

炭酸ガス冷却炉におけるオーステナイト系
炉心材料の腐食に関する調査・検討
(研究報告)

2000年3月

核燃料サイクル開発機構
大洗工学センター

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村村松4番地49

核燃料サイクル開発機構

技術展開部 技術協力課

Inquires about copyright and reproduction should be addressed to:

Technical Cooperation Section,

Technology Management Division,

Japan Nuclear Cycle Development Institute

4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki, 319-1184,

Japan

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)

2000

(A)

The survey and evaluation of oxidation for core material of the austenitic stainless steels in carbon dioxide gas-cooled reactor

Shunji MIZUTA^{b)}, Akihiko Uehira^{b)}, Shigeharu UKAI^{b)}

Abstract

It is necessary for feasibility study of fast reactor to evaluate the oxidation of the austenitic stainless steels in the case of using for core material in carbon dioxide gas-cooled reactor. The properties for oxidation of austenitic stainless steels in carbon dioxide were surveyed in literatures and the data were selected after evaluation of factors for oxidation in carbon dioxide. The equation of oxidation in carbon dioxide for PE16, 20Cr/25Ni/Nb, 18Cr-8Ni and JNC cladding materials were proposed.

The equation for oxidation of austenitic stainless steels were expressed as upper limit for the equation according to parabolic law. The equation for JNC cladding materials (PNC316, PNC1520, 14Cr-25Ni) was proposed based the oxidation behavior of 18Cr-8Ni which is same oxidation region for weight gain in three-component system of Fe-Cr-Ni, in addition to evaluate of effect for silicon content. The oxidation equation of 20Cr/25Ni/Nb was applied to the high Ni alloy of JNC cladding material.

The obtained equation is as follows,

$$X = 4.4 W \times 1000$$

$$W = \sqrt{(kp \cdot t)}$$

$$kp = \alpha \cdot \exp(-Q/(RT))$$

X : oxide thickness [μm]

W : weight gain [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$]

kp : parabolic rate constant [$\text{g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$]

t : time [sec]

α : constant [$\text{g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$]

Q : activation energy [$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$]

R : gas constant [$8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$]

T : temperature [K]

① PE 1 6 : $kp = 1.090 \times 10^{-3} \exp(-192,500/(RT))$

② 20Cr/25Ni/Nb : $kp = 1.651 \times 10^{-2} \exp(-201,300/(RT))$

High Ni alloy (JNC)

③ 18Cr-8Ni : $kp = 1.503 \times 10^{-8} \exp(-60,000/(RT))$

④ PNC316, PNC1520 : $kp = 1.503 \times 10^{-8} \exp(-60,000/(RT)) \times 0.62^2$
14Cr-25Ni (JNC)

The weight gain is ③>④>②>① in order.

1) O-arai engineering center, Nuclear fuel research group, System engineering technology division

目 次

1.はじめに	1
2.文献調査	2
3.炭酸ガス腐食メカニズム	3
3. 1 酸化膜の結晶構造	3
3. 2 酸化膜の成長	3
4.炭酸ガス腐食に影響を及ぼす因子	4
4. 1 S i 添加量	4
4. 2 表面仕上げ状態	4
4. 3 炭酸ガス不純物量	4
4. 4 結晶粒度	4
5.炭酸ガス腐食式	5
5. 1 P E 1 6 の炭酸ガス腐食式	5
5. 2 2.0 Cr / 25 Ni / N b の炭酸ガス腐食式	6
5. 3 18 Cr-8 Ni, 321の炭酸ガス腐食式	6
5. 4 J N C 材 (PNC316, PNC1520, 14Cr-25Ni鋼, 高Ni鋼) の炭酸ガス腐食式	7
6.まとめ	9
7.参考文献	10

表

表1.1	炭酸ガス環境下でのオーステナイト鋼の材料特性に関する文献(1)	11
表1.2	炭酸ガス環境下でのオーステナイト鋼の材料特性に関する文献(2)	12
表2	被覆管材料の代表的な化学成分[32]	13
表3	・PE16画像読み込みデータの単位換算[32]	13
表4.1	20Cr/25Ni/Nbの酸化速度データ[33] (825°C, CO ₂ ガス中)	14
表4.2	20Cr/25Ni/Nbの重量増加データ[41] (550°C)	14
表4.3	20Cr/25Ni/Nbの重量増加データ[41] (650°C)	14
表5.1.1	20Cr/25Ni/Nb文献データ[16]の単位換算 (750°C)	15
表5.1.2	20Cr/25Ni/Nb文献データ[16]の単位換算 (800°C)	15
表5.1.3	20Cr/25Ni/Nb文献データ[16]の単位換算 (850°C)	16
表5.1.4	20Cr/25Ni/Nb文献データ[16]の単位換算 (900°C)	17
表5.2	20Cr/25Ni/Nb文献データ[32]の単位換算 (400~850°C)	17
表5.3	20Cr/25Ni/Nb文献データ[33]の単位換算 (825°C)	17
表5.4	20Cr/25Ni/Nb文献データ[36]の単位換算 (900~1100°C)	18
表5.5	20Cr/25Ni/Nb文献データ[41]の単位換算 (550~650°C)	18
表5.6	20Cr/25Ni/Nb文献データ[46]の単位換算 (750~900°C)	19
表6	AISI321の化学成分[6]	20
表7.1	AISI321の重量増加データ[6] (650°C)	20
表7.2	18Cr-8Niの重量増加データ[19] (550~650°C)	21
表8.1	18Cr-8Ni (AISI321)文献データ[6]の単位換算 (0.3~0.7Si, 650°C)	22
表8.2	18Cr-8Ni 文献データ[17]の単位換算 (600~980°C)	22
表8.3	18Cr-8Ni 文献データ[19]の単位換算 (550~650°C)	22
表8.4.1	18Cr-8Ni (BS 1504-821) 文献データ[22]の単位換算 (600°C)	23
表8.4.2	18Cr-8Ni (真空アニール材) 文献データ[22]の単位換算 (600°C)	23
表8.5	18Cr-8Ni 文献データ[25]の単位換算 (520°C)	23
表8.6	18Cr-8Ni (AISI321)文献データ[32]の単位換算 (450~700°C)	23

図

図 1 オーステナイト・ステンレス鋼の酸化膜の成長過程[12]	24
図 2 炭酸ガス腐食に Si 添加量の及ぼす影響[6] (650°C, 5000h)	24
図 3 酸化スケール断面の S T E Mによる元素分析結果[37] (20Cr/25Ni/Nb, 825°C, 4900h)	25
図 4 炭酸ガス腐食による酸化スケールの模式図[34] (20Cr/25Ni/Nb, 825°C)	25
図 5 表面処理の酸化速度に及ぼす効果[6] (AISI321, 650°C)	26
図 6 炭酸ガス中の水分濃度の酸化速度に及ぼす効果[7] (18Cr/9Ni/Ti, 660°C)	26
図 7 酸化速度に及ぼす結晶粒径の影響[22] (600°C)	27
図 8 オーステナイト系鋼と P E 1 6 の炭酸ガス中の酸化データの比較[32]	27
図 9 文献データのアレニウスプロット (P E 1 6)	28
図10 P E 1 6 の炭酸ガス腐食量	28
図11.1 20Cr/25Ni/Nbの酸化速度[16] (750°C)	29
図11.2 20Cr/25Ni/Nbの酸化速度[16] (800°C)	29
図11.3 20Cr/25Ni/Nbの酸化速度[16] (850°C)	30
図11.4 20Cr/25Ni/Nbの酸化速度[16] (900°C)	30
図11.5 20Cr/25Ni/Nbの炭酸ガスによる酸化速度[36] (900, 950°C)	31
図11.6 20Cr/25Ni/Nbの炭酸ガスによる酸化速度[36] (1000, 1050°C)	31
図11.7 20Cr/25Ni/Nbの炭酸ガスによる酸化量[46] (750~900°C, 40000h)	32
図12 文献データのアレニウスプロット (20Cr/25Ni/Nb)	33
図13 20Cr/25Ni/Nbの炭酸ガス腐食量	33
図14.1 18Cr-8Niの放物線定数[17]	34
図14.2 18Cr-8Niの酸化増加[25] (520°C)	34
図15 文献データのアレニウスプロット (18Cr-8Ni)	35
図16 18Cr-8Niの炭酸ガス腐食量	35
図17.1 P E 1 6 の炭酸ガス腐食量 (ノミナル式)	36
図17.2 20Cr/25Ni/Nbの炭酸ガス腐食量 (ノミナル式)	36
図17.3 18Cr-8Niの炭酸ガス腐食量 (ノミナル式)	36
図18 鉄-クロム合金の高温酸化に及ぼすクロム含有量の影響	37
図19 Fe-Ni合金の酸化速度 (スケール厚さ) とスケールの組成 (977°C および 1000°C, 5hr) (Wulf, et al)	37
図20 Fe-Cr-Ni合金の酸化 (1000°C, 7.5 hr) (Scheil, Kiwit)	37
図21 J N C 材の炭酸ガス腐食量 (PNC316, PNC1520, 14Cr-25Ni)	38

1. はじめに

FBRサイクルに関する事業の進め方について、サイクル機構・中長期事業計画では、中期的にはFBRサイクル全体で軽水炉とその関連核燃料サイクルと比肩する経済性を達成すべく研究開発を進めるとの方針としている。このようなFBRサイクル実用化像構築に向けての具体的な展開は、経済性向上を最優先にして、5年程度の期間毎に研究開発の方向性および成果について広く評価を受けて次の期間の研究開発を具体化する方式で進めることとしている。

中長期事業計画を受けて、FBR実用化戦略調査研究について、平成10年度には予備的に幅広い技術選択肢の検討が行われた。この幅広い技術選択肢の検討では、ガス(CO₂、He)冷却炉、重金属(Pb)冷却炉、小型モジュール炉等について、文献調査に基づいて各オプションの特性が検討され、技術的成立性（構造健全性（含耐震性）、安全性、製作建設性、運転性、保守補修性、特有の開発課題）を評価すると共に、実用化の4視点（経済性、資源の有効利用、環境負荷低減、核不拡散性）及び開発リスク、戦略の観点から評価された。その結果、ガス炉、重金属炉、小型モジュール炉、沸騰水型炉、超臨界水炉、溶融塩炉等が選定された。

このようにして実用化戦略調査研究のために予備検討で選定されたガス炉の内、炭酸ガス冷却炉の炉心材料としてオーステナイト系鋼を使用する場合については、炭酸ガスによる腐食挙動について評価しておく必要がある。ここでは公開文献調査を実施することによって、炭酸ガス腐食量について検討した。炭酸ガス腐食量の検討はオーステナイト系材料の炭酸ガス腐食に関する文献約50件について行い、文献データを図表から読みとて、PE16（英国材）、20Cr/25Ni/Nb（AGR材）、18Cr-8Ni及びJNC材に関する炭酸ガス腐食式の策定を実施した。

2. 文献調査

文献調査は表1に示すような約50件に関して実施した。オーステナイト系鋼種としてはAGRで用いられている20Cr/25Niが全文献中の6割程度を占めており、その他として2割程度は18Cr-8Ni鋼に関する文献があった。また、PE16に関する文献も1件認められた。文献の内容としては以下に示すような4項目に大別できると考えられる。

- ①炭酸ガス腐食メカニズム
- ②炭酸ガス腐食に影響を及ぼす因子の研究（成分、表面仕上げ、炭酸ガス純度等）
- ③炭酸ガス腐食量
- ④表面処理（Ce, Y, La, Si等のコーティング）

①②について調査した上で、炭酸ガス腐食式策定に使用できると考えられる文献データを選定することにした。

なお、④表面処理に関してはイオン注入、CVD等によるコーティング処理についての記述であるが、そのような表面処理を行うことはコストアップの要因になると考えられるため、今回の腐食式策定においては評価対象から除外することにした。

3. 炭酸ガス腐食メカニズム

オーステナイト系ステンレス鋼の炭酸ガスによる腐食メカニズムについて、酸化膜の結晶構造と酸化膜の成長について以下に記述する。

3. 1 酸化膜の結晶構造 [12]*

オーステナイト系ステンレス鋼の酸化膜は2系統からなる。一つは菱面体構造をもった Cr_2O_3 と $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ の系のものと、もう一つはスピネル構造で、これらが混在している構造である。

* : []内の数字は表1の文献Noに対応することとする。以下同様とする。

3. 2 酸化膜の成長 [12]

図1はオーステナイト系ステンレス鋼の酸化膜の成長過程を簡単にモデル化したものである。

酸化の初期にはCrが選択的に酸化されやすく、 Cr_2O_3 を基にした薄い酸化膜が表面にでき、粒界などの金属の内部からCrが拡散しやすいところには少し厚い酸化膜ができる。

Cr_2O_3 内の陽イオンの拡散速度は非常に遅いので、保護性の良い酸化膜であるが、時間がたつにつれて Cr_2O_3 の薄いところからFe、Mn、Ni、Crなどの陽イオンが拡散して外に出て酸化されスピネル酸化膜を形成する。Crは選択的に酸化されるので、金属表面のCr含有量は低下しており、このような状態で酸化膜に剥離が起こり再酸化されると、最初は保護性の劣る $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ が多く生成し、スピネル酸化物の生成を抑制するため酸化速度は局部的に速くなり孔食酸化になる。孔食の成長速度もほぼ放物線に従うことが明らかにされている。

4. 炭酸ガス腐食に影響を及ぼす因子

炭酸ガス腐食に影響を及ぼす因子としては以下の項目が挙げられると考えられる。このうち製造条件を同じにした場合には、S i 添加量の影響が最も大きくなると判断され、その影響はS i 添加量を0.4%から0.6%にわずか0.2%増加させることによって、その腐食量は60%程度まで低減できると考えられる。

4. 1 S i 添加量

図2[6]にはS i 添加量の炭酸ガス腐食に及ぼす影響について示す。S i 添加量が増す程、炭酸ガス腐食量は小さくなる傾向にある。このメカニズムとしては図3[37]に示すようにマトリックスと酸化物界面にS i層ができるこことによってFe等の拡散を抑制することができ、保護性の劣るスピネル酸化物の生成を抑制することができることに起因すると考えられる。図4[34]には20Cr/25Ni/Nbの炭酸ガス腐食に及ぼすS i層の影響が模式的に示されている。

4. 2 表面仕上げ状態

図5[6]には表面仕上げ状況の炭酸ガス腐食に及ぼす影響を示した。炭酸ガス腐食量は表面の平滑な方が大きくなる傾向にある。これは、保護性の良いCrを多く含む酸化膜を生成するためにはCrの拡散を容易にすることが必要であり、表面の塑性変形部分を研磨等で完全に除去すると表面のすべり線や応力が除去されてCrが拡散しにくくなるからと考えられている[12]。そのため表面仕上げを塑性変形の大きいショットブラスト等で施すと厚い膜が容易にできて、耐酸化性は向上すると考えられている[12]。

4. 3 炭酸ガス不純物量

炭酸ガス中の不純物として、水分が含まれていると腐食量は増大する傾向にある（図6[7]）。そのため、炭酸ガスの不純物濃度の適切な管理が必要と考えられる。

4. 4 結晶粒度

図7[22]に示すように結晶粒径が大きくなると腐食量は増加する傾向にある。これは単位面積当たりに含まれる粒界が減少することにより、Crの拡散が低下することによると考えられる[12]。

5. 炭酸ガス腐食式

オーステナイト系の材料は900°C程度まではブレイクアウェイした例がないとの記述[12]からも推察されるように、炭酸ガス腐食量は放物線則に従うことが知られている。そのため、今回は以下に示す放物線則の式¹⁾を用いることによって、炭酸ガス腐食式を策定した。

$$W = \sqrt{(kp \cdot t)} \quad \dots \dots \textcircled{1}$$

$$kp = \alpha \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad \dots \dots \textcircled{2}$$

W : 腐食量(g・cm⁻²)

kp : 放物線定数 (g²・cm⁻⁴・sec⁻¹)

t : 腐食時間 (sec)

α : 定数 (g²・cm⁻⁴・sec⁻¹)

Q : 活性化工エネルギー (J・mol⁻¹)

R : (J・K⁻¹・mol⁻¹)

T : 温度 (K)

また、腐食量から腐食代への換算は以下の関係[25]を用いた。

$$1 \text{mg} \cdot \text{cm}^{-2} = 4.4 \mu\text{m} \quad \dots \dots \textcircled{3}$$

5. 1 P E 1 6 の炭酸ガス腐食式

この鋼の化学成分を表2[32]に示した。図8[32]には使用文献データを示し、また表3には図8から読みとった値の換算結果を示した。データの温度範囲は400~800°Cであった。図9にはアレニウスプロットの結果を示しており、腐食量の上限値を用いて炭酸ガス腐食式は策定した。

得られた放物線定数は以下の値である。

$$kp = 1.090 \times 10^{-3} \exp\left(-\frac{192,500}{RT}\right) (\text{g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{sec}^{-1})$$

上式と③より得られた腐食厚さの各温度との関係を図10に示した。P E 1 6 の炭酸ガス腐食量は今回策定した4鋼種の中で最も小さく、800°C、50,000hrにおいても40 μm程度であった。

5. 2 20Cr/25Ni/Nbの炭酸ガス腐食式

この鋼の化学成分を表2[32]に示す。また表4.1～4.3[33,41]及び図6[32]、図11.1～11.7[16,36,46]には使用文献データを示した。表5.1～5.6には文献の図表から読みとった値の換算結果を示した。炭酸ガス腐食に関するデータは550～1100°Cの範囲にあった。図12にはアレニウスプロットの結果を示しており、データの上限値で炭酸ガス腐食式を策定した。

得られた放物線定数は以下の値である。

$$kp = 1.651 \times 10^{-2} \exp \left(-\frac{201,300}{RT} \right) (\text{g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{sec}^{-1})$$

上式と③より得られた腐食厚さの各温度との関係を図13に示した。

20Cr/25Ni/Nbの炭酸ガス腐食量は今回策定した4鋼種の中で二番目に小さく、800°C, 50000hrで96 μm程度であった。

5. 3 18Cr-8Ni、321の炭酸ガス腐食式

321の化学成分を表6[6]に示す。また表7.1, 7.2[6,19] 及び 図7[22]、図8[32]、図14.1, 14.2[17,25]には使用文献データを示した。表8.1～8.6には文献の図表から読みとった値の換算結果を示した。文献データは800°Cを越えるデータについては、それ以下の温度における腐食傾向からの増大の傾向が認められたため、今回のフィッティングでは800°C以下のデータを使用した。これは孔食が発生したためと考えられる。また、1000°C×24hr真空焼鈍された316は、実用材に対してはそのような熱処理を行うことは実際的ではないこと、及び他の316に比べて結晶粒径が大きいため極端に腐食量が大きくなっているため除外した。図15にはアレニウスプロットの結果を示したが、データの上限値で設計式を決めた。

得られた放物線速度定数は以下の値である。

$$kp = 1.503 \times 10^{-8} \exp \left(-\frac{60,000}{RT} \right) (\text{g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{sec}^{-1})$$

この式と③より得られた腐食厚さの各温度との関係を図16に示した。

18Cr-8Niの腐食厚さは今回策定した4鋼種の中で最も大きく、600°C, 50000hrにおいては116 μmであった。

5. 4 J N C 材 (PNC316,PNC1520,14Cr25Ni鋼,高Ni鋼) の炭酸ガス腐食式

J N C 材料の炭酸ガス腐食に関するデータは全くないため、PE16、20Cr/25Ni/Nb及び18Cr-8Niで策定された式の J N C 材への適用性について検討した。既に策定されたPE16、20Cr/25 Ni/Nb及び18Cr-8Niの腐食式はデータの上限値によって定めているが、データのばらつきが3鋼種でかなり異なり、20Cr/25Ni/NbのデータのばらつきはPE16よりも大きいことから、策定式では20Cr/25 Ni/Nbの方がPE16よりも腐食量は大きくなっている。しかし、ノミナル式により計算した腐食量を3鋼種で比較すると(図17.1～図17.3)、PE16の方が20Cr/25Ni/Nbよりも腐食量は大きくなっている。これは図8で比較されている傾向と一致している。また、18Cr-8Niの腐食量もノミナル式では800°C×50000hで90 μm程度の腐食量であり、上限式で求められた250 μmと比べて約1/3程度に小さくなっている。そのため、20Cr/25 Ni/Nb及び18Cr-8 Niの上限データを用いて策定された腐食式はかなりの保守性を担保していると考えられる。

添加元素としてCrを添加すると耐酸化性が増すことは良く知られており、18%以上になると非常に耐酸化性は向上することが知られている²⁾(図18)。これはCr添加量の増加に伴って形成される酸化層の形態が異なり、18Cr以上になると保護性の高いCr₂O₃のみが生成することによるとされている。ところが、PE16のCr添加量は15Crであり、18Cr-8NiよりもCr量は少ないにもかかわらず、耐酸化性は18Cr-8Niよりも向上しており、腐食量は小さい傾向にある。このため耐酸化性にはNi添加量も影響しているのではないかと考えられる。図19³⁾にはFeの酸化速度に及ぼすNi添加量の影響について示しており、Feの酸化速度は10～15Niによって、1/10程度にまで減少することがわかる。しかし、高Cr鋼の酸化抵抗はすでに大きいことから、高Cr鋼にNiを加えても耐酸化性はわずかしか改善されないと言われている(図20³⁾)。

J N C 材料は15Crがベースであり、Ni添加量はPNC316,PNC1520,14Cr25Ni鋼,高Ni鋼の順に14Ni,20Ni,25Ni,35NiとNi添加量は増加させている。そのため、Fe-Cr-Ni系における図20の領域区分から、18Cr-8Niと同じB領域(重量減少が0.001～0.01g/cm⁻²)に含まれるPNC316,PNC1520,14Cr25Niについては、18Cr-8Niにおいて策定された式から推定することにした。ここで炭酸ガス腐食に及ぼす影響の大きいと考えられるSi添加量は18Cr-8Niでは0.4%程度であり、J N C 材のSi添加量のスペックの下限は0.6%であることから、0.4Siでの腐食量(図2において6.9mg・cm⁻²)と0.6Si(図2において4.3mg・cm⁻²)での腐食量との比を腐食量にかけることで推定することにした。そのため、18Cr-8Niの腐食量から放物線定数に換算した場合の0.62²倍(4.3/6.9)²を18Cr-8Niの放物線定数に乗ずることによって腐食式とした。

【PNC316,PNC1520,14Cr25Ni鋼】^{注1}

$$kp = 1.503 \times 10^{-8} \exp \left(-\frac{60,000}{RT} \right) \times 0.62^2 \text{ (g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{sec}^{-1}\text{)}$$

この式と③より得られた腐食厚さの各温度との関係を図21に示した。

JNC材の腐食厚さは今回策定した4鋼種の中で18Cr-8Niについて大きく、700°C,50000hrにおいては110 μmであった。

高Ni鋼（JNC材）については、20Cr/25Ni/Nbと同じA領域（重量減少が0.001g/cm²以下）に含まれるため、20 Cr/25Ni/Nbの腐食式を適用することにした。

6. まとめ

実用化戦略調査研究の一環として、炭酸ガス炉にオーステナイト系鋼を使用した場合に予想される炭酸ガス腐食量について公開文献データを基に検討した。

- (1) オーステナイト系鋼の炭酸ガス腐食に関する文献調査は約50件について行った。その内AGRで用いられている20Cr/25Niが全文献中の6割程度を占めており、その他として2割程度は18Cr-8Ni鋼に関する文献があり、またPE16に関する文献が1件認められた。
- (2) オーステナイト系ステンレス鋼の酸化膜は2系統からなり、一つは菱面体構造をもった $\text{Cr}_2\text{O}_3 - \alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ の系のものと、もう一つはスピネル構造で、これらが混在している構造である。それら酸化膜は放物線則に従って成長する。
- (3) 炭酸ガス腐食に影響を及ぼす因子としては、①S.i添加量、②表面仕上げ状態、③炭酸ガス不純物量、④結晶粒度が挙げられると考えられ、このうち製造条件を同じにした場合には、S.i添加量が最も影響が大きい。
- (4) オーステナイト鋼の炭酸ガス腐食式は放物線則に従うとして文献データの上限式によつて、表することにした。
- (5) 炭酸ガス腐食データのないJNC材料の炭酸ガス腐食式は、Fe-Cr-Ni系における腐食の領域区分から判断して、PNC316, PNC1520, 14Cr25Niについては、18Cr-8Niにおいて策定された式からS.i添加量を考慮した式を用いて推定することにした。また、高Ni鋼（JNC材）については、その領域区分から判断して20Cr/25Ni/Nbの腐食式を適用することにした。

7. 参考文献

- 1) 渡辺慈朗ら；基礎金属材料、共立出版（1979）
- 2) 藤井晴一ら；金属防蝕技術便覧、日刊工業新聞社（1979）

表 7.2 18Cr-8Niの重量増加データ[19] (550~650°C)

Spec. details		Oxidation rate g ² cm ⁻⁴ sec ⁻¹		Oxide thickness	"r"	GS
Temp. °C	Time h	initial	final	μm	μm	μm
550	15 470	1.1×10^{-12}	3.3×10^{-14}	22	11	5
600	10 270	6.0×10^{-13}	—	15	7.3	5
650	18 798	6.0×10^{-13}	5×10^{-15}	10	5	5

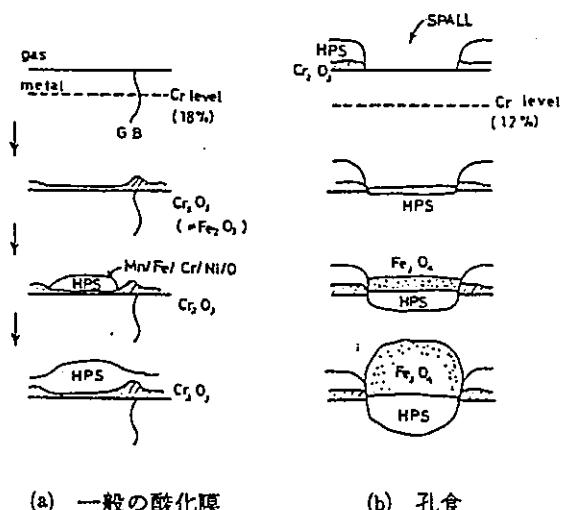


図1 オーステナイト・ステンレス鋼の酸化膜の成長過程[12]

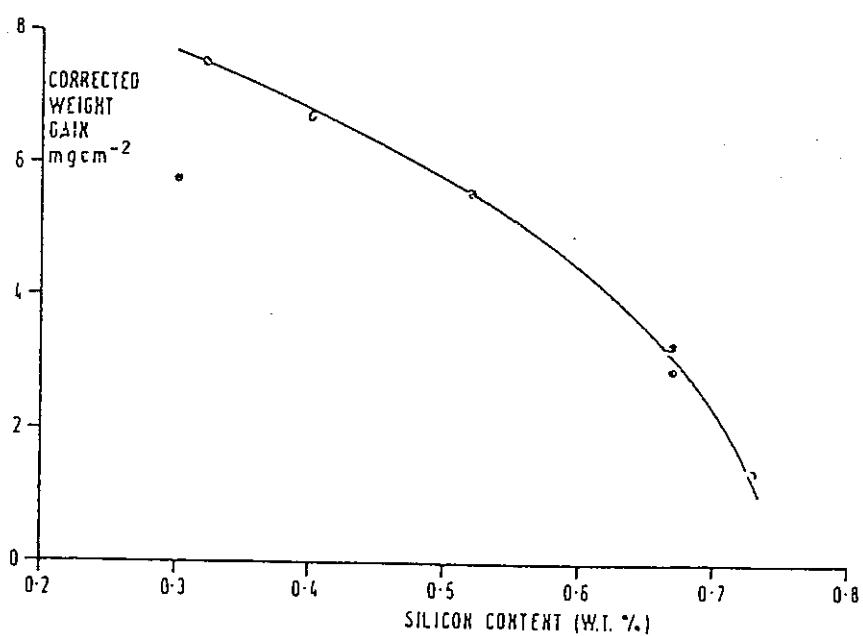


図2 炭酸ガス腐食にSi添加量の及ぼす影響[6] (650°C, 5000h)

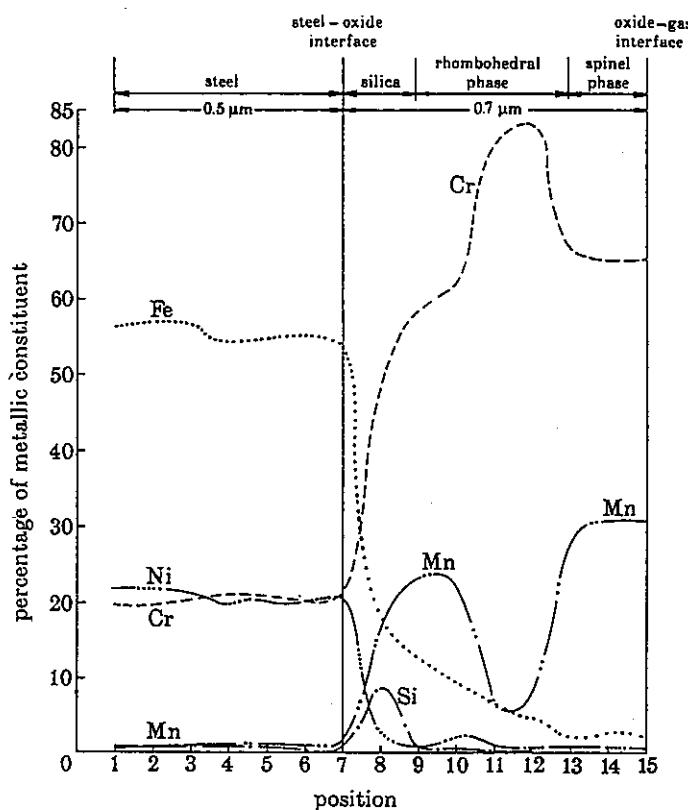


図3 酸化スケール断面のSTEMによる元素分析結果[37]
(20Cr/25Ni/Nb, 825°C, 4900h)

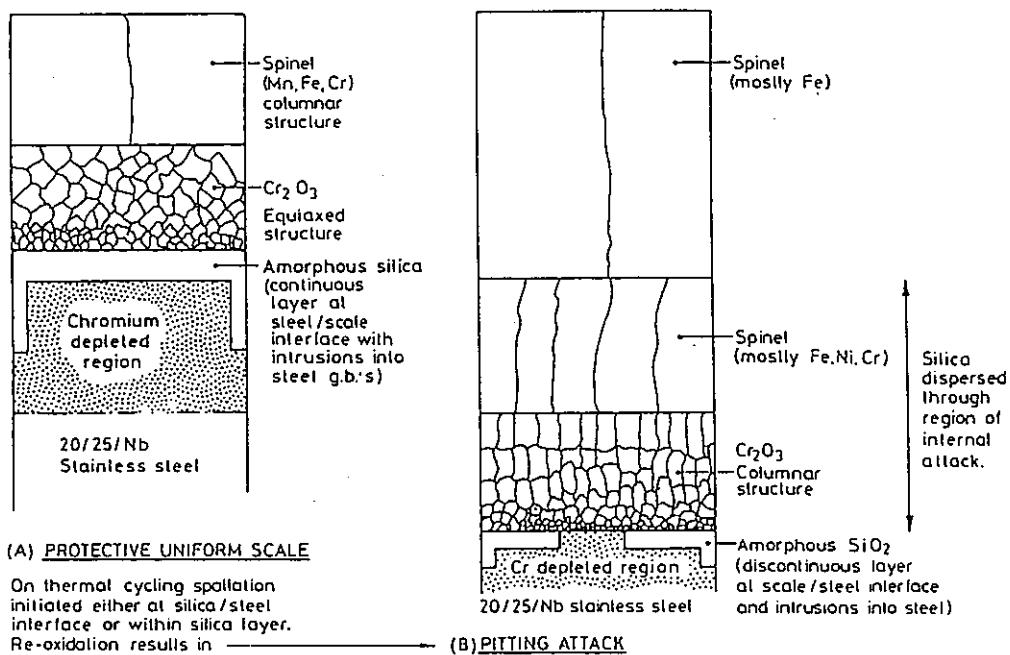


図4 炭酸ガス腐食による酸化スケールの模式図[34] (20Cr/25Ni/Nb, 825°C)

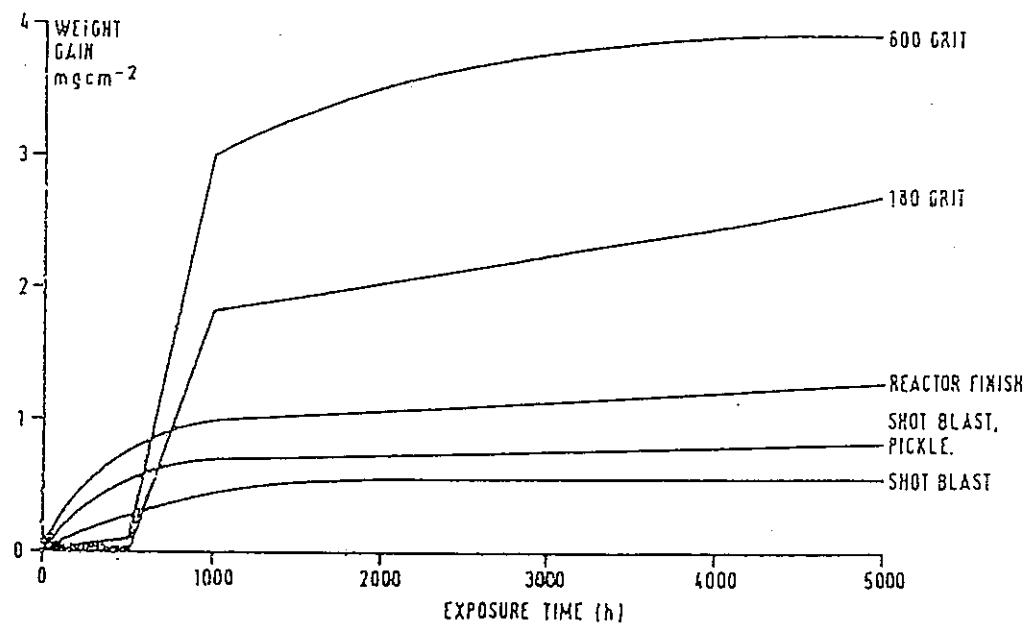


図 5 表面処理の酸化速度に及ぼす効果[6] (AISI321, 650°C)

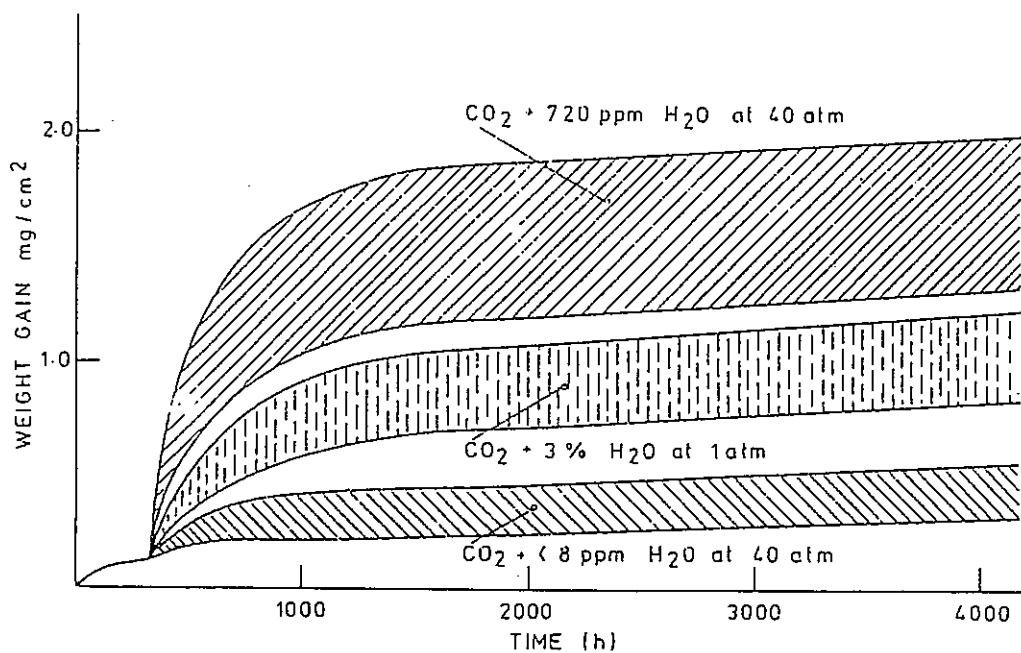


図 6 炭酸ガス中の水分濃度の酸化速度に及ぼす効果[7] (18Cr/9Ni/Ti, 660°C)

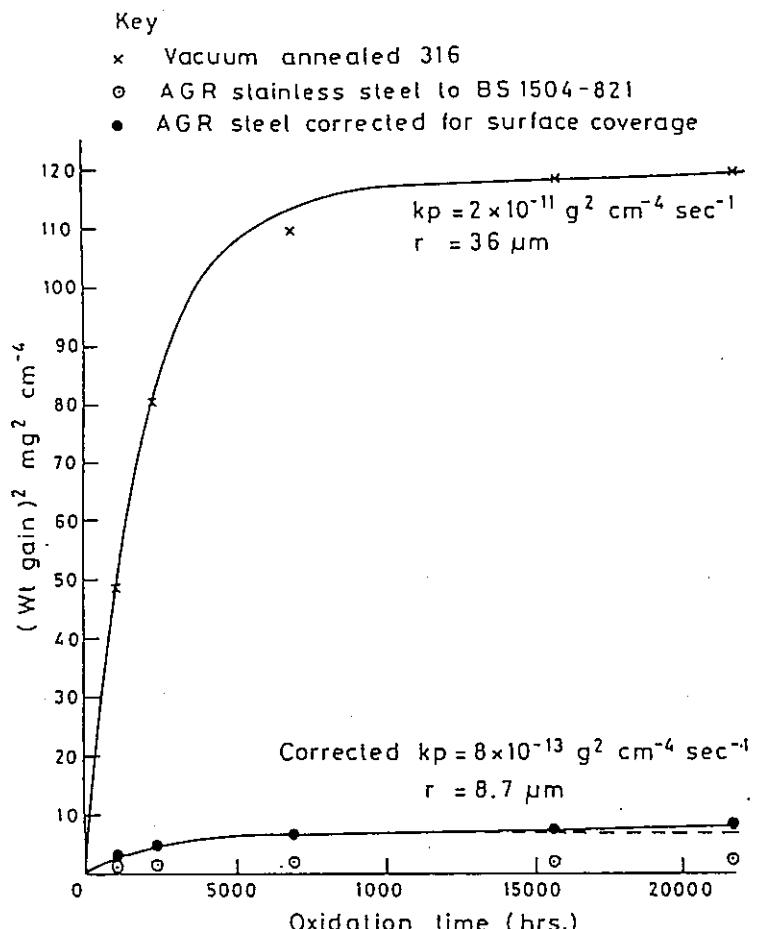


図7 酸化速度に及ぼす結晶粒径の影響[22] (600°C)

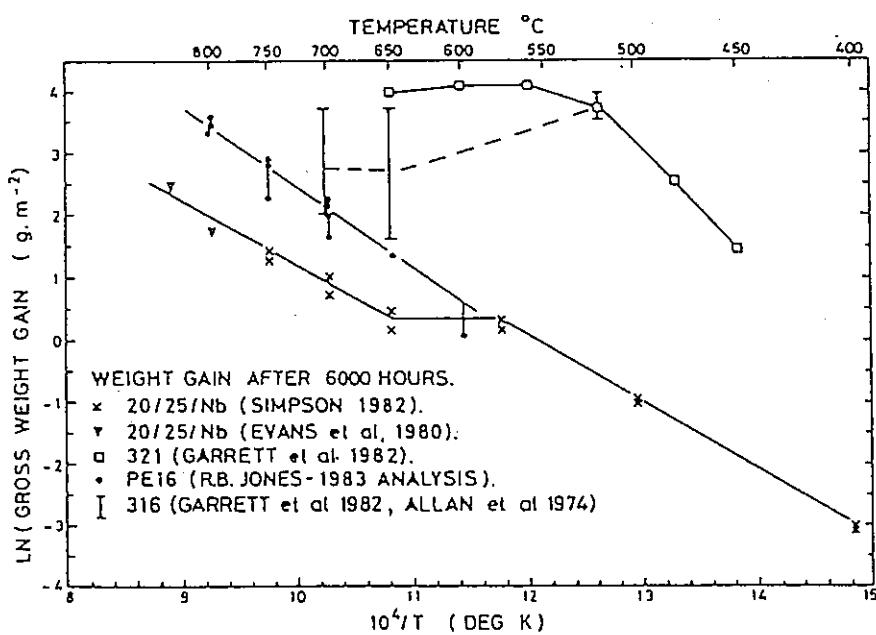


図8 オーステナイト系鋼とPE16の炭酸ガス中の酸化データの比較[32]

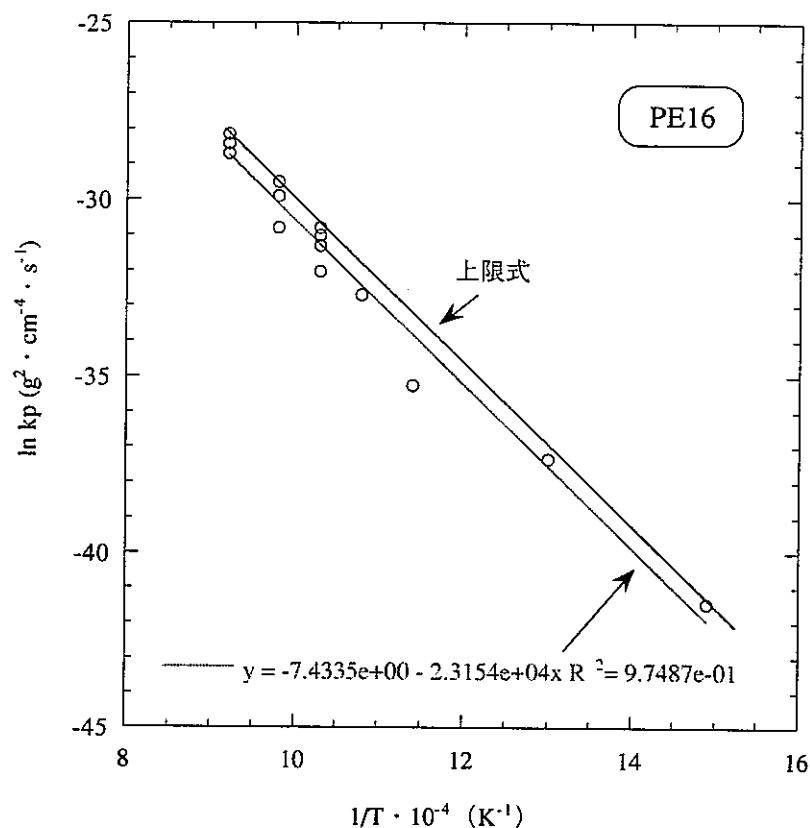


図9 文献データのアレニウスプロット (PE16)

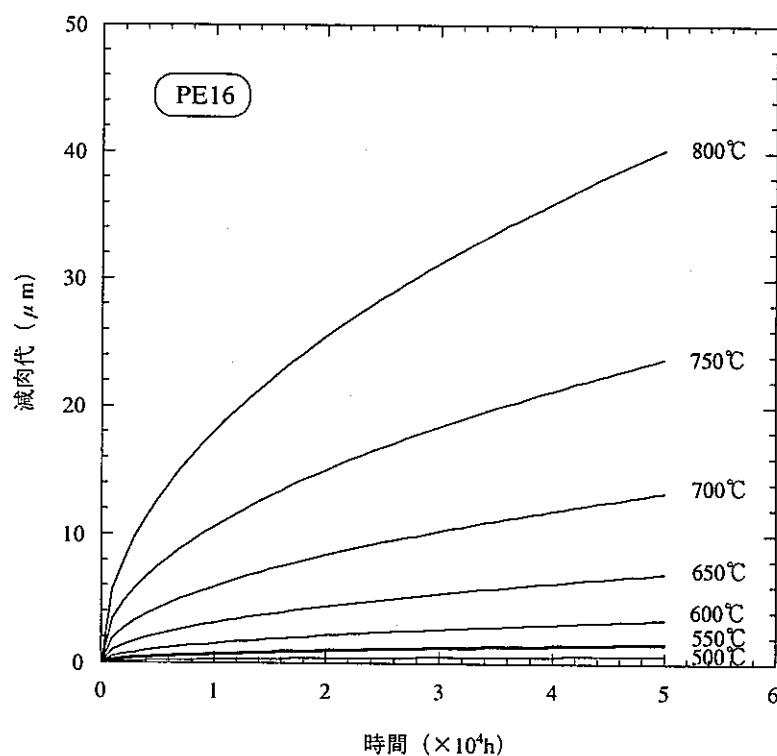


図10. PE16の炭酸ガス腐食量

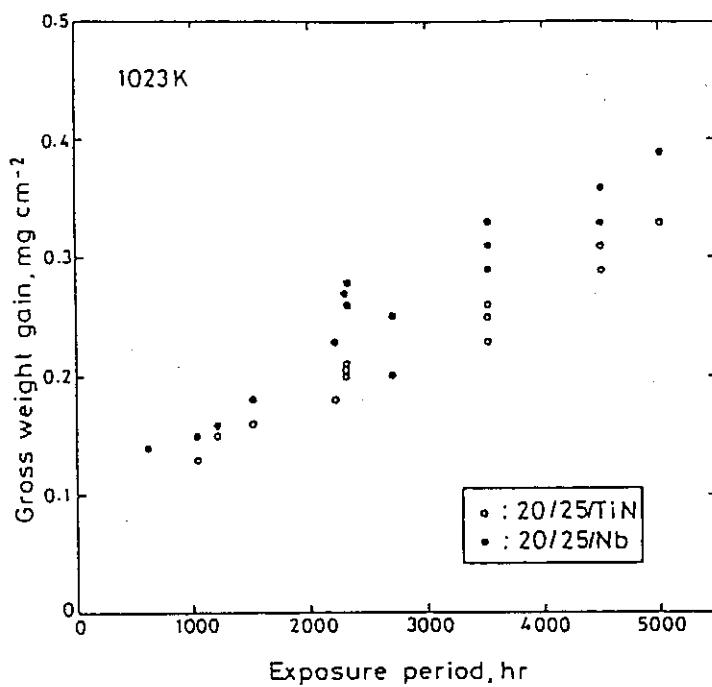


図11.1 20Cr/25Ni/Nbの酸化速度[16] (750°C)

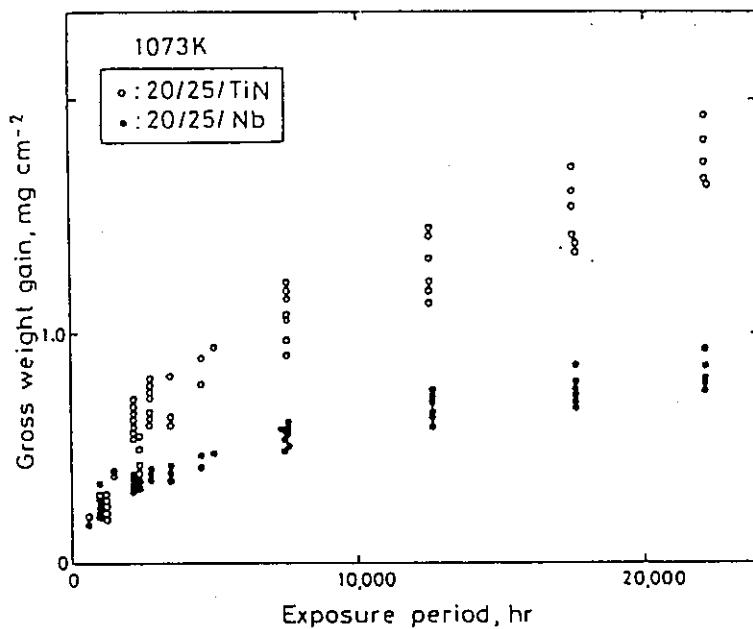


図11.2 20Cr/25Ni/Nbの酸化速度[16] (800°C)

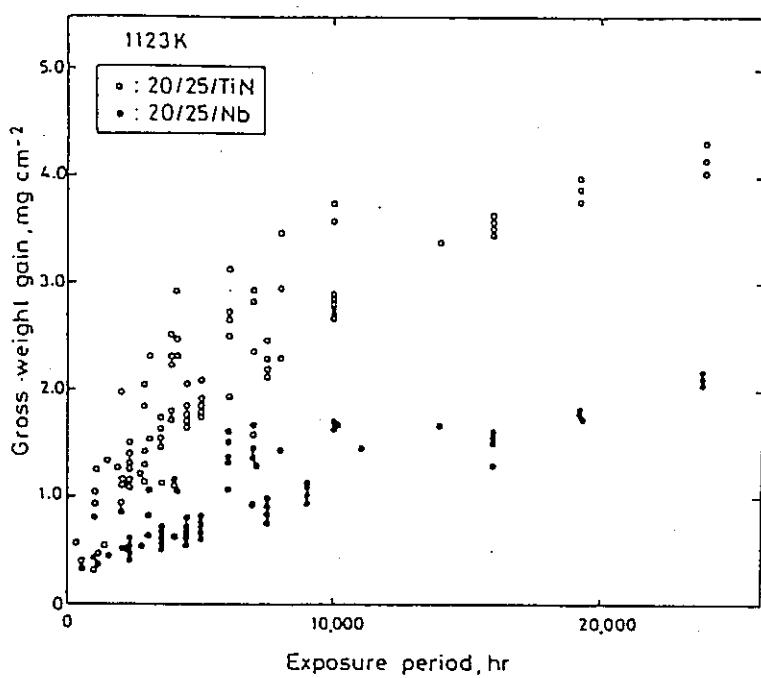


図11.3 20Cr/25Ni/Nbの酸化速度[16] (850°C)

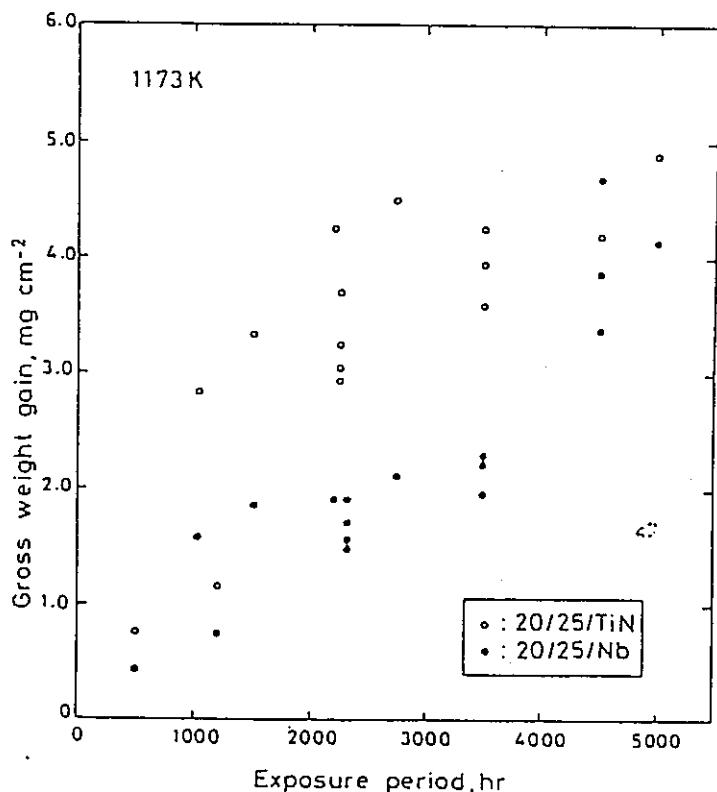


図11.4 20Cr/25Ni/Nbの酸化速度[16] (900°C)

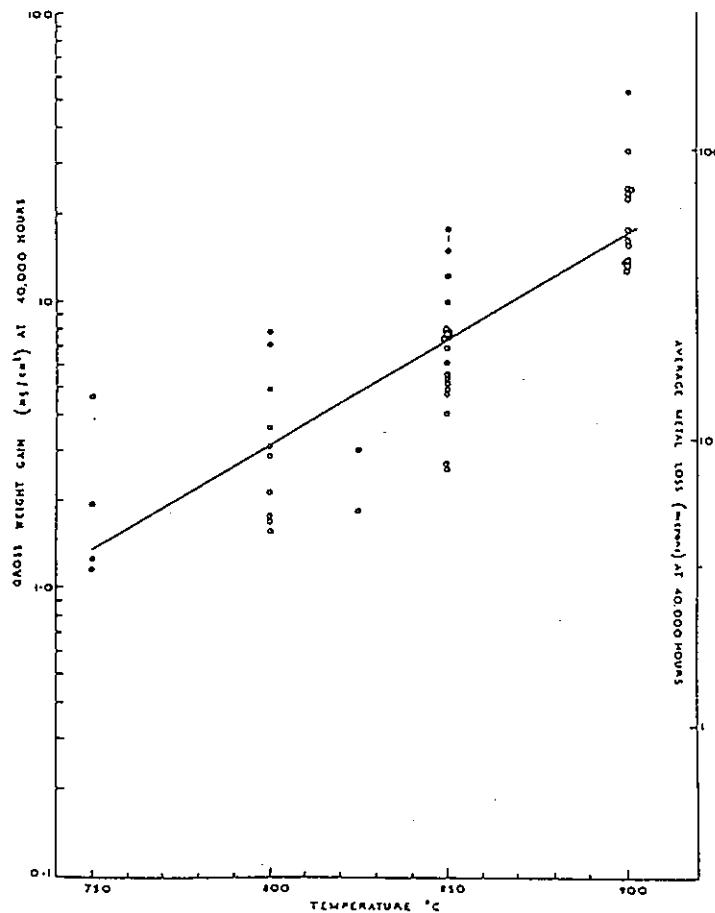


図11.7 20Cr/25Ni/Nbの炭酸ガスによる酸化量[46] (750～900°C, 40000h)

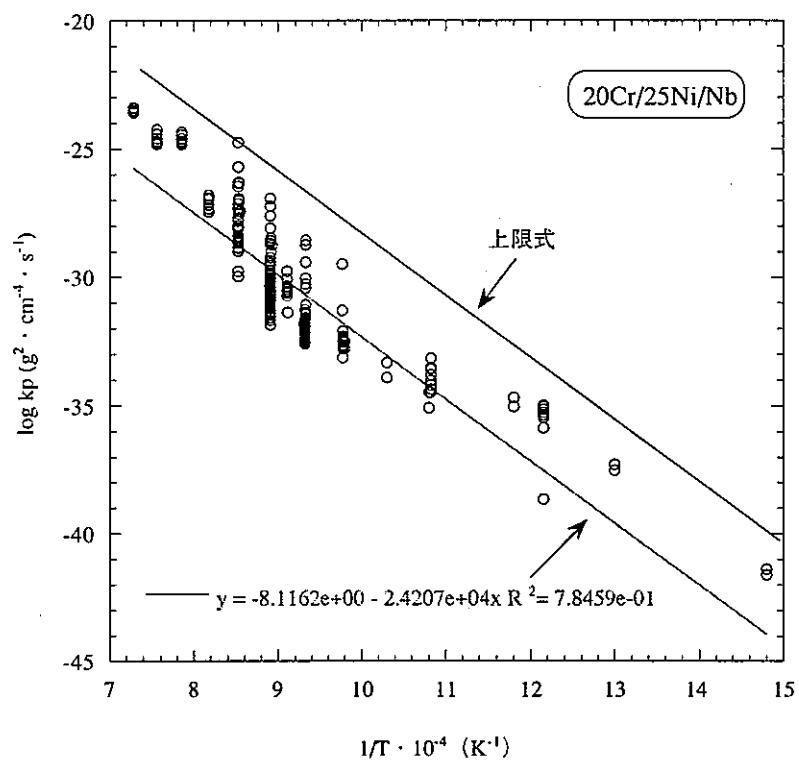


図12 文献データのアレニウスプロット (20Cr/25Ni/Nb)

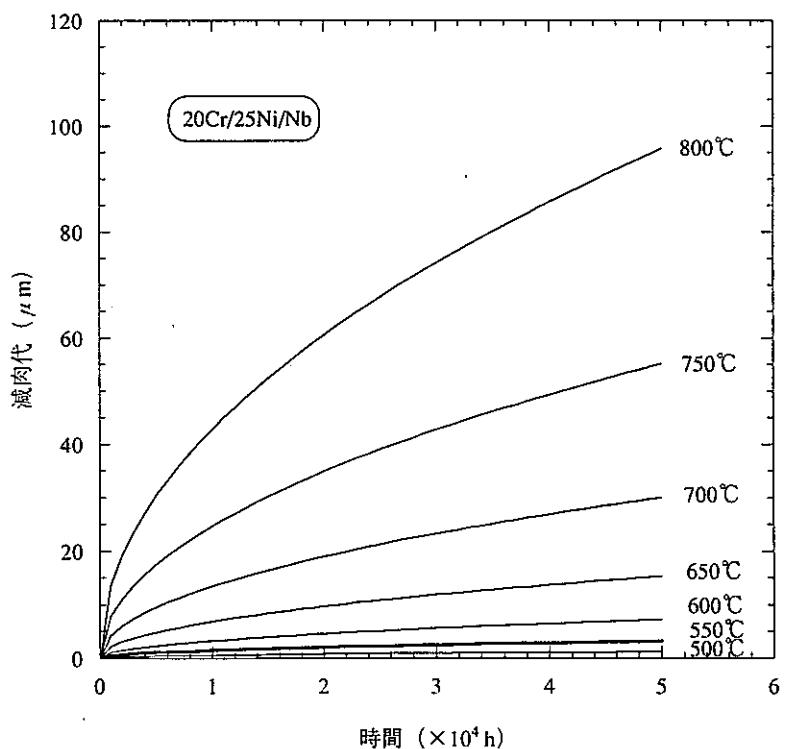


図13 20Cr/25Ni/Nbの炭酸ガス腐食量

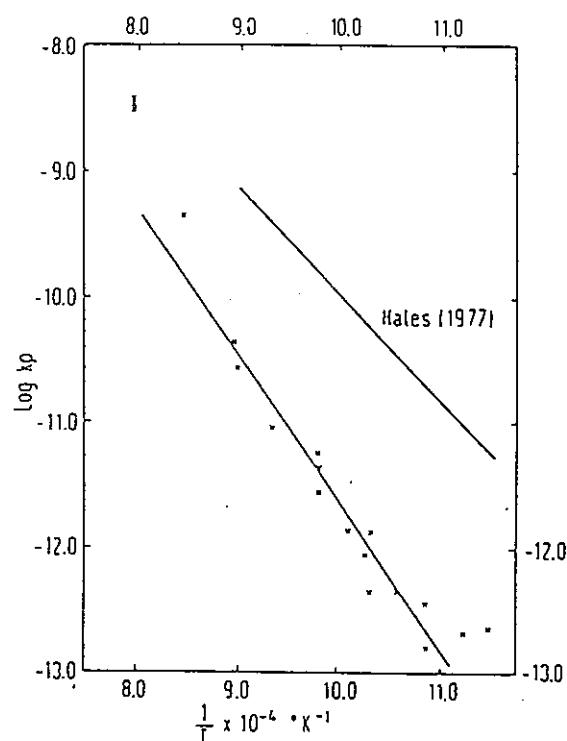


図14.1 18Cr-8Niの放物線定数[17]

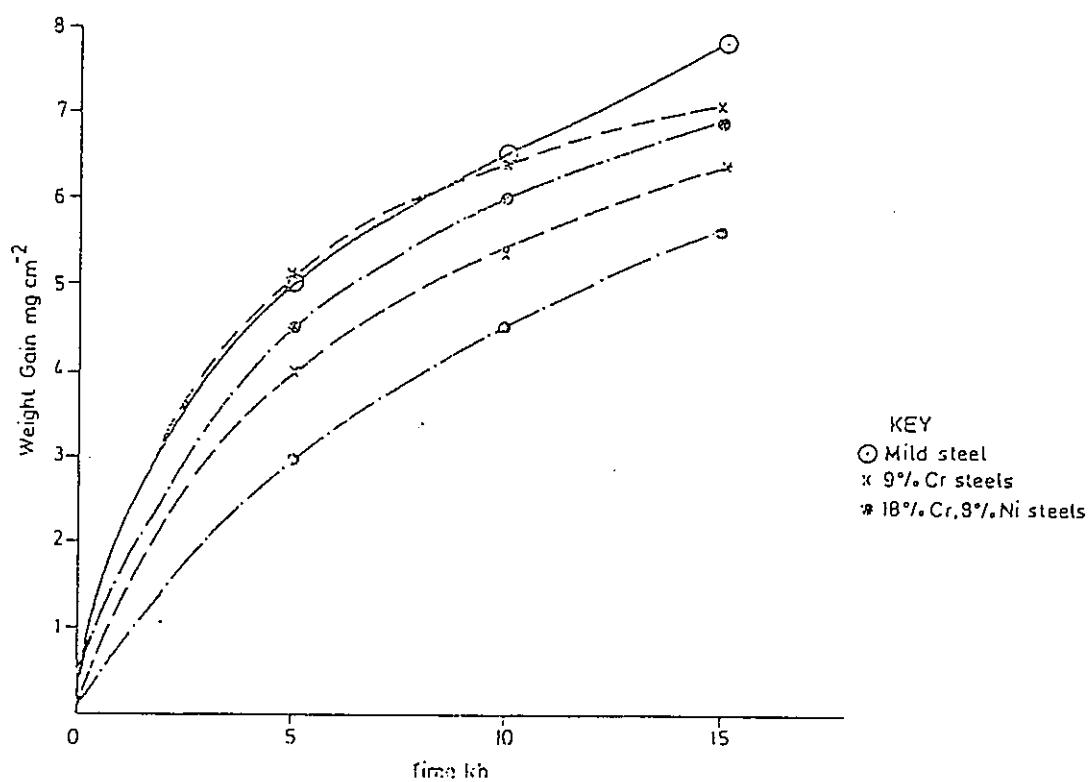


図14.2 18Cr-8Niの酸化增加[25] (520°C)

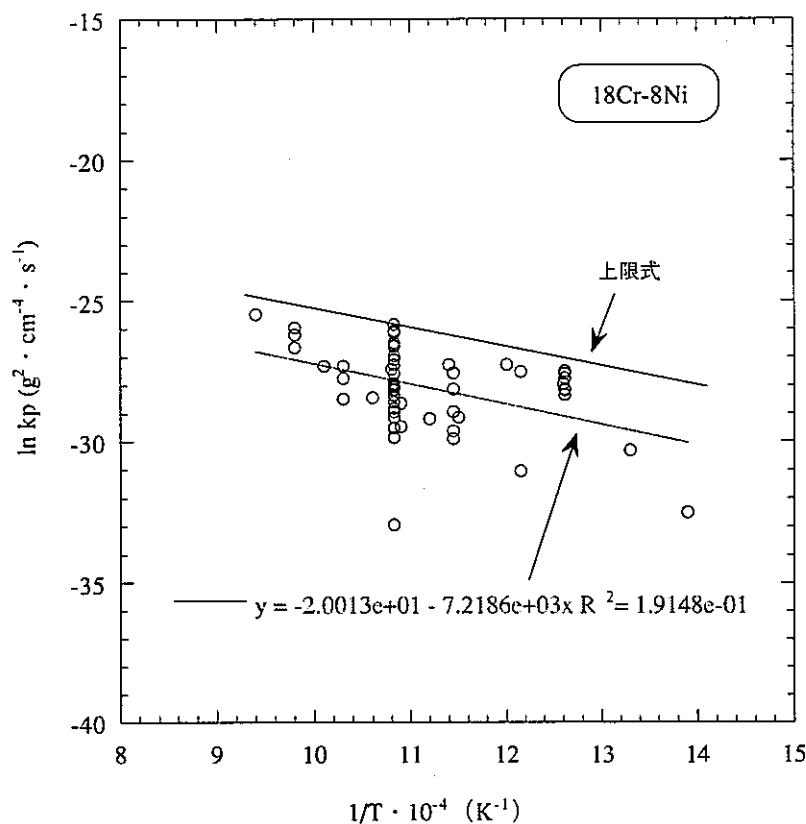


図15 文献データのアレニウスプロット (18Cr-8Ni)

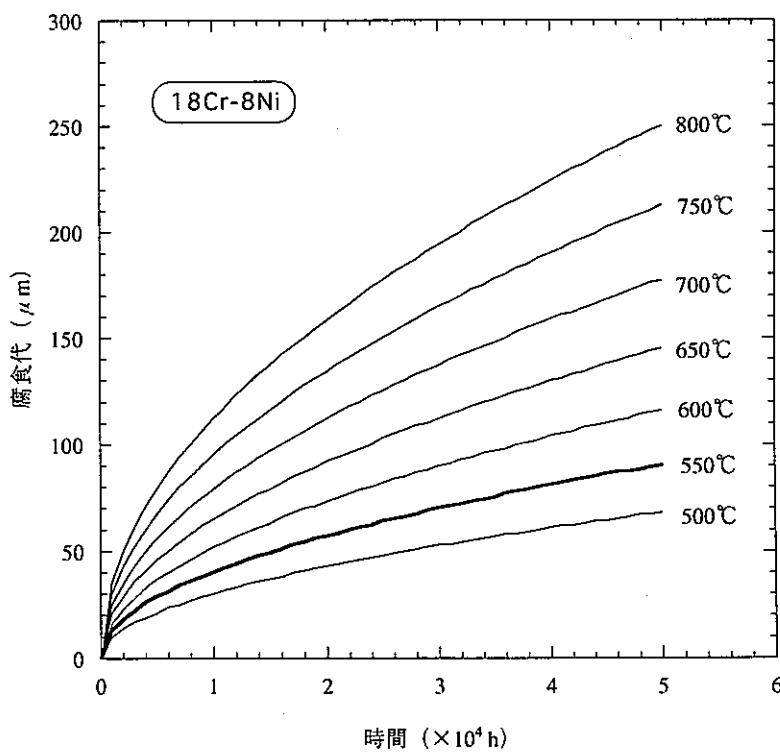


図16 18Cr-8Niの炭酸ガス腐食量

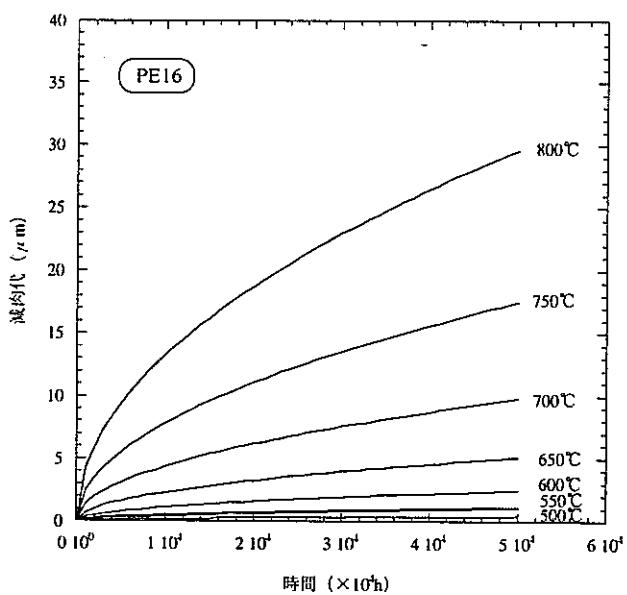


図17.1 PE16の炭酸ガス腐食量（パキル式）

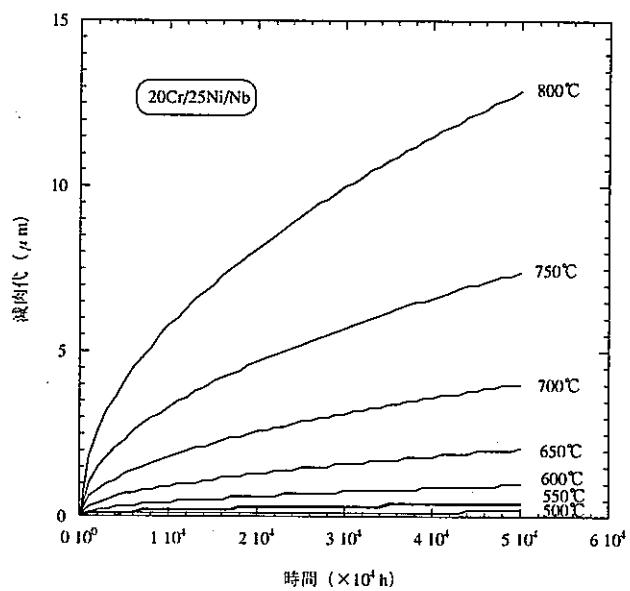


図17.2 20Cr/25Ni/Nbの炭酸ガス腐食量（パキル式）

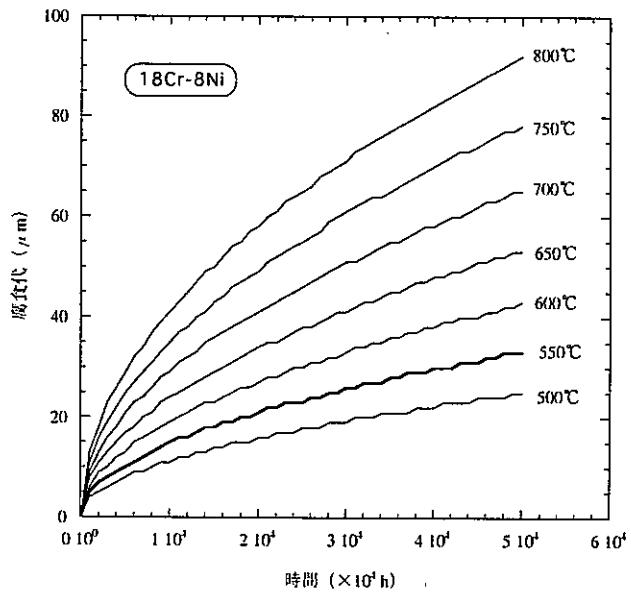


図17.3 18Cr-8Niの炭酸ガス腐食量（パキル式）

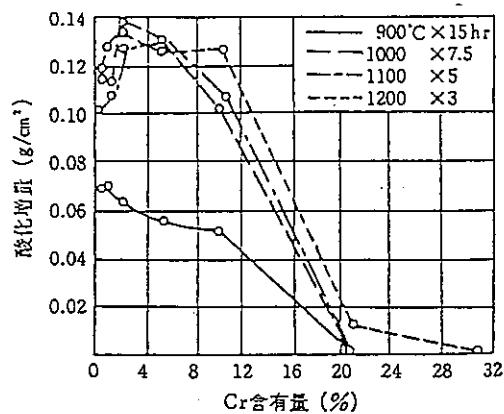


図18 鉄-クロム合金の高温酸化に及ぼすクロム含有量の影響

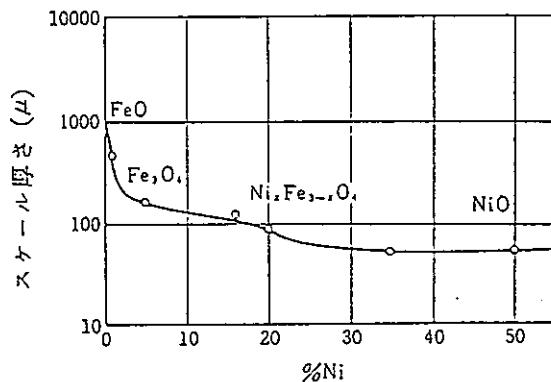
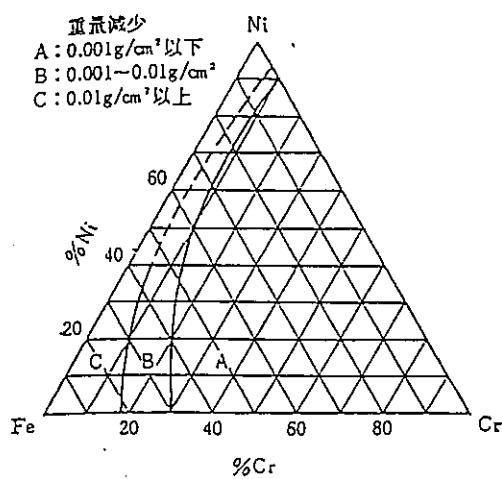
図19 Fe-Ni合金の酸化速度（スケール厚さ）とスケールの組成
(977°C および 1000°C, 5hr) (Wulf, et al)

図20 Fe-Cr-Ni合金の酸化 (1000°C, 7.5 hr) (Scheil, Kiwit)

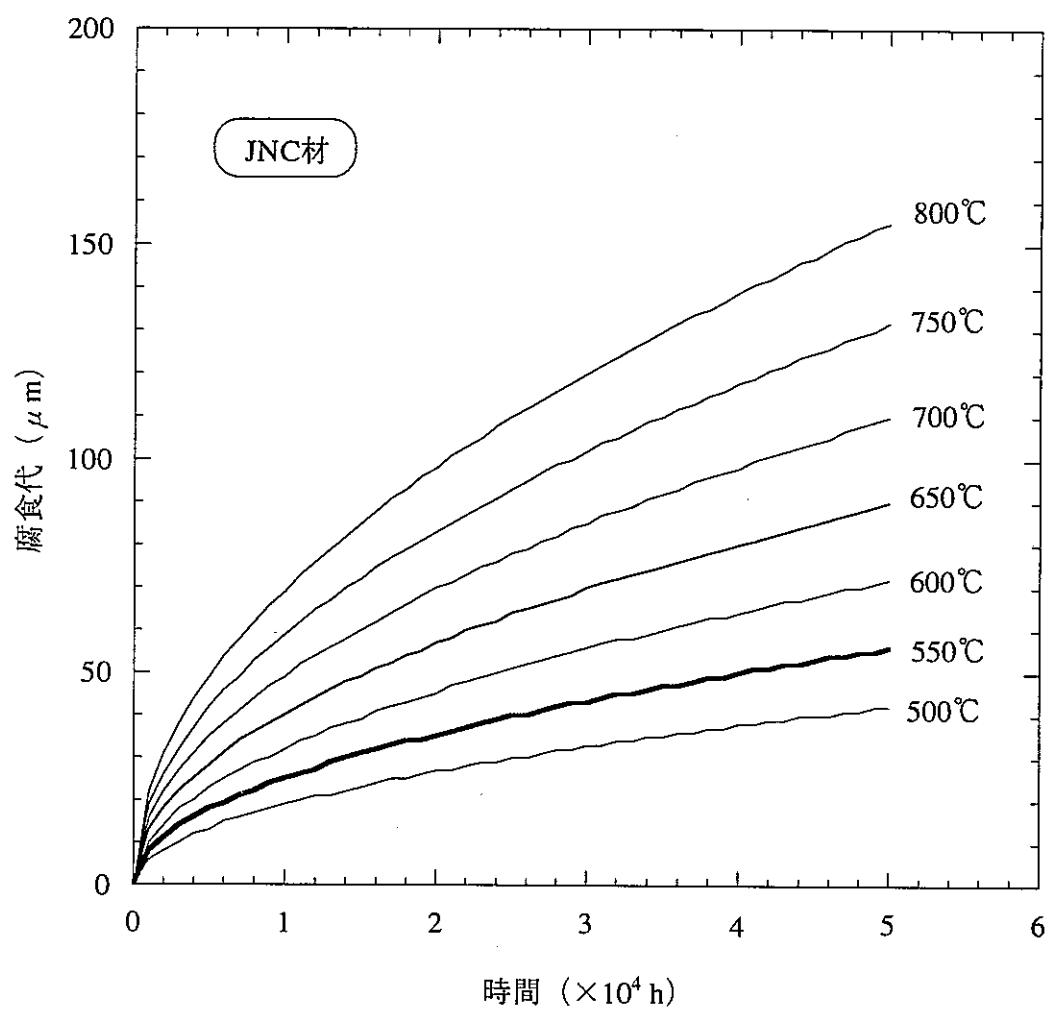


図21 JNC材の炭酸ガス腐食量 (PNC316, PNC1520, 14Cr-25Ni)