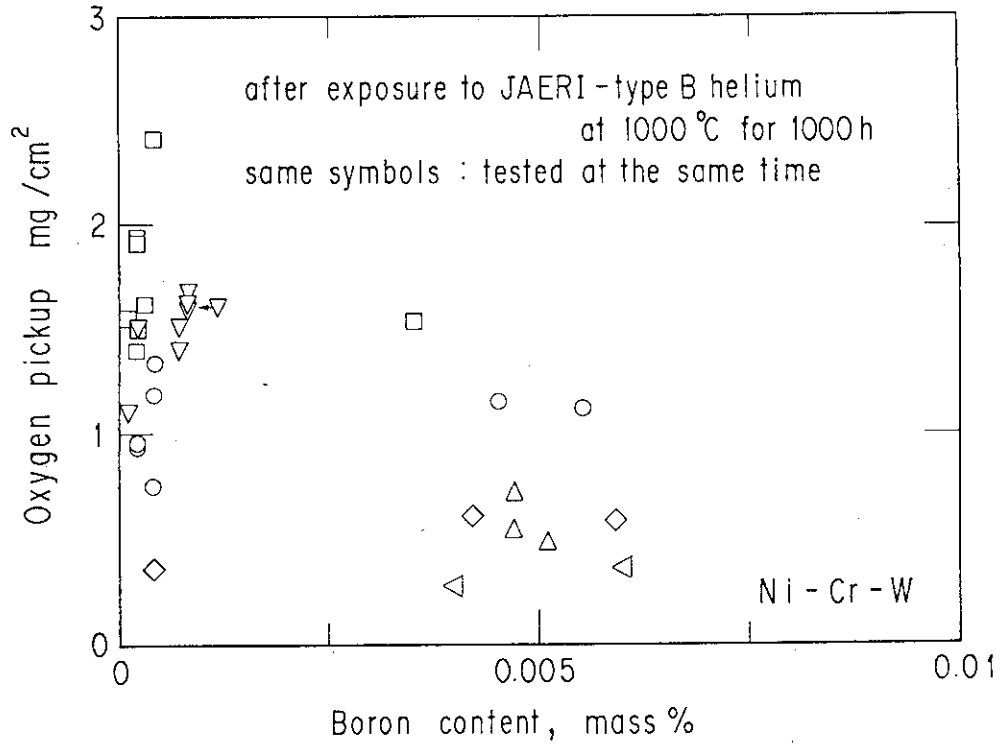


Fig. 19 Oxygen pickup due to exposure to JAERI-type B helium at 1000°C for 1000h as a function of boron content

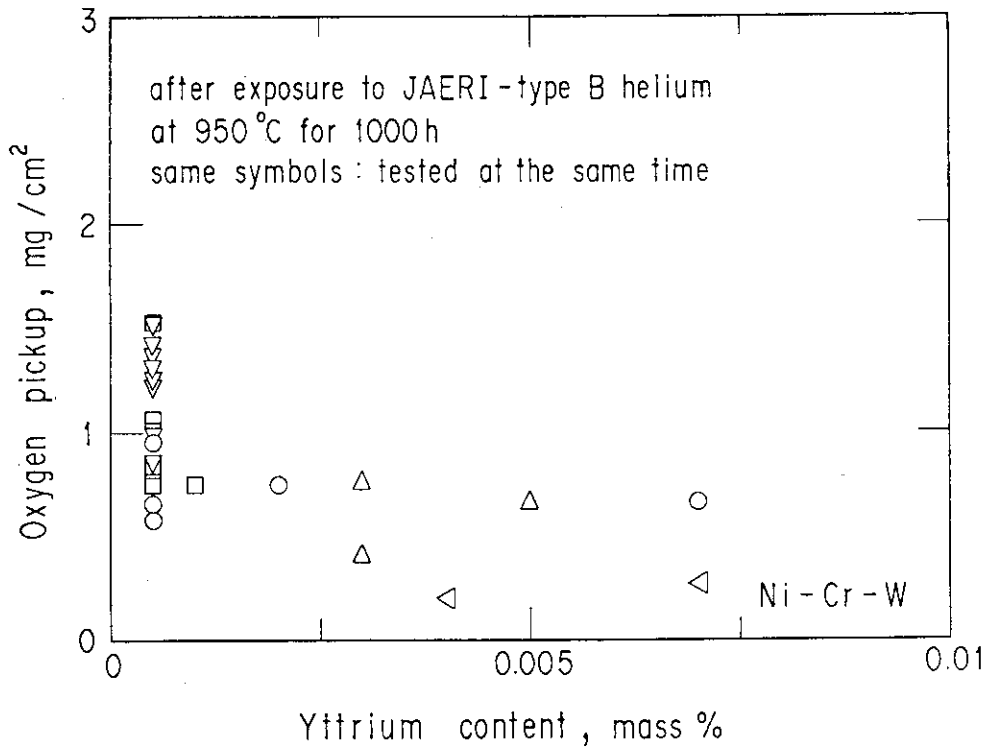


Fig. 20 Oxygen pickup due to exposure to JAERI-type B helium at 950°C for 1000h as a function of yttrium content

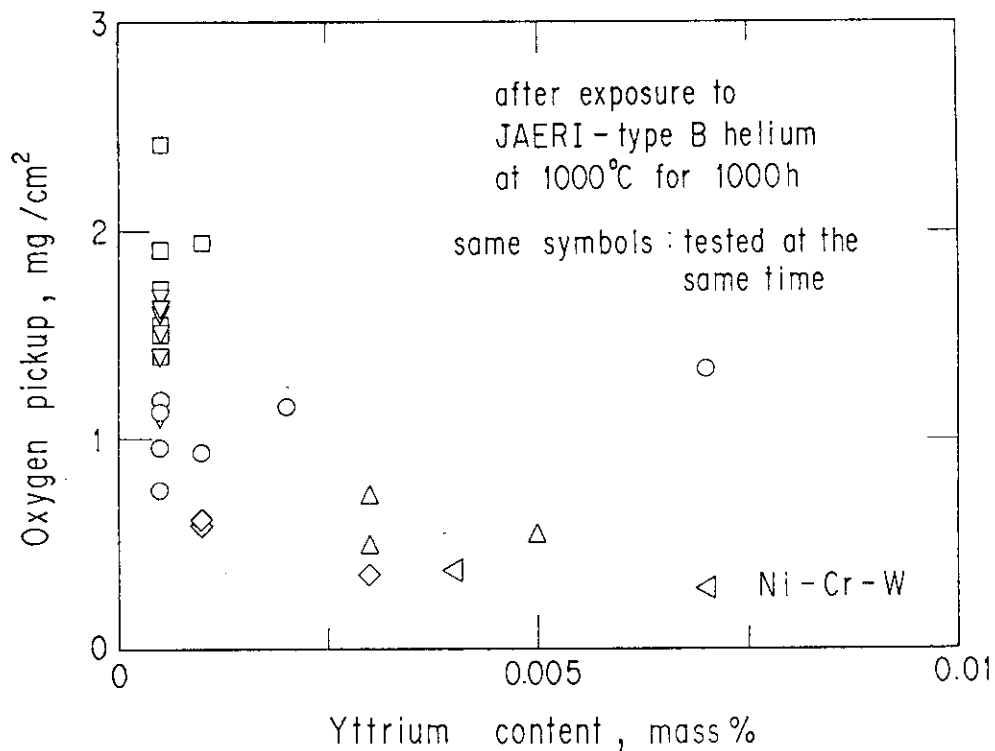


Fig. 21 Oxygen pickup due to exposure to JAERI-type B helium at 1000°C for 1000h as a function of yttrium content

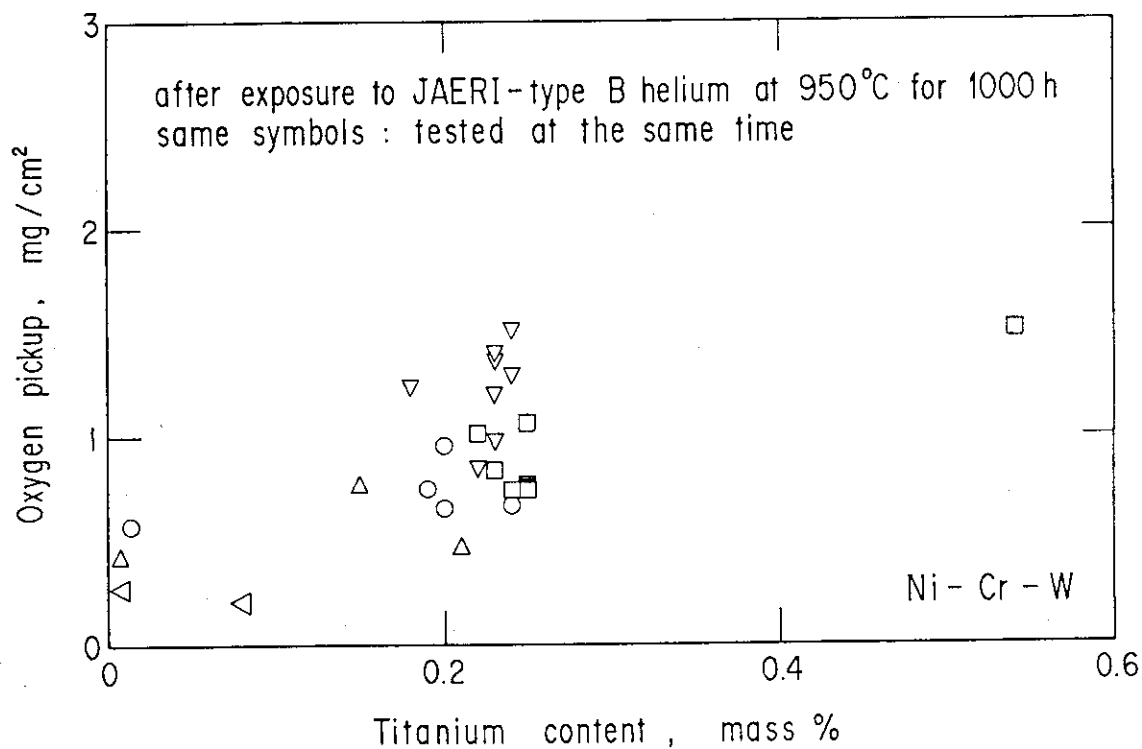


Fig. 22 Oxygen pickup due to exposure to JAERI-type B helium at 950°C for 1000h as a function of titanium content

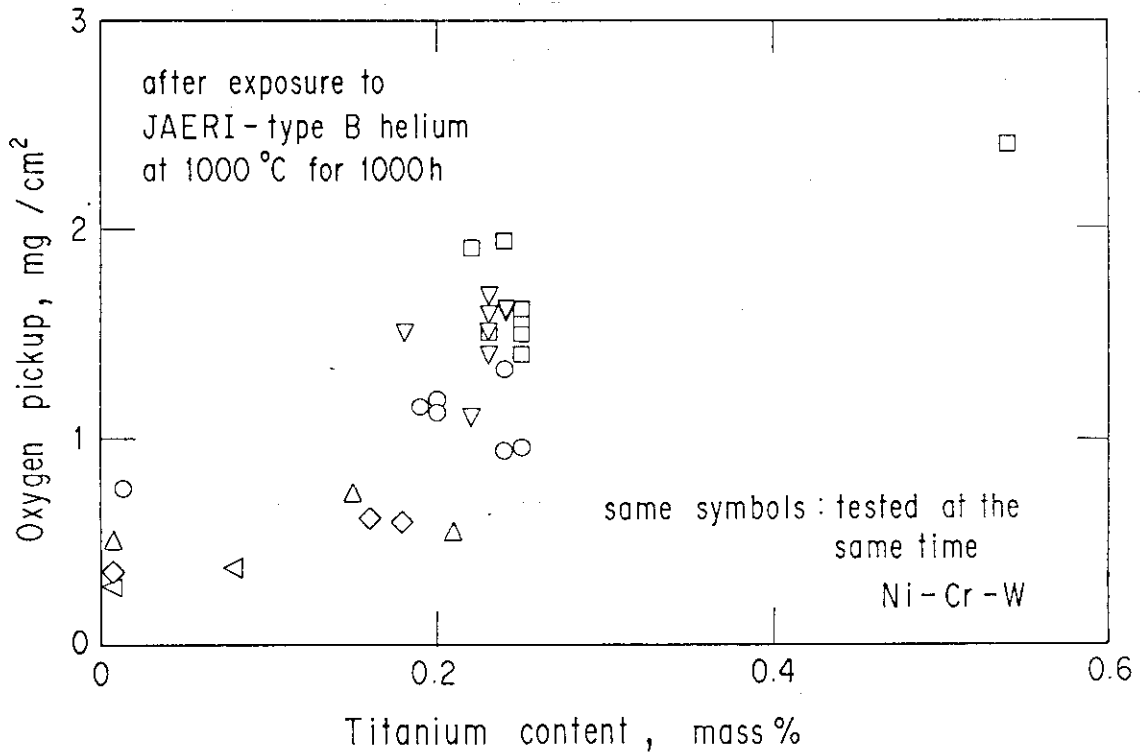


Fig. 23 Oxygen pickup due to exposure to JAERI-type B helium at 1000°C for 1000h as a function of titanium content

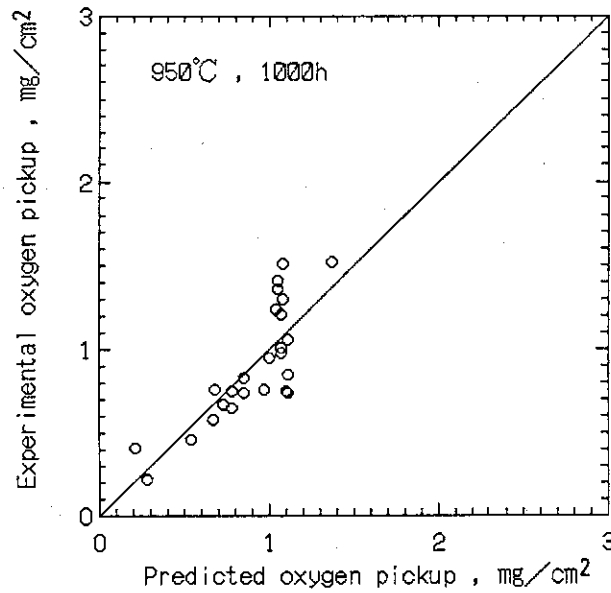


Fig. 24 Relation between experimental and predicted oxygen pickup(OP) after exposure to JAERI-type B helium at 950°C for 1000h.

$$\text{Predicted OP} = 0.4576 + 0.1570\text{Mn} + 0.3574\text{Si} - 41.1173\text{B} - 17.0747\text{Y} + 1.7029\text{Ti}$$

$$0 \leq \text{Mn} \leq 1.18, 0 \leq \text{Si} \leq 0.33, 0 \leq \text{B} \leq 0.006, \\ 0 \leq \text{Y} \leq 0.007, 0 \leq \text{Ti} \leq 0.54$$

where OP is in mg/cm², and Mn, Si, B, Y and Ti are in mass%

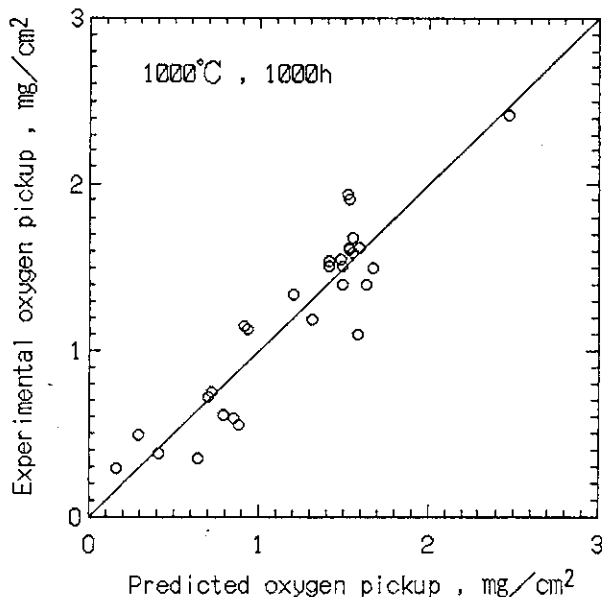


Fig. 25 Relation between experimental and predicted oxygen pickup(OP) after exposure to JAERI-type B helium at 1000°C for 1000h.

$$\text{Predicted OP} = 0.8269 + 0.5684\text{Mn} - 1.9013\text{Si} - 74.8233\text{B} - 53.8198\text{Y} + 3.3176\text{Ti}$$

$$0 \leq \text{Mn} \leq 1.18, 0 \leq \text{Si} \leq 0.33, 0 \leq \text{B} \leq 0.006, 0 \leq \text{Y} \leq 0.007, 0 \leq \text{Ti} \leq 0.54$$

where OP is in mg/cm^2 , and Mn, Si, B, Y and Ti are in mass%

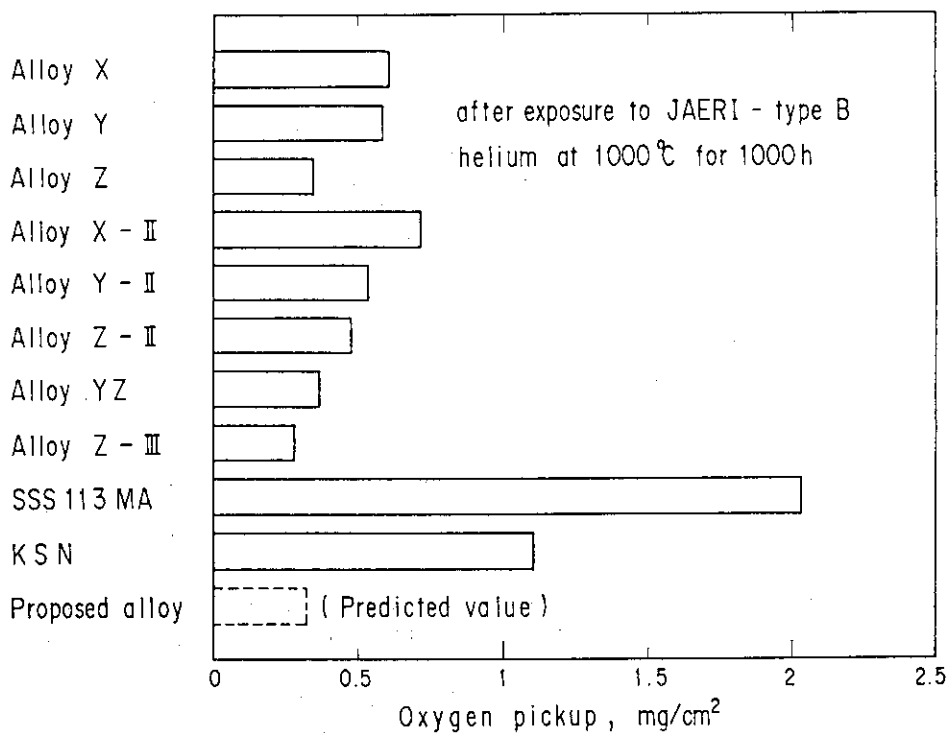


Fig. 26 Comparison of oxygen pickup after exposure to JAERI-type B helium at 1000°C for 1000h among tested, conventional and proposed Ni-Cr-W alloys (15)

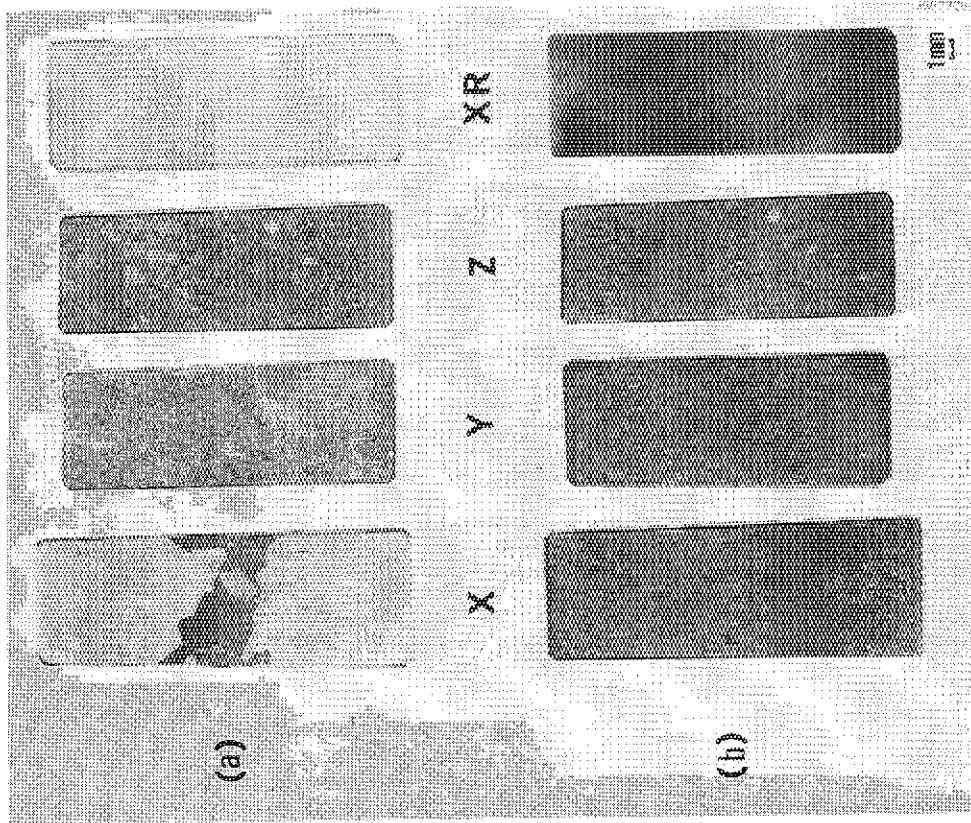


Photo. 2 Surface macrographs of the specimens of the first series test. (a) after exposure to JAERI-type B helium at 1000°C for 1000h and (b) after exposure to JAERI-type B helium at 1000°C for 1000h followed by ultrasonic vibration in acetone.

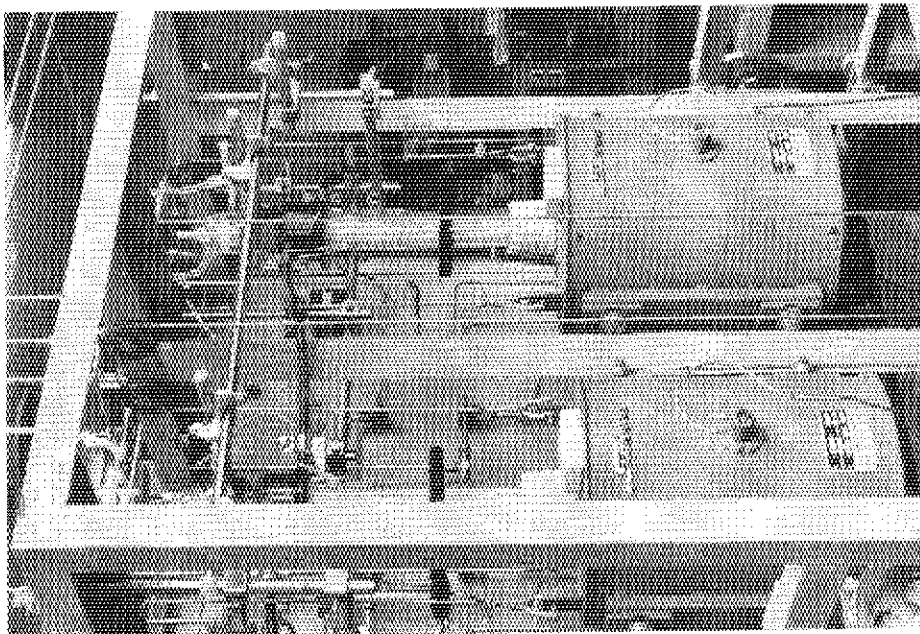


Photo. 1 General view of corrosion test apparatus

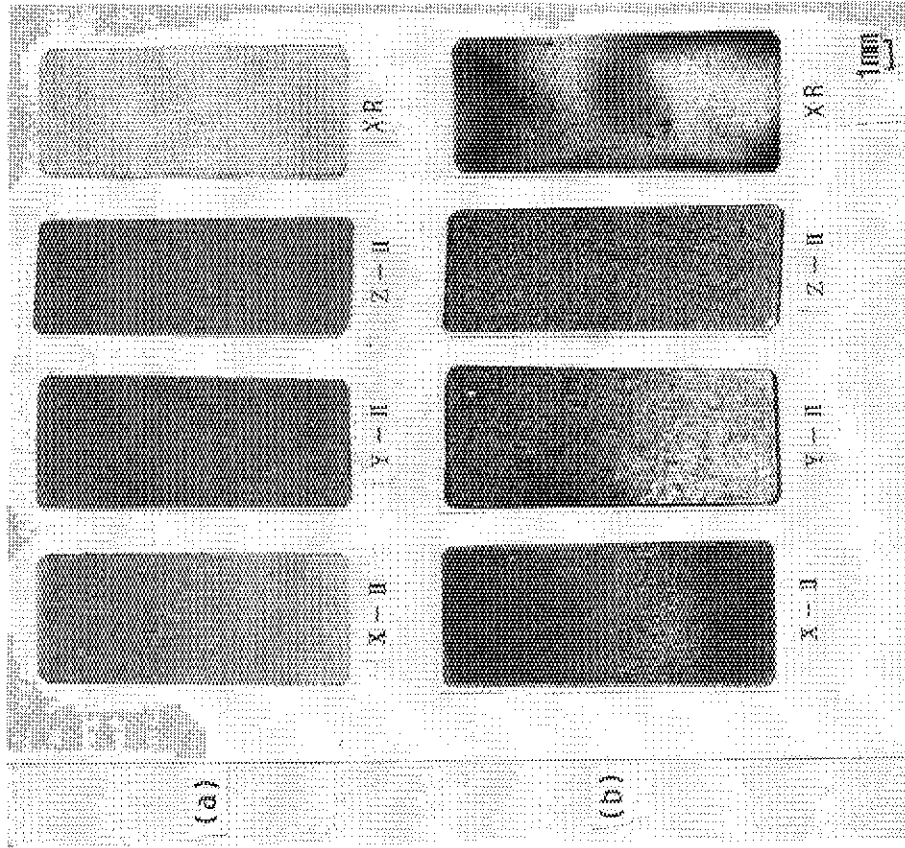


Photo. 4 Surface macrographs of the specimens of the second series test. (a) after exposure to JAERI-type B helium at 1000°C for 1000h and (b) after exposure to JAERI-type B helium at 1000°C for 1000h followed by ultrasonic vibration in acetone.

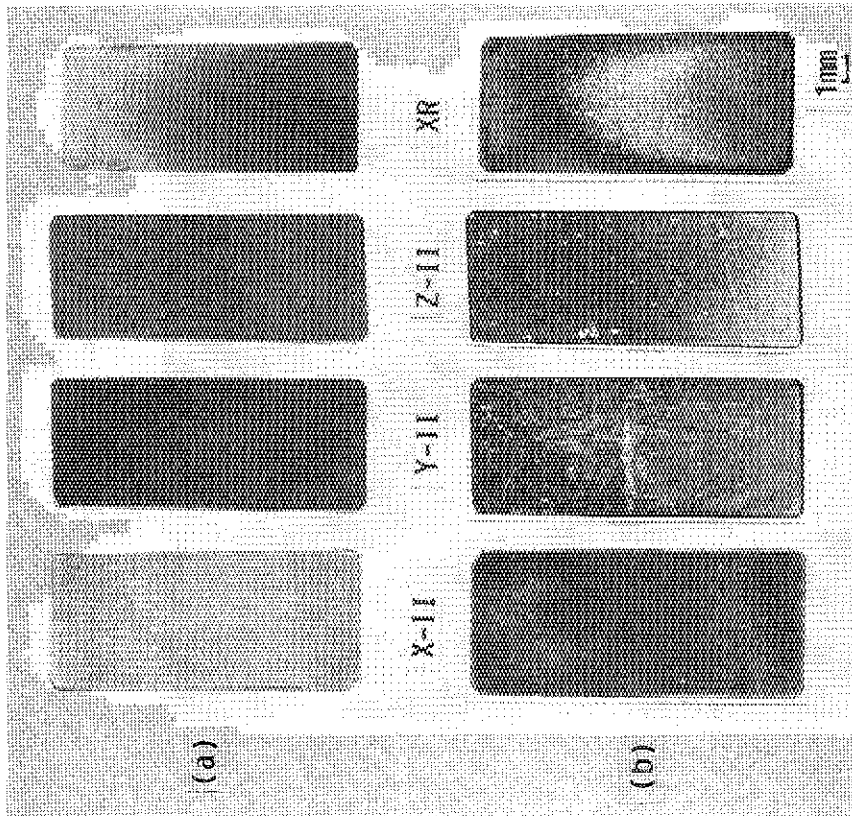


Photo. 3 Surface macrographs of the specimens of the second series test. (a) after exposure to JAERI-type B helium at 950°C for 1000h and (b) after exposure to JAERI-type B helium at 950°C for 1000h followed by ultrasonic vibration in acetone.

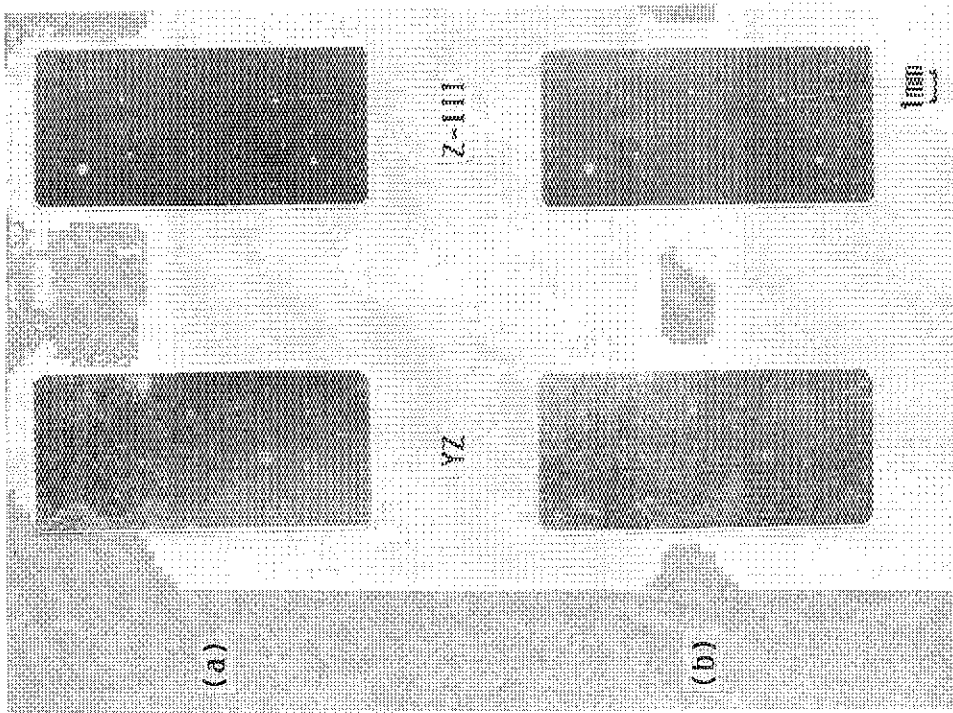


Photo. 5 Surface macrographs of the specimens of the third series test. (a) after exposure to JAERI-type B helium at 950°C for 1000h and (b) after exposure to JAERI-type B helium at 950°C for 1000h followed by ultrasonic vibration in acetone.

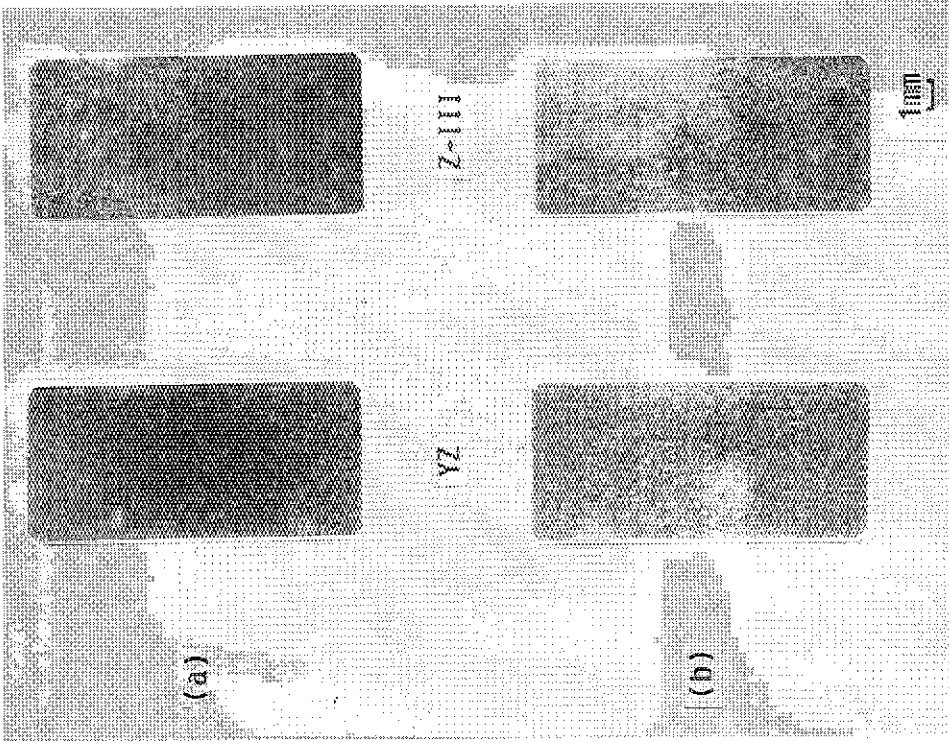
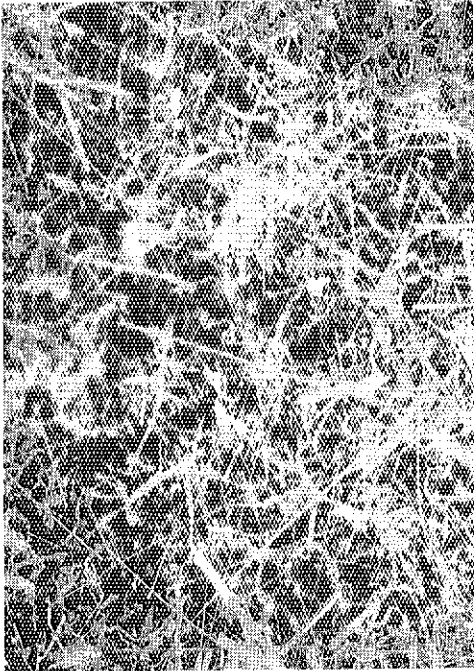
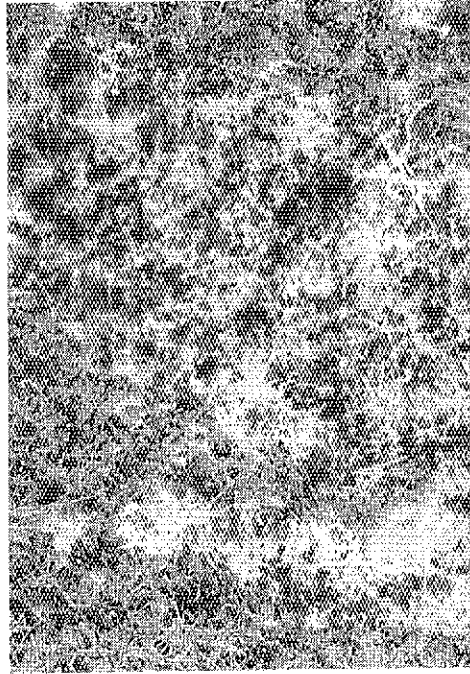


Photo. 6 Surface macrographs of the specimens of the third series test. (a) after exposure to JAERI-type B helium at 1000°C for 1000h and (b) after exposure to JAERI-type B helium at 1000°C for 1000h followed by ultrasonic vibration in acetone.

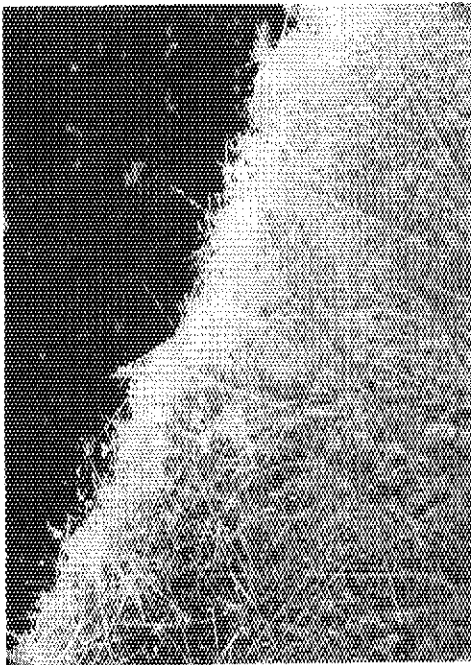


Y

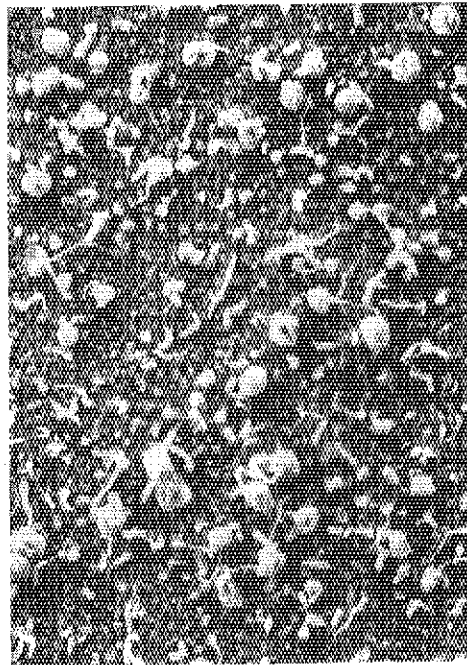


10μm

XR



X



Z

Photo. 7 SEM micrographs of the surfaces of the specimens after exposure to JAERI-type B helium at 1000°C for 1000h

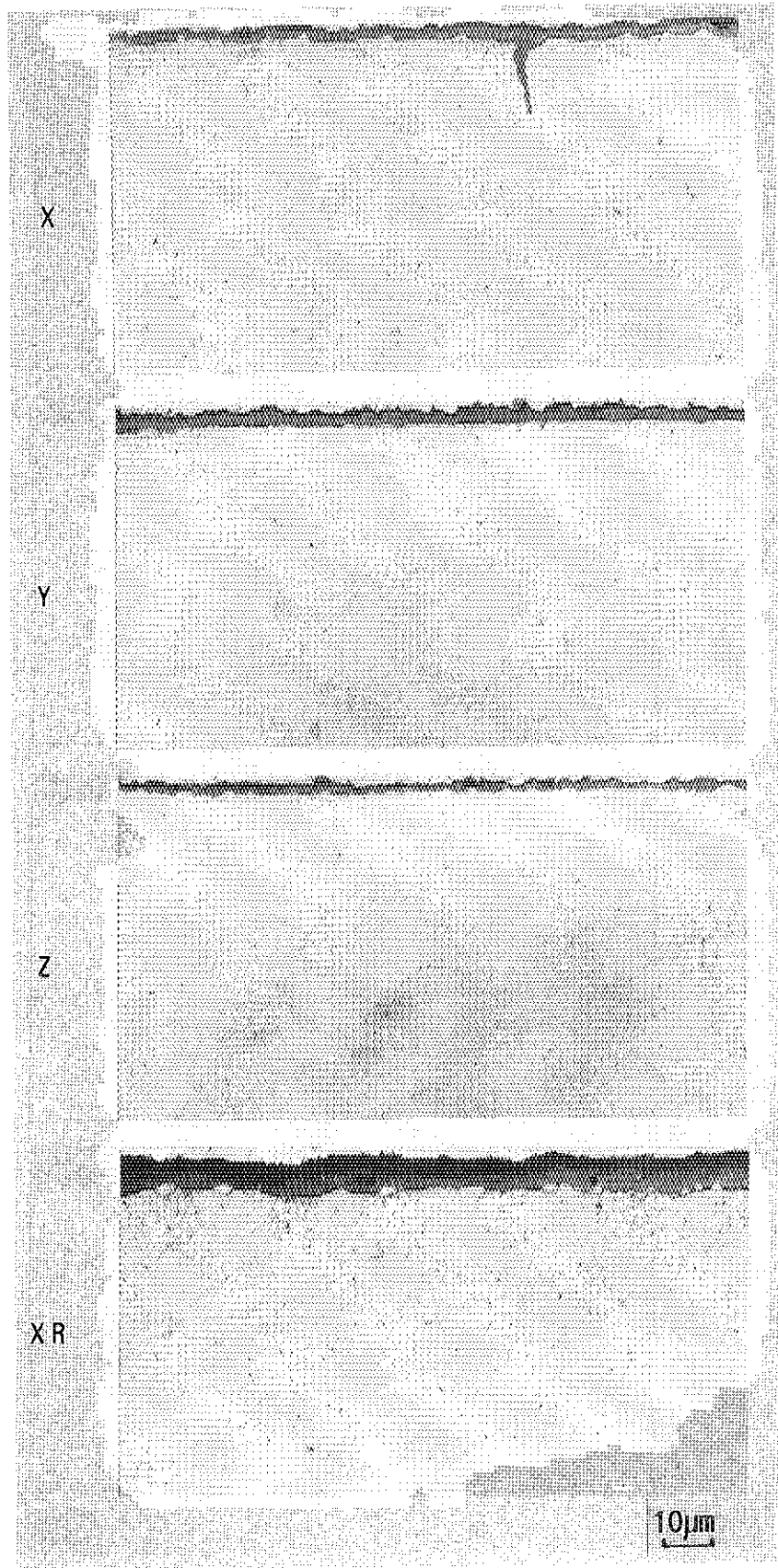


Photo. 8 Cross-sectional views of the surface oxide film and of the alloy matrix after exposure to JAERI-type B helium at 1000°C for 1000h in the first series test

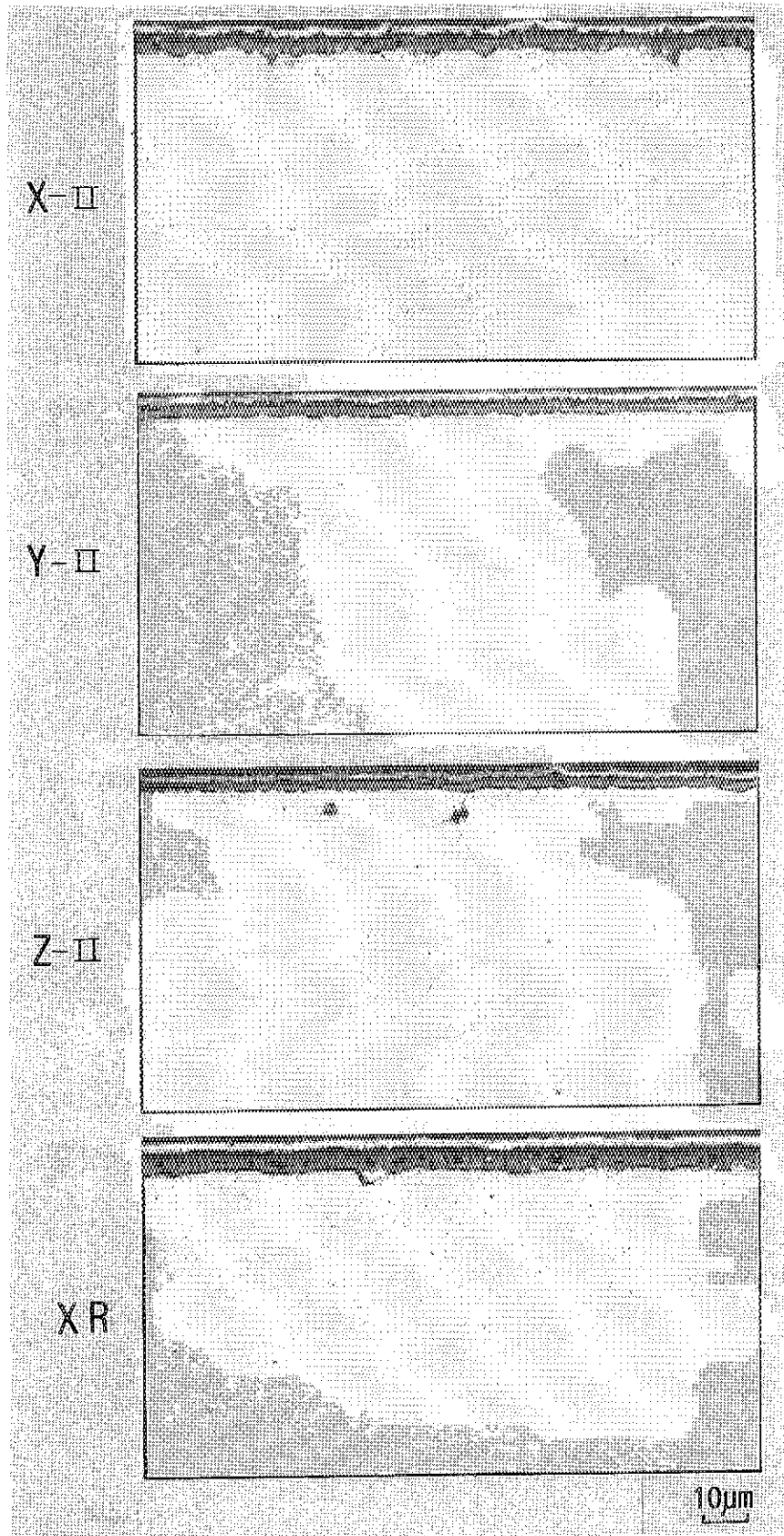


Photo. 9 Cross-sectional views of the surface oxide film and of the alloy matrix after exposure to JAERI-type B helium at 950°C for 1000h in the second series test

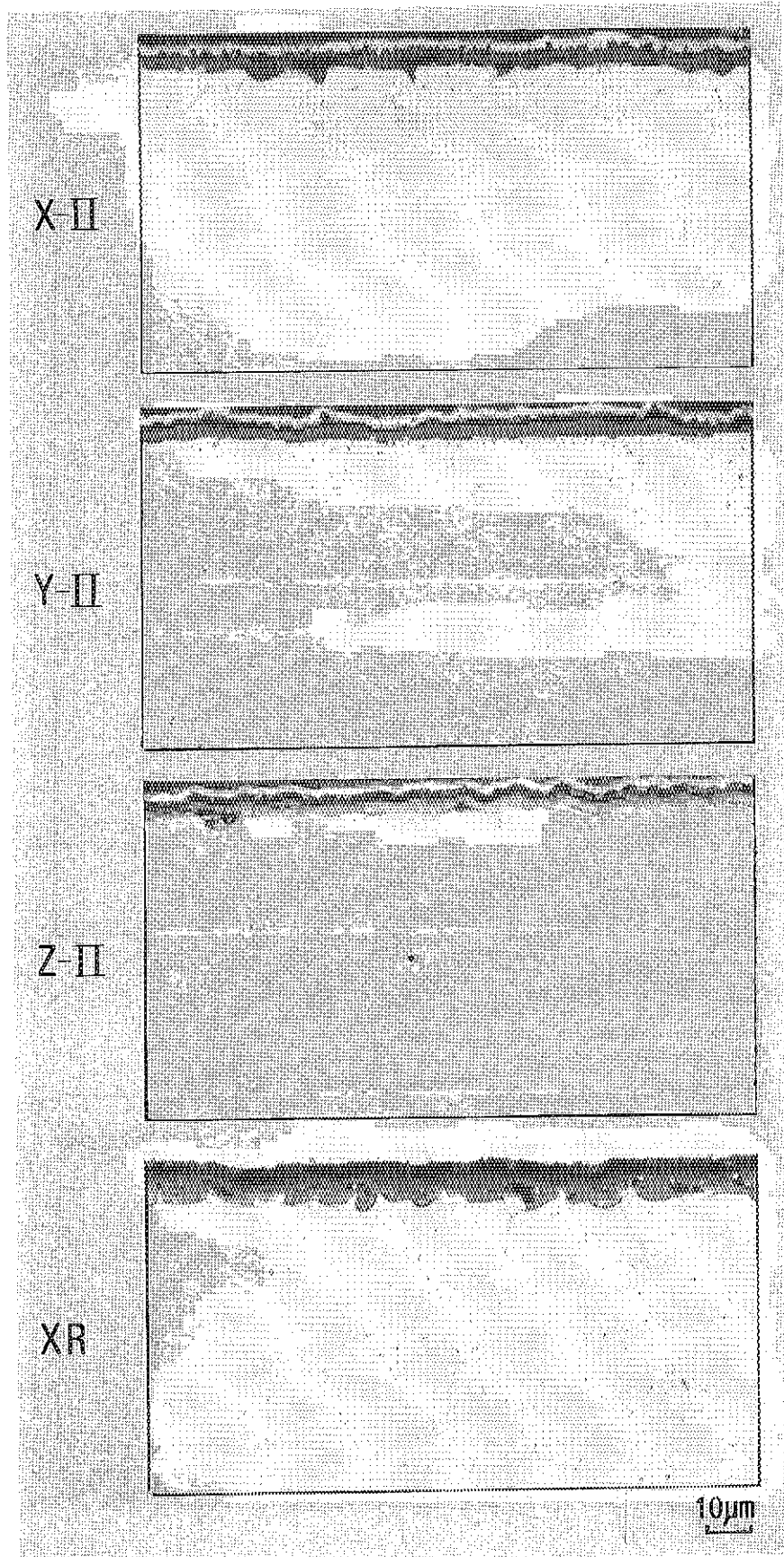


Photo. 10 Cross-sectional views of the surface oxide film and of the alloy matrix after exposure to JAERI-type B helium at 1000°C for 1000h in the second series test

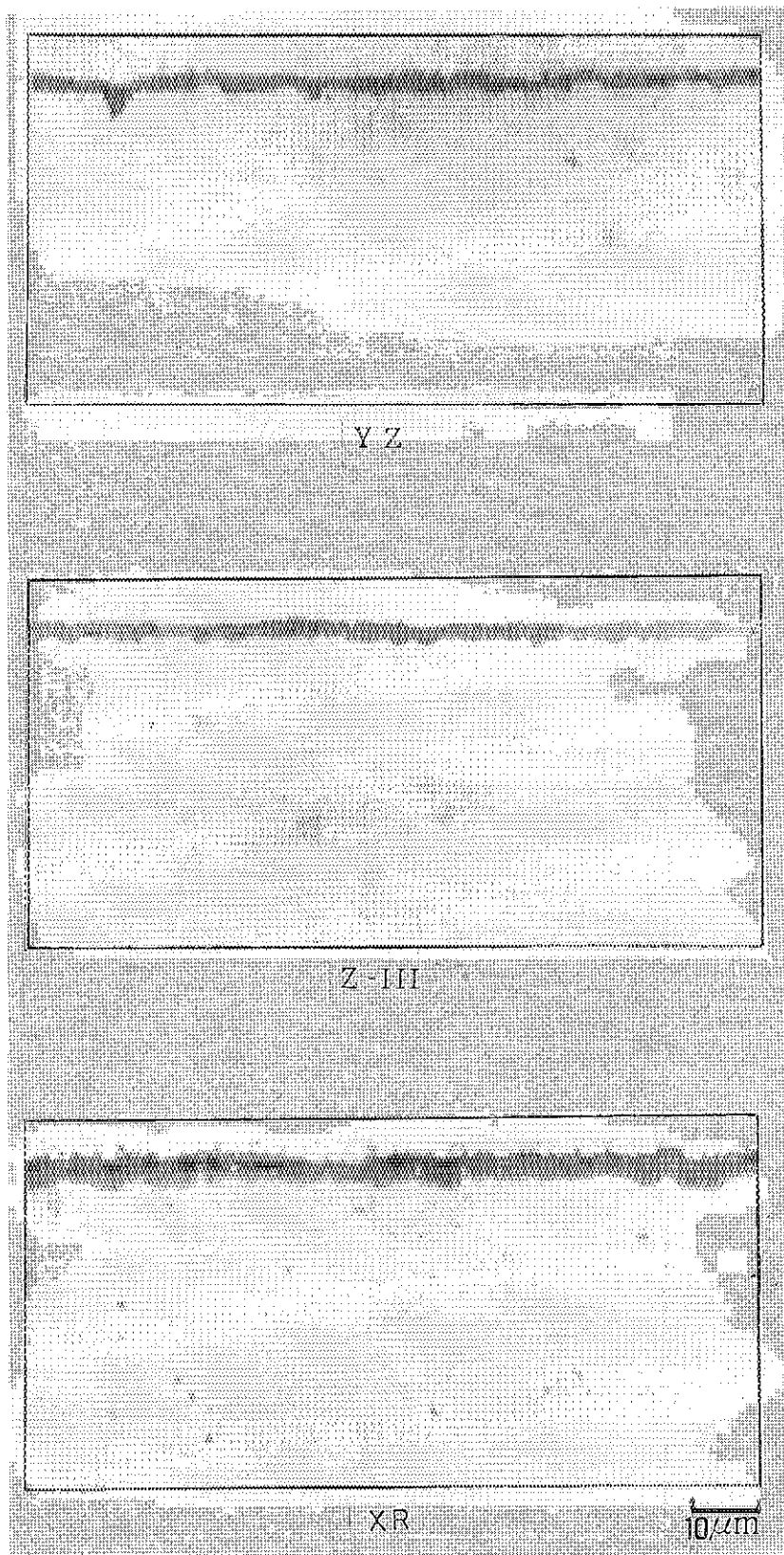


Photo. 11 Cross-sectional views of the surface oxide film and of the alloy matrix after exposure to JAERI-type B helium at 950°C for 1000h in the third series test

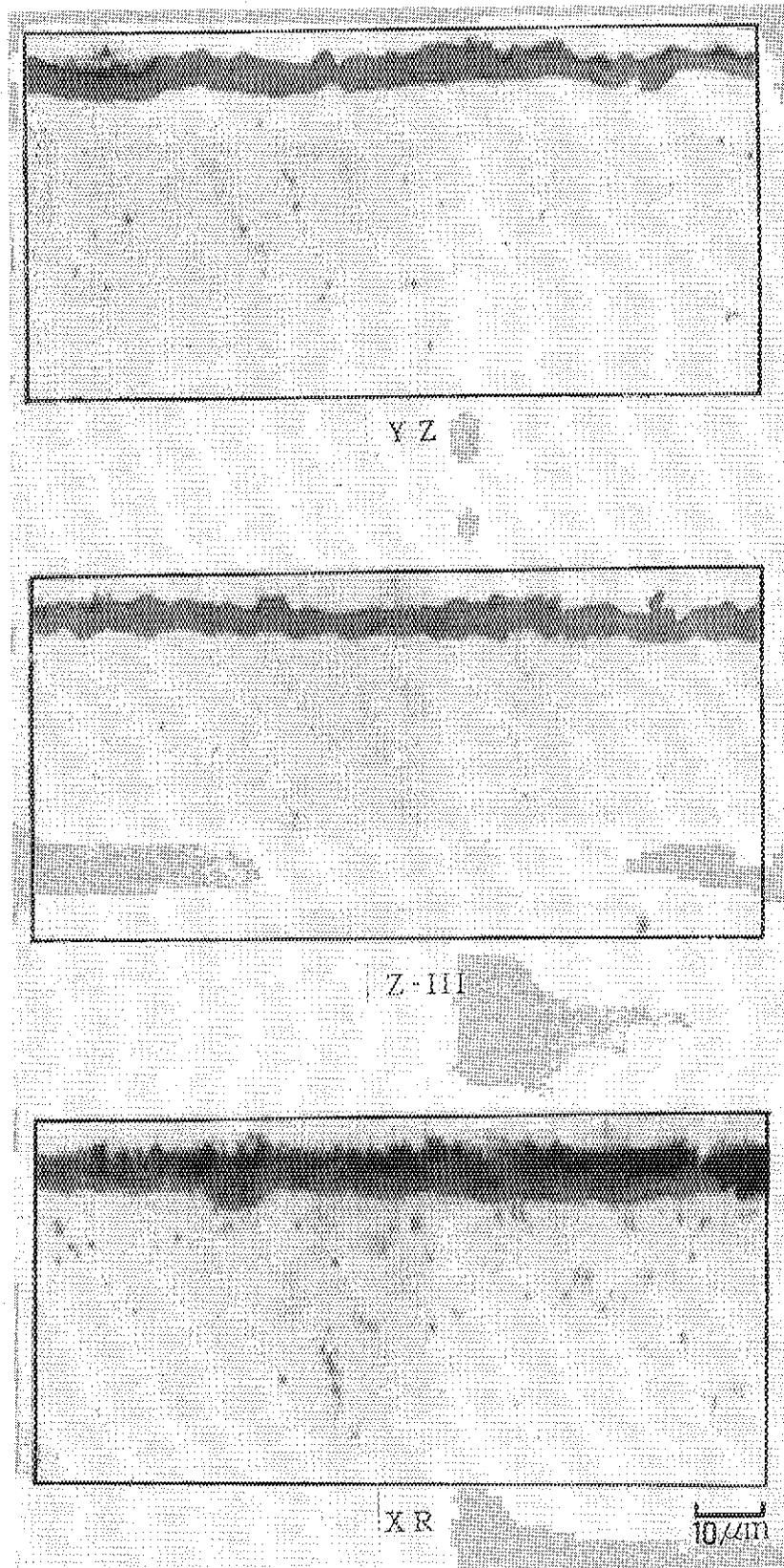


Photo. 12 Cross-sectional views of the surface oxide film and of the alloy matrix after exposure to JAERI-type B helium at 1000°C for 1000h in the third series test

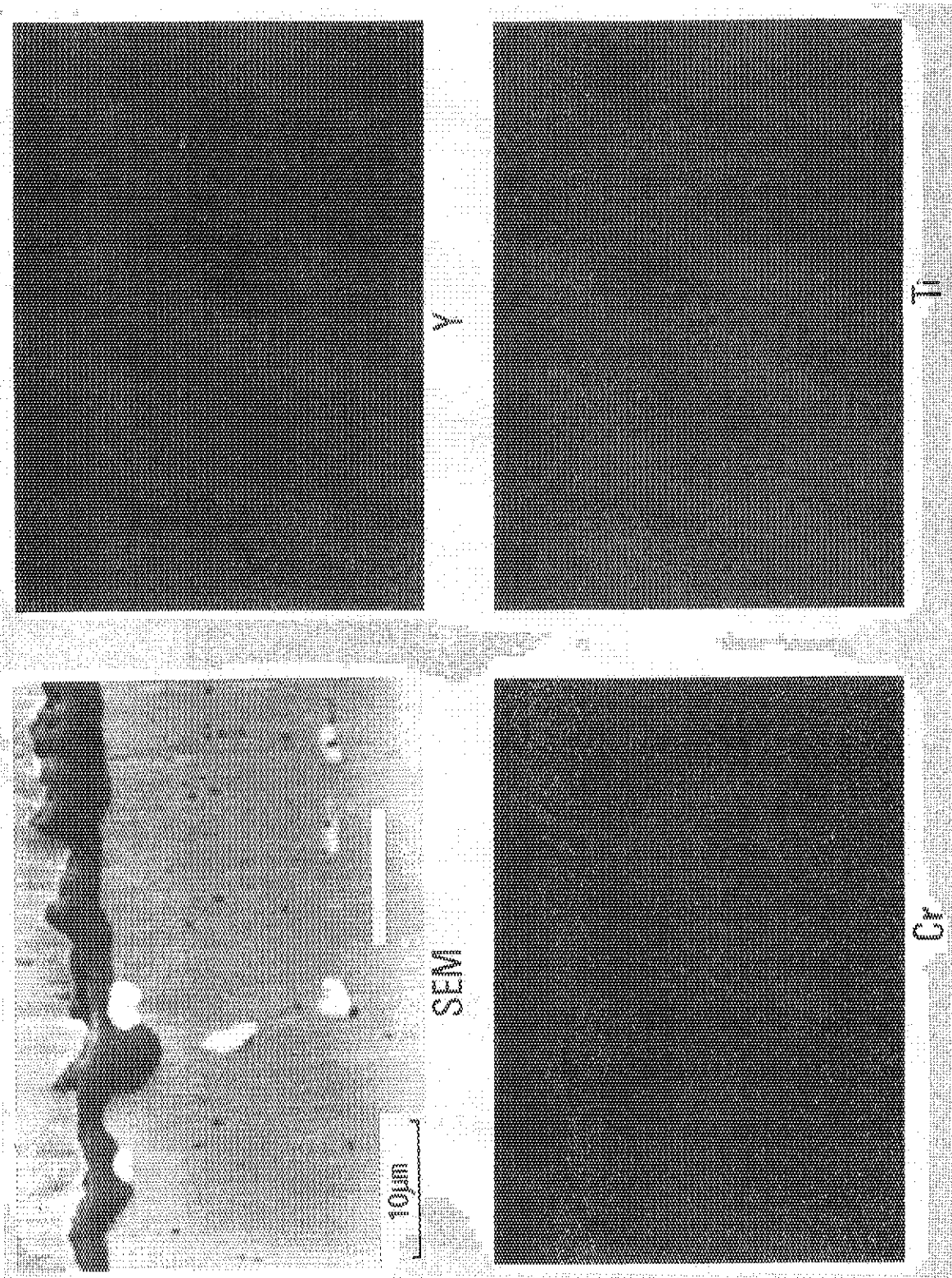


Photo. 13 SEM image and characteristic X-ray images of Cr, Y and Ti in the surface region of alloy YZ after exposure to JAERI-type B helium at 1000°C for 1000h

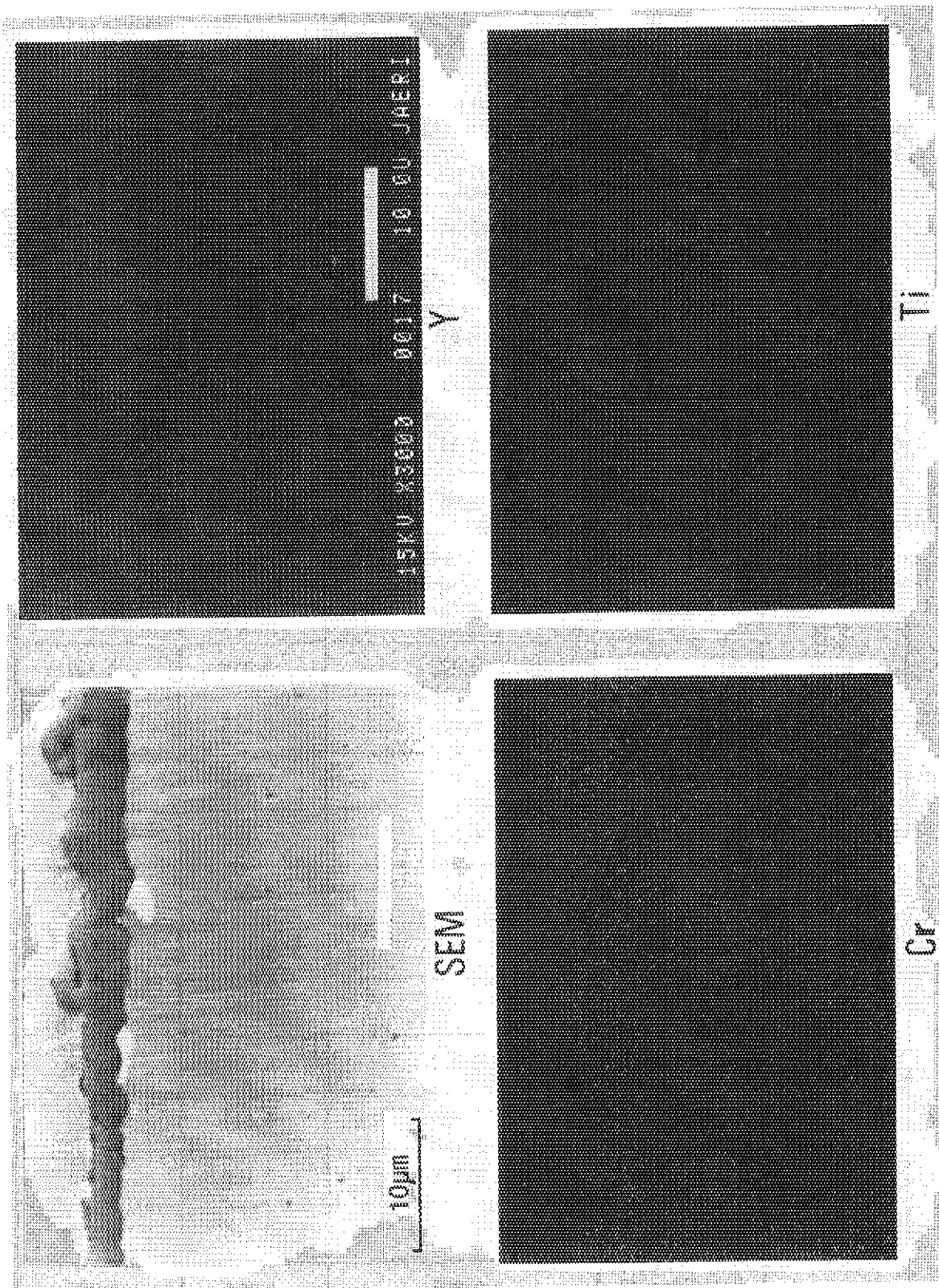


Photo. 14 SEM image and characteristic X-ray images of Cr, Y and Ti in the surface region of alloy Z-III after exposure to JAERI-type B helium at 1000°C for 1000h

付 録

本研究で得た腐食試験データをTable A-1に示す。

Table A-1 Results of corrosion tests in JAERI-type B helium for 1000 h.

Test series	Temperature (°C)	Material	Mass gain (including loose oxide) (mg/cm ²)	Carbon gain (mg/cm ²)	Oxygen pickup (mg/cm ²)
1st series	1000	Alloy X	0.44	-0.17	0.61
		Alloy Y	0.49	-0.10	0.59
		Alloy Z	0.18	-0.17	0.35
		Hastelloy XR	1.08	0.09	0.99
2nd series	950	Alloy X-II	0.954	0.198	0.756
		Alloy Y-II	0.498	0.038	0.460
		Alloy Z-II	0.485	0.077	0.408
		Hastelloy XR	0.928	0.145	0.783
	1000	Alloy X-II	0.635	-0.084	0.719
		Alloy Y-II	0.374	-0.168	0.542
		Alloy Z-II	0.402	-0.081	0.483
		Hastelloy XR	1.375	0.212	1.163
3rd series	950	Alloy YZ	0.276	0.064	0.212
		Alloy Z-III	0.309	0.031	0.278
		Hastelloy XR	0.569	0.047	0.522
	1000	Alloy YZ	0.271	-0.102	0.373
		Alloy Z-III	0.143	-0.140	0.283
		Hastelloy XR	0.825	0.056	0.769