

(2)

配布限定

本資料は2007年 6月20日付けで  
登録区分変更する。 [技術展開部技術協力課]

## 新電極材料の開発（その1）

（昭和58年度）

1984年3月



大同特殊鋼株式会社

本資料は、核燃料サイクル開発機構の開発業務を進めるために作成されたものです。したがって、その利用は限られた範囲としており、その取扱には十分な注意を払ってください。この資料の全部または一部を複写・複製・転載あるいは引用する場合、特別の許可を必要としますので、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村大字村松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

Inquiries 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)



配布限定

PNC-~~S~~J199 84-15(2)

1984年3月

## 新電極材料の開発(その1)\*

福井彰一\*\* 磯部 晋\*\* 岡部道生\*\*

### 要 旨

高レベル放射性廃棄物のガラス固化処理において、ガラス溶融炉の電極は重要な部品であり、長寿命の材料が要求されている。本研究の目的は現用のインコネル 690 よりもすぐれた新合金を開発することにある。

今年度は、高温材料の融点と溶融ガラスに対する耐食性に関する文献調査に基づき有望と思われるオーステナイト組織の Ni-Cr-Fe-X 合金を溶製し、それらについて予備試験を行なった。

これらの合金を示差熱分析した結果、Feの含有量が多いほど、溶融開始温度が高くなることが確認された。耐食性は模擬ガラス静止浴中の浸食深さで評価した。これによれば、耐食性は合金の Cr 含有量に依存し 30 at% 以上になれば飽和することが判明した。本実験においては、添加元素 X の効果が明確に表われなかった。すなわち W を 6 at% まで添加しても融点の上昇および耐食性の改善は認められない。また 35 at% Ni-25 at% Cr-Fe 合金に Y, Zr, Hf, La または Ti を添加したが予想に反して耐食性は向上しない。

本研究の中で、インコネル 690 と同等以上の耐食性を有し、しかもそれより融点の高い合金を見い出した。

---

\* 本報告書は、大同特殊鋼(株)が動力炉・核燃料事業団の委託により実施した研究の成果である。

\*\* 大同特殊鋼(株)中央研究所



NOT FOR PUBLICATION

PNC-SJ199 84-15(2)

March, 1984

Development of New Electrode Material\*

Shoich Fukui\*\*Susumu Isobe\*\*Michio Okabe\*\*

Abstract

The electrodes are the vital components of a slurry-fed electric melter for high-level waste vitrification and there is urgent need for electrode materials with a longer life. This program is focused on the development of a new alloy superior to the conventional Inconel 690.

In this fiscal year, the preliminary investigation was conducted on promising austenitic Ni-Cr-Fe-X alloys prepared after the survey of articles on melting points and corrosion resistance to molten glass for high temperature materials.

The differential thermal analysis on those alloys revealed that the alloy containing higher Fe content shows the higher incipient melting point.

The corrosion resistance was estimated by the depth of attack in still melt of the simulated glass. It depends upon Cr content of the alloys and reaches to the saturation level if an alloy bears Cr more than 30%.

The effects of fourth elements are not so noteworthy in this investigation. Tungsten up to 6 at% is inefficient to rise melting point and corrosion resistance. None of Y, Zr, Hf and Ti improved the corrosion resistance of 35 at%Ni-25 at%Cr-Fe contrary to expectation.

Some of the experimental alloys proved the corrosion resistance superior to Inconel 690 and beside the melting point higher than it.

---

\* Work performed by Daido Steel Co. under contact with Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation.

\*\* Central Research Laboratory of Daido Steel Co.

# 目 次

1. ま え が き .....	1
2. 新電極材料の開発（その1）〔昭和58年度〕 .....	2
2.1 耐熱高温材料の調査検討 .....	2
(1) 現用耐熱高温材料の溶融温度範囲 .....	2
(2) Ni-Cr-Fe3元系平衡状態図 .....	2
(3) 合金成分の融点に及ぼす影響 .....	2
(4) 固相線・液相線の算出式 .....	2
2.2 腐食機構の調査・検討 .....	7
2.2.1 文献調査 .....	7
(1) 高温腐食に及ぼすCrの影響 .....	7
(2) 高温腐食に及ぼす特殊添加元素の影響 .....	7
(3) 溶融ガラス中での腐食試験〔無通電状態〕 .....	8
(4) 溶融ガラス中における通電腐食 .....	8
(5) 実機試験における電極の腐食状況 .....	8
2.2.2 現用インコネル690電極材の調査 .....	19
(1) 調査材の明細 .....	19
(2) 調査方法 .....	19
(3) 調査結果 .....	19
3. 新電極材料の開発－新合金開発のための基礎調査 .....	25
3.1 供試材および実験方法 .....	25
(1) 溶融開始温度の測定 .....	25
(2) 溶融ガラス中の腐食試験 .....	25
3.2 実験結果および考察 .....	26
(1) 融点と合金組成の関係 .....	26
(2) 溶融ガラス中の腐食に及ぼす合金組成の影響 .....	26
4. あとがき：新電極材料開発の方針とスケジュール .....	47
謝 辞 .....	49
参 考 文 献 .....	50

FIGURES

Page

Fig. 1	Calculated and observed isothermal sections in the Cr-Ni-Fe system.	-----	4
Fig. 2	Isothermal phase diagrams of Ni-Cr-Fe system calculated by Nishizawa and Hasebe.	-----	5
Fig. 3	Effect of Cr content on high temperature oxidation of Fe-Cr alloy.	-----	10
Fig. 4	Effect of temperature on oxidation of Fe-Cr alloys.	-----	10
Fig. 5	Behavior of high temperature oxidation of Fe-Cr alloys.	-----	10
Fig. 6	Oxide map of Ni-Cr-Fe system.	-----	11
Fig. 7	Effect of minor element on rupture life of 20Cr-80Ni.	-----	12
Fig. 8	Weight gain after 100hr exposure at 1100°C as a function of Hf or Y content of Co-10Cr 11Al alloys.	-----	12
Fig. 9	Isothermal oxidation of Fe-20Cr-0.7M alloys in air at 1273K.	-----	12
Fig. 10	Effect of RE,Ca and RE+Ca addition on cyclic oxidation of 13Ni-19Cr-3.5Si alloy.	-----	13
Fig. 11	Cyclic oxidation of Fe-26Cr-21Ni-1.8Si alloys with and without yttrium and superficial Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> powder application in air at 1100°C cycled every 30 min.	-----	13
Fig. 12	Line analysis of Inconel 601-LB-II' cross-section after treated at 1105°C for 10 days.	-----	14
Fig. 13	Variation of thickness of chromium oxide layers on Inconel 600 and 601 with time at 1105°C.	-----	14
Fig. 14	Corrosion rate of alternative electrode alloys.	-----	16
Fig. 15	Correlation between corrosion rate and chromium content.	-----	16
Fig. 16	Variation of Cr content in electrode.	-----	17
Fig. 17	Position of Inconel 690 electrode.	-----	21
Fig. 18	X-ray diffraction profile of Inconel 690 electrode surface.	-----	22
Fig. 19	Line analysis of Inconel 690 electrode.	-----	24
Fig. 20	Position of experimental alloys in Ni-Cr-Fe systems.	-----	28

Fig. 21	Half-immersion test.	-----	3 0
Fig. 22	An example of DTA curve.	-----	3 1
Fig. 23	Melting points.	-----	3 2
Fig. 24	Section diagrams.	-----	3 3
Fig. 25	Effect of Cr content on corrosion resistant in molten glass.	-----	3 9
Fig. 26	Line analysis of RS336-6.	-----	4 5
Fig. 27	Line analysis of RS336-10.	-----	4 6

### TABLES

Table 1	Melting range of superalloys.	-----	3
Table 2	Depression of melting temperature by 1% alloying element.	-----	6
Table 3	Equation of liquidus temperature.	-----	6
Table 4	Equation of solidus temperature.	-----	6
Table 5	Chemical composition of specimens.	-----	1 5
Table 6	Change in dimension at melt line.	-----	1 5
Table 7	Reaction between glass components and Inconel 690 components.	-----	1 7
Table 8	Theoretical and measured Cr weight loss by high temperature oxidation in molten glass.	-----	1 7
Table 9	Theoretical and measured Ni weight loss by high temperature oxidation in molten glass.	-----	1 7
Table 10	Composition of Zone.	-----	1 8
Table 11	Chemical Composition of experimental alloys.	-----	2 9
Table 12	Solidification parameter of alloys.	-----	3 1
Table 13	Corrosion resistance to molten glass.	-----	3 8
Table 14	Oxidation products.	-----	4 0

### PHOTOS

Photo 1	Enlargement of east primary electrode reaction zone.	-----	1 7
Photo 2	Sample of Inconel 690 electrode.	-----	2 1
Photo 3	Microstructure of Inconel 690 electrode surface.	----	2 3
Photo 4	Macrostructures of coupons.	-----	3 4
Photo 5	Microstructures of coupons dipped in molten glass.	-----	4 1

## 1. ま え が き

動力炉・核燃料開発事業団では、原子力発電の使用済燃料の再処理によって発生する高レベル放射性廃液のガラス固化技術開発を進めている。この技術では、ガラスの溶融に直接通電式ジュール加熱炉を採用しているため、炉には電流を通電するための電極が設置されている。したがって、その電極は溶融ガラスと接触しているので腐食が生じることになる。しかもその腐食は、通常の高温酸化・腐食と異なり通電状態におけるものであり、実操業では電極の一部大気露出や温度変化を繰り返すうけ、腐食状況はより複雑になる。このような電極の腐食損傷は、溶融炉の寿命を決定する大きな要因の一つであり、その材料の選定は極めて重要な技術的課題である。現在までに電極材料として、金属モリブデン、酸化スズ、インコネル 690 などが用いられている実績がある。なかでもインコネル 690 は、溶融ガラス中での耐食性に優れ、有望視されており、動燃事業団でも評価を続けている。

しかし、インコネル 690 は、融点が金属モリブデンなどと比較すると相対的に低く（約 1350℃）、操炉条件が厳しく限定されるという欠陥がある。そこで、本研究は、炉寿命及び操炉条件の向上のために、インコネル 690 と同等またはそれ以上の耐食性 / 耐酸化性を有し、インコネル 690 を超える融点を持ち、しかも耐熱衝撃性に優れた材料を開発するものである。本年度は、新材料開発のために、耐熱高温材料とその腐食機構について各種文献データを調査検討し、有望と思われる実験合金を 20 種類製造して、評価試験を実施した。実験合金の特性は、示差熱分析装置により測定した溶融開始温度と溶融ガラス中での浸食深さにより評価した。



## 2. 新電極材料の開発(その1)〔昭和58年度〕

### 2.1 耐熱高温材料の調査・検討

融点が約1350℃を超え、溶融炉雰囲気及び溶融ガラス中において耐食性/耐酸化性を有すると予想され、耐熱衝撃性も優れた高温材料を調査・検討した。高温において耐食性に融れ、実績のある材料の大部分が、インコネル690をはじめとしてNi-Cr-Fe3元系を基本組成としていること、また調査の目的が高融点電極材の探索にあることを考えて、Ni-Cr-Fe系合金の融点に及ぼす合金組成の影響について各種文献情報データを解析した。

#### (1) 現用耐熱高温材料の溶融温度範囲

ジェットエンジンやガスタービン等に現在広く用いられている超合金と呼ばれる耐熱材料の溶融温度範囲をTable 1<sup>1)</sup>に示す。これらの合金の多くは、1000℃前後の高温強度を主眼にして設計されているため、 $\gamma$ 析出強化型のNi基合金であり、溶融開始温度は、インコネル690と同等ないしはそれ以下である。従って、これらの合金では、電極材の融点の上昇は不可能である。

#### (2) Ni-Cr-Fe3元系平衡状態図

KaufmanとNesorによるNi-Cr-Fe3元系の実験及び計算状態図<sup>2)</sup>をFig. 1に、西沢と長谷部<sup>3)</sup>による計算状態図をFig. 2に示す。これよりNi-Cr-Fe3元系で融点を上昇させるには、オーステナイト用(f.c.c)では、低Cr高Feの組成にする必要があり、フェライト相(b.c.c)では、低Ni,高Crにする必要があることが判る。またFe-Cr側では脆化相である金属間化合物の $\sigma$ 相(Fe·Cr)が析出する。

#### (3) 合金成分の融点に及ぼす影響

Table 2に、Sharp<sup>4)</sup>が調べたNi, Coにおける合金元素1wt%当りの液相線温度の降下量を示す。Niにおいては、S>B>C>Zr>Siの順で降下量が大きいの。従って、融点の低下を防ぐには、これらの元素は意図的に添加する場合を除き、極力抑制することが望ましい。

#### (4) 固相線・液相線温度の算出式

低合金鋼の固相線及び液相線温度の算出式は、Table 3及び4に示す様に求められている<sup>5)</sup>が、合金元素量の多い高合金に適用できるものは見い出せなかった。しかし、低合金鋼の場合でも、融点降下に及ぼす影響は前項(3)の結果と同様で、S, C, Siなどの元素が大きい。

Table 1. Melting Range of Superalloys [Ref.1]

Ref. No.	Alloy Designation	NOMINAL COMPOSITION, WT %												MELTING RANGE		
		Ni	Cr	Co	Mo	W	Ta	Cb	Al	Ti	Fe	Mn	Si	C	F	C
<b>Nickel Base Alloys</b>																
1	Astrolloy	55	15.0	17.0	5.3	—	—	—	4.0	3.5	—	—	—	0.06	—	—
2	O-979	45	15.0	—	4.0	4.0	—	—	1.0	3.0	27.0	0.25	0.20	0.05	2225-2530	1220-1390
3	HASTELLOY alloy X	47	22.0	1.5	9.0	0.6	—	—	—	—	18.5	0.50	0.50	0.10	2300-2470	1260-1355
4	HASTELLOY alloy S	67	15.5	—	14.5	—	—	—	0.20	—	1.0	0.50	0.40	0.02m	2435-2515	1335-1380
5	INCONEL alloy 600	76	15.5	—	—	—	—	—	—	—	8.0	0.5	0.2	0.08	2470-2575	1355-1415
6	INCONEL alloy 601	60.5	23.0	—	—	—	—	—	1.4	—	14.1	0.5	0.2	0.05	2375-2495	1300-1370
7	INCONEL alloy 617	54	22.0	12.5	9.0	—	—	—	1.0	—	—	—	—	0.07	2430-2470	1330-1375
8	INCONEL alloy 625	61	21.5	—	9.0	—	—	3.6	0.2	0.2	2.5	0.2	0.2	0.05	2350-2460	1290-1350
9	INCONEL alloy 690	60	30	—	—	—	—	—	—	—	9.5	—	—	0.03	2450-2510	1345-1375
10	INCONEL alloy 706	41.5	16.0	—	—	—	—	2.9	0.2	1.8	4.0	0.2	0.2	0.03	2435-2500	1335-1370
11	INCONEL alloy 718	52.5	19.0	—	3.0	—	—	5.1	0.5	0.9	18.5	0.2	0.2	0.04	2300-2435	1260-1335
12	INCONEL alloy X750	73	15.5	—	—	—	—	1.0	0.7	2.5	7.0	0.5	0.2	0.04	2540-2600	1395-1425
13	INCONEL alloy MA 754	78	20.0	—	—	—	—	—	0.3	0.5	—	—	—	0.05	2550 <sup>a</sup>	1400 <sup>a</sup>
14	IN-102	68	15.0	—	3.0	3.0	—	3.0	0.4	0.6	7.0	—	—	0.06	2410-2530	1320-1390
15	IN-587	47	28.5	20.0	—	—	—	0.7	1.2	2.3	—	—	—	0.05	—	—
16	IN-597	48	24.5	20.0	1.5	—	—	1.0	1.5	3.0	—	—	—	0.05	—	—
17	M-252	55	20.0	10.0	10.0	—	—	—	1.0	2.6	—	0.50	0.50	0.15	2400-2500	1315-1370
18	NIMONIC alloy 75	76	19.5	—	—	—	—	—	—	0.4	3.0	0.30	0.30	0.10	—	—
19	NIMONIC alloy 80A	76	19.5	—	—	—	—	—	1.4	2.4	—	0.30	0.30	0.06	2480-2535	1360-1390
20	NIMONIC alloy 81	67	30.0	—	—	—	—	—	0.9	1.8	—	0.30	0.30	0.03	—	—
21	NIMONIC alloy 90	59	19.5	16.5	—	—	—	—	1.45	2.45	—	0.30	0.30	0.07	2435-2480	1335-1360
22	NIMONIC alloy 105	53	15.0	20.0	5.0	—	—	—	4.7	1.2	—	0.30	0.30	0.13	—	—
23	NIMONIC alloy 115	60	14.3	13.2	3.3	—	—	—	4.9	3.7	—	—	—	0.15	—	—
24	NIMONIC alloy 263	51	20.0	20.0	5.9	—	—	—	0.45	2.15	—	0.40	0.25	0.06	—	—
25	NIMONIC alloy 942	49.5	12.5	—	6.0	—	—	—	0.6	3.7	3.7	0.20	0.30	0.03	2265-2370	1240-1300
26	NIMONIC alloy PE11	38	18.0	—	5.2	—	—	—	0.8	2.3	3.5	0.20	0.30	0.05	2335-2460	1280-1350
27	NIMONIC alloy PE16	43.5	16.5	—	3.2	—	—	—	1.2	1.2	34.4	—	—	0.05	—	—
28	NIMONIC alloy PK33	56	19.0	14.0	7.0	—	—	—	1.9	2.0	—	—	—	0.04	—	—
29	PYROMET 860	43	12.6	4.0	6.0	—	—	—	1.25	3.0	30.0	0.05	0.05	0.05	—	—
30	RENÉ 41	55	19.0	11.0	10.0	—	—	—	1.5	3.1	—	—	—	0.09	2400-2500	1315-1370
31	RENÉ 41	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
32	RENÉ 95	61	14.0	8.0	3.5	3.5	—	3.5	3.5	2.5	—	—	—	0.15	—	—
33	RGT 4	67	20.0	—	4.5	—	—	—	1.4	2.4	5.0m	—	—	0.06	—	—
34	RGT 13	49	20.0	18.0	4.5	—	—	—	1.5	2.5	5.0m	—	—	0.06	—	—
35	TD Nickel	98	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2650	1455
36	TD Nickel	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
37	TD NiCr	78	20.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
38	UDIMET 400	60	17.5	14.0	4.0	—	—	0.5	1.5	2.5	—	—	—	0.06	—	—
39	UDIMET 500	54	18.0	18.5	4.0	—	—	—	2.9	2.9	—	—	—	0.08	2375-2540	1300-1395
40	UDIMET 520	57	19.0	12.0	6.0	1.0	—	—	2.0	3.0	—	—	—	0.05	2300-2560	1260-1405
41	UDIMET 630	50	18.0	—	3.0	3.0	—	6.5	0.5	1.0	18.0	—	—	0.03	—	—
42	UDIMET 700	53	15.0	18.5	5.2	—	—	—	4.3	3.5	—	—	—	0.08	2200-2550	1205-1400
43	UDIMET 710	55	18.0	15.0	3.0	1.5	—	—	2.5	5.0	—	—	—	0.07	—	—
44	UNITEMP AF2-10A	59	12.0	10.0	3.0	6.0	1.5	—	4.6	3.0	1.0m	—	—	0.35	—	—
45	UNITEMP AF2-10A	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
46	WASPALLOY	58	19.5	13.5	4.3	—	—	—	1.3	3.0	—	—	—	0.08	2425-2475	1330-1355
47	WASPALLOY	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
<b>Cobalt Base Alloys</b>																
48	HAYNES alloy No. 188	22.0	22.0	39	—	14.0	—	—	—	—	3.0m	1.25m	0.40	0.10	2375-2425	1300-1330
49	L-605	10.0	20.0	53	—	15.0	—	—	—	—	—	1.50	0.50	0.10	2425-2570	1330-1410
<b>Iron-Nickel Alloys</b>																
50	Alloy 901	42.5	12.5	—	5.7	—	—	—	0.2	2.8	3.6	0.10	0.10	0.05	2250-2550	1230-1400
51	A-286	26.0	15.0	—	1.3	—	—	—	0.2	2.0	5.4	1.35	0.50	0.05	2500-2550	1370-1400
52	DISCALOY	26.0	13.5	—	2.7	—	—	—	0.1	1.7	5.4	0.90	0.80	0.04	2515-2665	1380-1465
53	HAYNES alloy 556	20.0	22.0	20.0	3.0	2.5	0.9	0.1	0.3	—	2.9	1.50	0.40	0.10	—	—
54	INCOLOY alloy 800	32.5	21.0	—	—	—	—	—	0.4	0.4	4.6	0.8	0.5	0.05	2475-2525	1355-1385
55	INCOLOY alloy 801	32.0	20.5	—	—	—	—	—	—	1.1	44.5	0.8	0.5	0.05	2475-2525	1355-1385
56	INCOLOY alloy 802	32.5	21.5	—	—	—	—	—	—	—	4.6	0.8	0.4	0.4	2450-2500	1345-1370
57	INCOLOY alloy 807	40.0	20.5	8.0	0.1	5.0	—	—	0.2	0.3	2.5	0.50	0.40	0.05	2325-2475	1275-1355
58	INCOLOY alloy 903	38.0	—	15.0	—	—	—	3.0	0.7	1.4	4.1	—	—	—	2405-2540	1320-1395
59	INCOLOY alloy 904	32.5	—	14.5	—	—	—	—	0.8	2.3	3.5	0.20	0.30	0.05	—	—
60	N-155	20.0	21.0	20.0	3.0	2.5	—	1.0	—	—	3.0	1.50	0.50	0.15	2325-2475	1275-1355
61	V-57	27.0	14.8	—	1.25	—	—	—	0.25	3.0	5.2	0.35	0.75	0.08	—	—

m = maximum

<sup>a</sup> Approximate solidus temperature

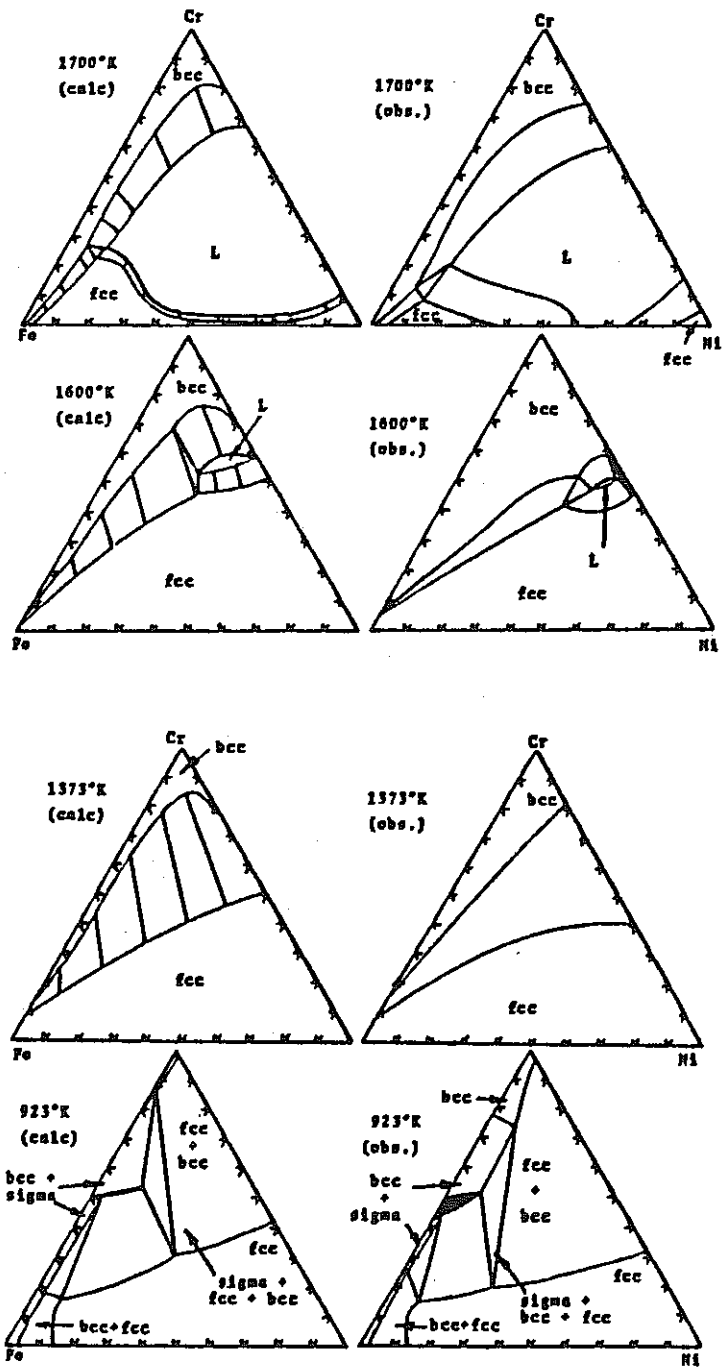


Fig.1 Calculated and observed isothermal sections in the Cr-Ni-Fe system. [Ref.2]

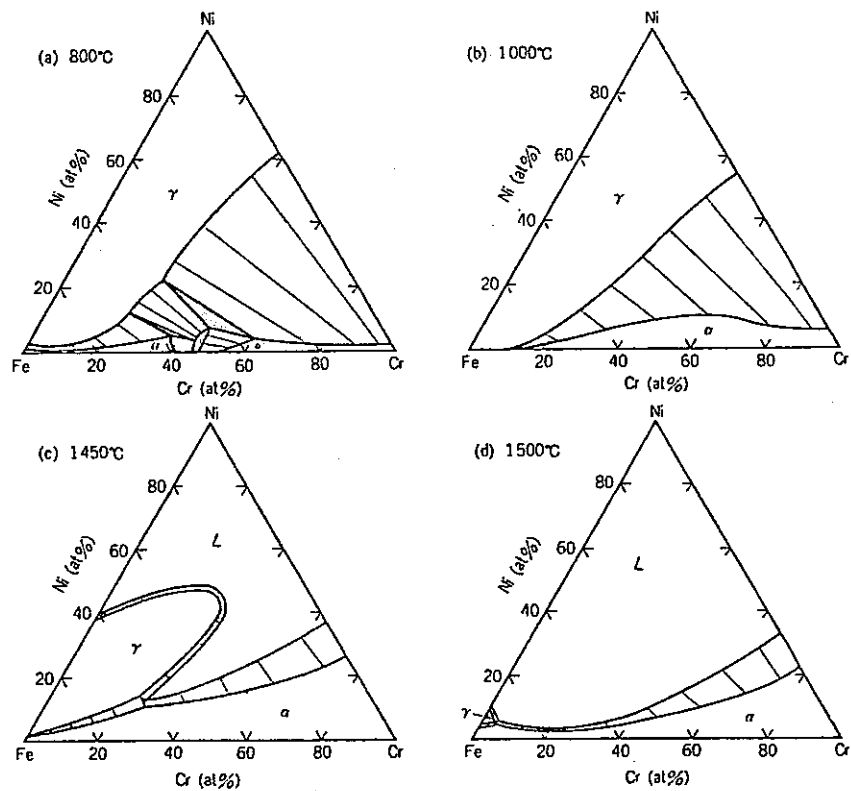


Fig. 2 Isothermal phase diagrams of Ni-Cr-Fe system calculated by Nishizawa and Hasebe. [Ref.3]

Table 2 Depression of melting temp. by 1% alloying element. [Ref.4]

element	Ni	Co
Al	6	11
B	>278	>278
C	250	>167
Cr	2.8	2.8
Co	+0.6	-
Fe	1.1	0.6
Mn	10	8.3
Mo	3.9	4.4
Ni	-	0.6
Nb	8.9	39
Si	33	42
S	>556	>556
Ta	2.6	17
Ti	14	36
W	+1.7	+0.6
V	2.8	8.3
Zr	>56	17

Table 3 Equations of liquidus temperature [Ref.5]

	Equation
1	$1539 - (70.0C + 8.0Si + 5.0Mn + 30.0P + 25.0S + 5.0Cu + 4.0Ni + 1.5Cr)$
2	$1534 - (73.0C + 12.0Si + 3.0Mn + 30.0S + 7.0Cu + 3.5Ni + 1.0Cr + 3.0Al)$
3	$1536 - (90.0C + 6.2Si + 1.7Mn + 28.0P + 40.0S + 2.6Cu + 2.9Ni + 1.8Cr + 5.1Al); [C < 0.6]$
4	$1534 - (91.0C + 21.0Si + 3.5Mn + 4.0Ni + 0.65Cr + 3.0Mo)$
5	$1536 - [100.3C - 22.4C^2 - 0.61 + 13.55Si - 0.64Si^2 + 5.82Mn + 0.3Mn + 4.2Cu + 4.18Ni + 0.01Ni^2 + 1.59Cr - 0.007Cr]$
6	$1538 - (f(C) + 13.0Si + 4.8Mn + 1.5Cr + 3.1Ni); [C < 0.5; f(C) = 55.0C + 80.0C^2; 0.5 < C < 1.0; f(C) = 44.0 - 21.0C + 52.0C^2]$
7	$1536 - (78.0C + 7.6Si + 4.9Mn + 34.4P + 38.0S + 4.7Cu + 3.1Ni - 1.3Cr + 3.6Al)$
8	$1536 - (0.1 + 83.9C + 10.0C^2 + 12.6Si + 5.4Mn + 4.5Cu + 5.1Ni + 1.5Cr - 3.3Mo - 30.0P - 37.0S - 9.5Nb); [C < 0.5]$
9	$1536 - (11.8 + 55.2C + 12.3C^2); [0.51 < C < 1.1]$

(\*C, wt%)

Table 4 Equations of solidus temperature [Ref.5]

	Equation
1	$(\text{Solidus temp. of Fe-C system}) - [20.551 + 6.5Mn + 500.0P + 700.0S + 1.0Cr + 11.5Ni + 5.5Al]$
2	$1536 - [415.5C + 12.3Si + 6.8Mn + 124.5P + 183.9S + 4.3Ni + 1.4Cr + 4.1Al]; C < 0.5$
3	$1536 - [(507.2 - 0.335)C + 12.3Si + 6.8Mn + 124.5P + 183.9S + 4.3Ni + 1.4Cr + 4.1Al]; C < 0.5; S: \text{secondary dendrite arm spacing (}\mu\text{m)}$

(\*C, wt%)

## 2.2 腐食機構の調査・検討

各種耐熱合金の炉内雰囲気及び熔融ガラス中での腐食機構を調査・検討するために、各種文献情報データを解析すると共に、動燃事業団の実験熔融炉で使用した電極表面より採取したインコネル 690 材の調査を実施した。


### 2.2.1 文献調査

#### (1) 高温腐食に及ぼす Cr の影響

Fig. 3～5 は、Fe-Cr 合金の高温酸化に及ぼす Cr の影響を調べたものである。<sup>7,8)</sup> また、Fig. 6 は、75%Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-25%NaCl 中での Ni-Cr-Fe 合金の高温腐食における、生成酸化物と腐食減量を調べた結果である<sup>9)</sup>。これらは、いずれも材料の高温における耐酸化性・耐食性が、Cr 濃度の上昇に伴い大きく向上することを示している。そしてこの Cr の効果は、Cr 濃度が 30% を超えるとほぼ飽和する。Cr > 30% は、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> あるいは Ni(Cr, Fe)<sub>2</sub>O<sub>4</sub>+(Cr, Fe)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が酸化物として生成する領域と対応しており、安定な保護被膜が形成されたため耐食性が向上する。以上より、合金の耐高温腐食性を確保するには、30% 程度の Cr 含有量が必要と考えられる。

#### (2) 高温腐食に及ぼす特殊添加元素の影響

希土類元素などの活性元素を添加すると各種電熱線の寿命が改善されることは古くから認められている。その後、他の合金でも活性元素の添加による耐酸化性の改善が検討されてきた<sup>7)</sup>。これらの効果は、1) 保護被膜の形成を早め、2) 生成した酸化物被膜の成長速度を減少させ、3) 生成した保護被膜の密着性を改善することによる。

Fig. 7 は、電熱線合金に活性元素を微量添加した時の寿命を調べた例である<sup>8)</sup>。また Fig. 8 は Co 合金で、Fig. 9 は Fe-Cr 合金で、等温酸化挙動を調べたものである<sup>9)</sup>。これらは、活性元素の添加が微量でも耐酸化性に対して有効であることを示している。Fig. 10 及び  は、耐繰返し酸化性に対してこれら微量添加元素が著しい改善効果を有することを表わしている<sup>8,10)</sup>。即ち、活性元素の添加は、被膜の密着性を良くする。

以上の調査で、活性元素が耐高温酸化性を向上させることは明らかであるが、その最適添加量については不明確である。これは、活性元素がどのような状態で材料中に存在しているか明確でないためと想像される。活性元素は酸素との親和力が強いので、溶製時かなりの割合が酸化物となり、スラグになるかあるいは材料中に介在物として存在し、残りの微量が材料中に固溶している。酸化物系の大きな介在物中の活性元素は、耐酸化性に対しては効果は少ないと考えられるので、活性元素の有効添加量は固溶限程度の微

量であろう。

### (3) 溶融ガラス中での腐食試験〔無通電状態〕

若林と寺井<sup>11)</sup>は、Ni基合金の溶融模擬ガラス中での腐食挙動をルツボ試験により調べている。彼等の報告によれば、生成する酸化スケールは、ガラスと接触している最表層に  $XO-Y_2O_3$  のスピネル型酸化物が形成されその下に  $Cr_2O_3$  の保護被膜が形成された2層の構造になっている。そして、 $Cr_2O_3$ 層の厚さは、腐食時間の平方根に比例する。即ち放物線則に従う (Fig. 12, 13)。また更に、この  $Cr_2O_3$  保護被膜の形成は、ガラス組成に依存して、挙動が大きく異なることを報告している。

同様な研究を Rankin<sup>12)</sup> も行ない、各種合金の浸食深さが、Cr濃度の増加に伴い大きく減少し、30%以上ではほぼ一定で良好であることを示し、インコネル 690 と 671 が溶融ガラス中での耐食性に優れていることを明らかにした。(Table 5, 6 Fig. 14, 15参照)

以上より、耐食性が良好である組成は  $Cr > 30\%$  であり、通常の高温酸化における場合と一致していることが判る。

### (4) 溶融ガラス中における通電腐食

Weisenburger<sup>13)</sup> は、通電状態における溶融ガラス中の腐食を調べ、高温・大電流密度では腐食が加速的に進むことを実験的に示した。彼は、腐食がガラスを構成する酸化物のうち  $CeO_2$ ,  $Fe_2O_3$  及び  $MoO_3$  によってCrが酸化され、 $TeO_2$  によりNiが酸化されて進行すると考え、ルツボのガラス中に含まれるこれらの酸化物が全量反応した時の反応量と実測値を比較した。(Table 7, 8, 9) その結果、 $1230^\circ C$ , 96hr, 3Aの条件では、Cr減量は計算で求めた全反応量と同等となり、Ni減量は全反応量を超えていることが判明した。このことは彼の取扱いの妥当性は別にして、高温でルツボ試験を実施する時には、試料表面積に対してガラス量を十分に多くするか、または腐食時間を短くする必要があることを示している。

### (5) 実機試験における電極の腐食状況

実機試験後の電極の調査は、Pacific Northwest Lab. の Barnes と Larson の報告がある<sup>14)</sup> 試験条件は次の通りである。

試験 炉：LFCM - I 炉

電 極 材：インコネル 690

運 転 期 間：1977年2月9日～1980年1月17日 (3年間)

温 度：950～1100 °C

使用後の電極寸法の測定から求めた腐食による電極の消耗速度は最大で0.11 cm/年であった。Photo 1及びTable 9は、電極表面近傍の光学顕微鏡写真とその各点をEPMAにより点分析した結果である。スケールは、表層が(Mn,Ni)(Cr,Fe)<sub>2</sub>O<sub>4</sub>のスピネル型酸化物であり、内層が(Fe,Ni)Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>のスピネルとCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の混在したものになっている。また更に、粒界に沿った酸化が約1mmの深さまで進行している。また母相においては、Cr濃度が表面に近づくにしたがい低下し、これに対応してポイドが生成している。( Fig. 16参照 )



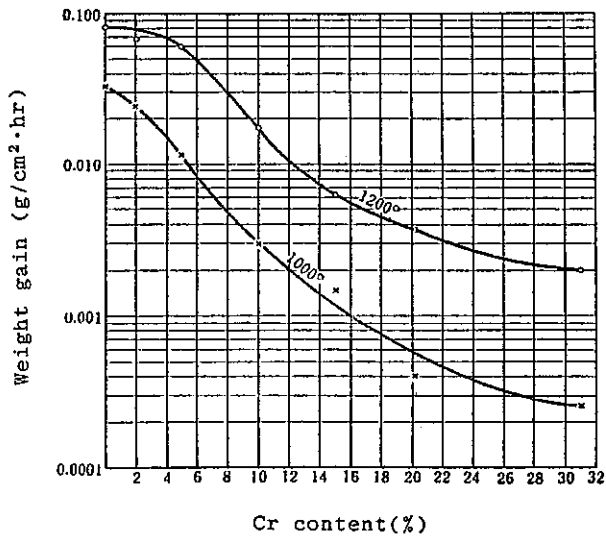


Fig.3 Effect of Cr content on high temperature oxidation of Fe-Cr alloy.(exposure time:1hr) [Ref.6]

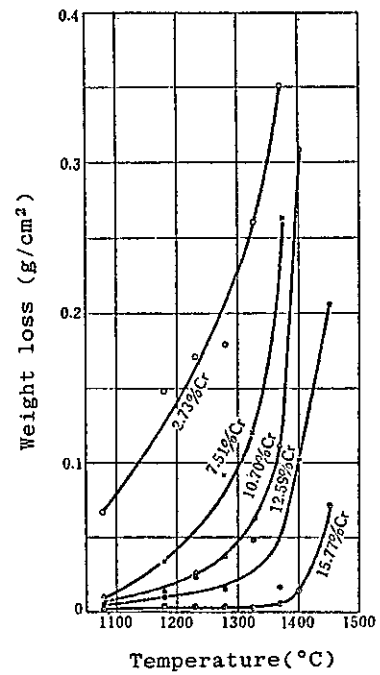


Fig.4 Effect of temperature on oxidation of Fe-Cr alloys.(exposure time:10min) [Ref.6]

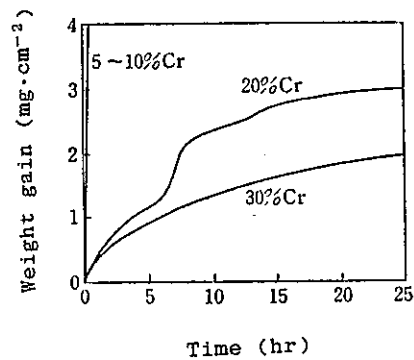


Fig.5 Behavior of high temperature oxidation of Fe-Cr alloy.(in pure oxygen, at 1000°C) [Ref.7]

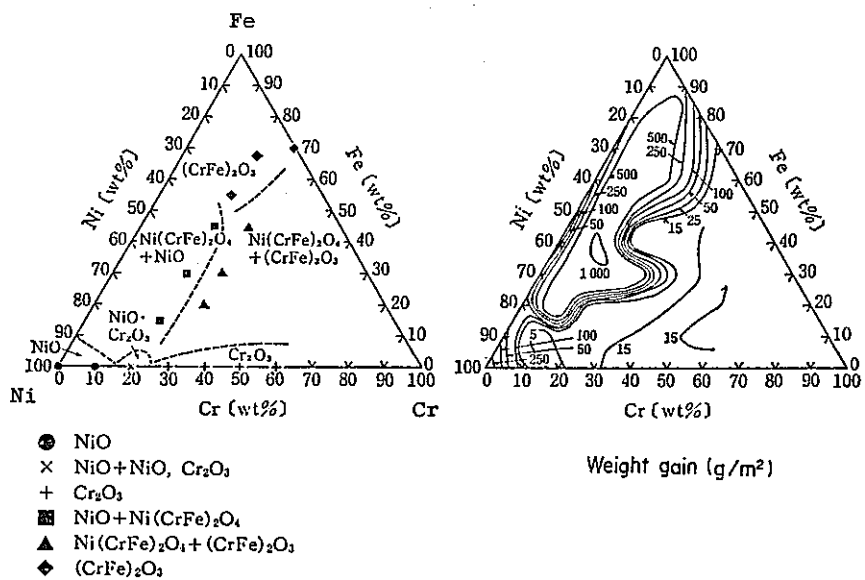


Fig.6 Oxide map of Fe-Ni-Cr alloy.  
 (75% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-25%NaCl, 900°C, 16hr) [Ref.7]

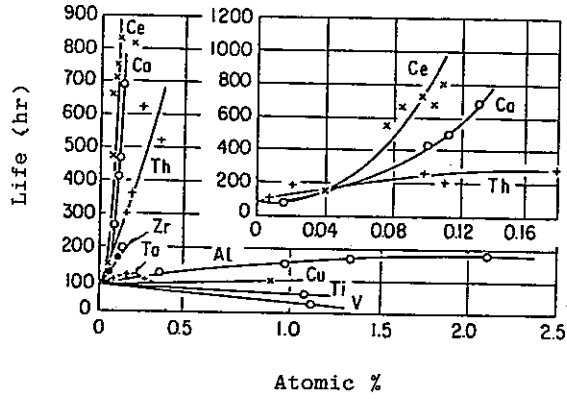


Fig.7 Effect of minor element on rupture life of 20Cr-80Ni. [Ref.8]

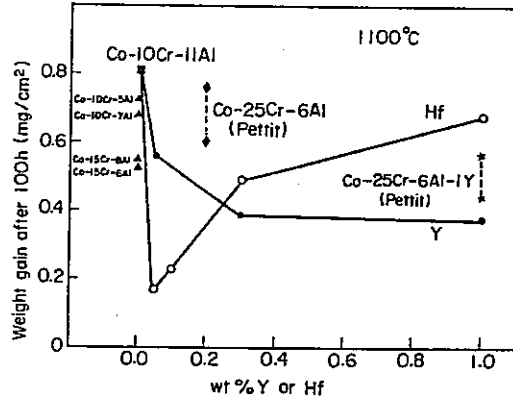


Fig. 8 Weight gain after 100hr exposure at 1100°C as a function of Hf or Y content of Co-10Cr-11Al alloys. [Ref.9]

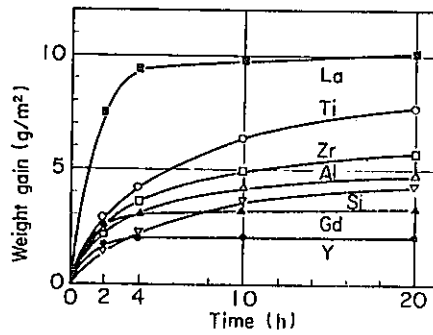
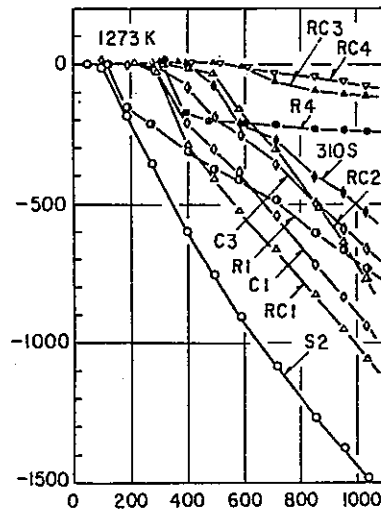


Fig.9 Isothermal oxidation of Fe-20Cr-0.7M alloys in air at 1273°K. [Ref.9]



element	S2	R1	R4	RC1	RC2	RC3	RC4	C1	C3	310S
Si	3.11	3.23	3.11	3.93	4.08	3.13	2.18	3.71	3.55	0.79
Cr	18.13	18.07	17.98	18.01	19.32	18.19	21.05	18.54	18.39	24.85
T.REM	-	0.094	0.184	0.014	0.035	0.203	0.029	-	-	-
Ca	-	-	-	0.0039	0.0096	0.0077	0.0073	0.0076	0.0220	-

Fig. 10 Effect of RE.Ca and RE+Ca addition on Cyclic oxidation of 13Ni-19Cr-3.5Si alloy [Ref.8]

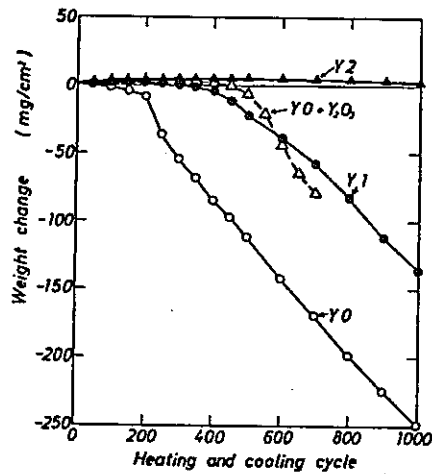


Fig.11 Cyclic oxidation of Fe-26Cr-21Ni-1.8Si alloys with and without yttrium addition and superficial  $Y_2O_3$  powder application in air at 1100°C cycled every 30min. [Ref.10]

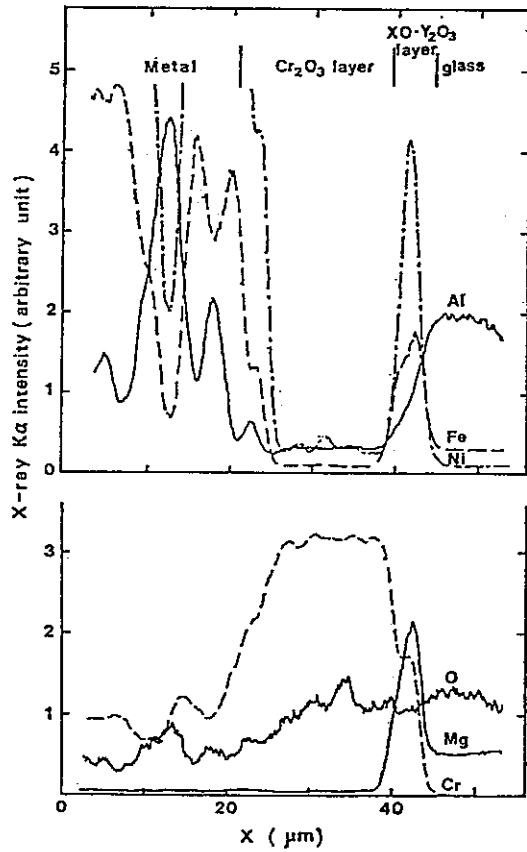


Fig.12 Line analysis of Inconel 601-LB-II cross-section after treated at 1105°C for 10 days. [Ref.11]

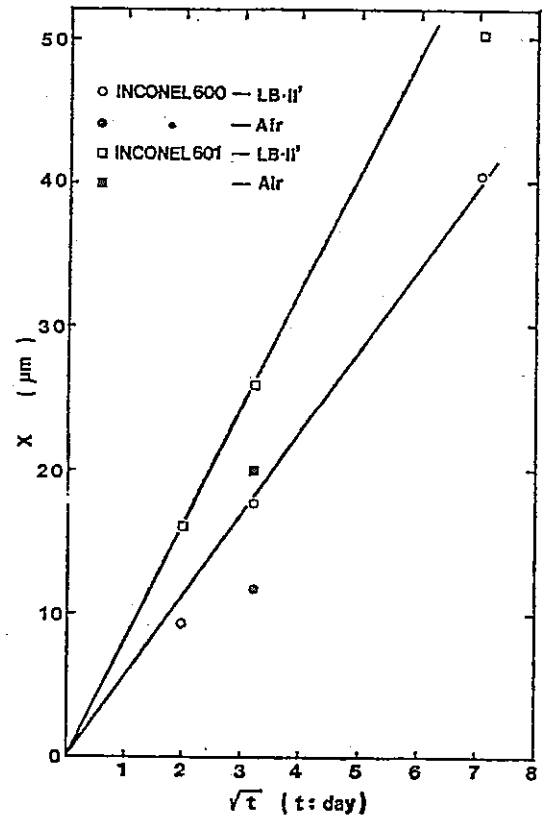


Fig.13 Variation of thickness of chromium oxide layers on Inconel 600 and 601 with time at 1105°C. [Ref.11]

Table 5 Chemical composition of specimen (wt%)

alloy	Ni	Cr	Fe	Mo	Co	Al	Ti	Nb
Inconel 690	62.0	28.0	9.0	-	-	0.3	0.3	-
Inconel 671	52.0	48.0	-	-	-	-	0.4	-
Inconel 617	54.0	22.0	-	9.0	13.0	1.0	-	-
Inconel 625	61.0	21.0	2.5	9.0	-	0.2	0.2	3.6

Table 6 Changes in dimension at metal line[Ref.12]

Material Tested	Loss of Material, mils/day	Total Penetration, (mils/day)
Inconel 690	0.79 (0.25 - 1.33)	1.98 (1.24 - 2.72)
Inconel 671	0.12 (0.08 - 0.15)	1.44 (1.40 - 1.48)
Inconel 617	9.75 (9.30 - 10.2)	11.72 (11.26 - 12.19)
Inconel 625	>25 Specimens completely penetrated	>25 Specimens completely penetrated
Monofrax K-3	0.64 (0.43 - 0.85)	1.92 (1.69 - 2.15)
Corhart 1715	0.35 (0.27 - 0.42)	0.99 (0.43 - 1.55)
Corhart 1780	0.78 (0.54 - 1.03)	0.78 (0.54 - 1.03)
ER 2161	0.62 (0.57 - 0.67)	2.00 (1.85 - 2.15)

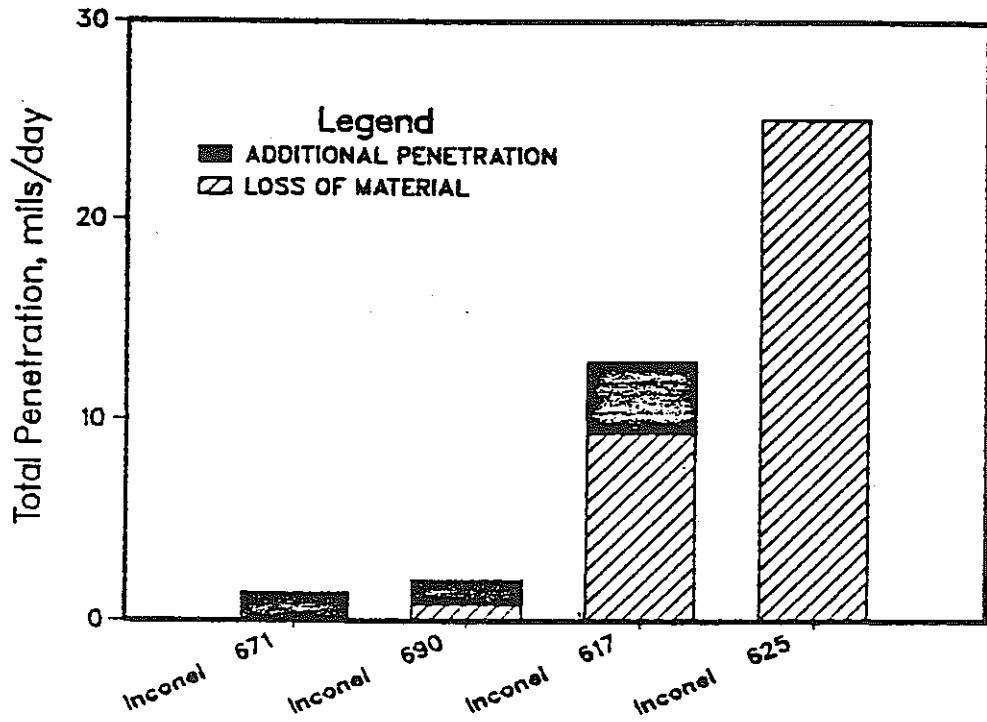


Fig.14 Corrosion Rate of alternative electrode alloys.[Ref.12]

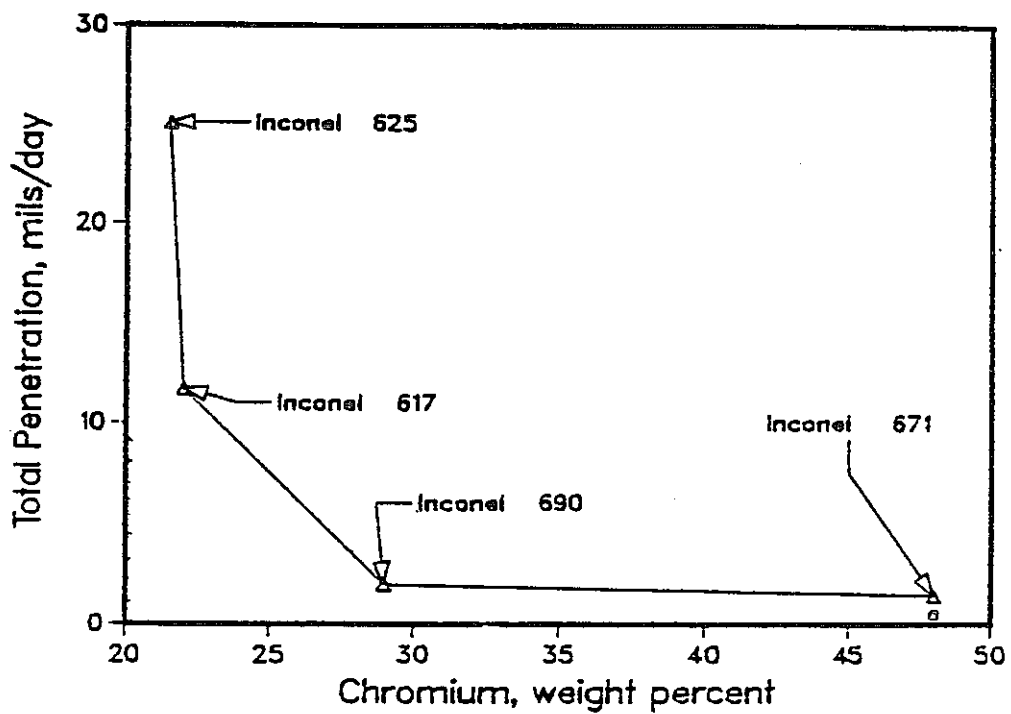


Fig.15 Correlation between corrosion rate and chromium content.[Ref.12]

Table 7 Reaction between glass components and Inconel 690 components. [Ref.13]

reaction			data of reaction	
glass- component	Inconel 690 component	reaction product	free energy $\Delta G^\circ$ KJ/mol	equilibrium constant log K at 1227°C
2 CeO <sub>2</sub> (s)	+ Ni (s)	$\leftrightarrow$ Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s)+ NiO(s)	+ 31	- 1,1
3 CeO <sub>2</sub> (s)	+ Cr (s)	$\leftrightarrow$ 3/2 Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s)+1/2 Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s)	-161	+ 5,5
3 CeO <sub>2</sub> (s)	+ Fe (s)	$\leftrightarrow$ 3/2 Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s)+1/2 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s)	- 11	+ 0,3
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s)	+ Ni (s)	$\leftrightarrow$ 2 FeO(s) + NiO (s)	- 20	+ 0,7
3/2Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s)	+ Cr (s)	$\leftrightarrow$ 3 FeO (s) +1/2 Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s)	-237	+ 8,1
1/2MoO <sub>3</sub> (l)	+ Cr (s)	$\leftrightarrow$ 1/2 Mo (s) + 1/2 Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s)	-172	+ 5,8
1/3MoO <sub>3</sub> (l)	+ Ni (s)	$\leftrightarrow$ 1/3 Mo (s) + NiO (s)	+ 27	- 0,9
1/2MoO <sub>3</sub> (l)	+ Fe (s)	$\leftrightarrow$ 1/2 Mo (s) + 1/2 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s)	- 18	+ 0,6
3/2 NiO (s)	+ Cr (s)	$\leftrightarrow$ 3/2 Ni (s) + 1/2 Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s)	-205	+ 6,9

Table 8 Theoretical and measured Cr weight loss by high temperature oxidation in molten glass.[Ref.13]

glass component		Theoretical Cr loss Cr <sup>0</sup> + Cr <sup>3+</sup>		Cr loss(measured) 1150°C/96hr,1A	Cr loss(measured) 1230°C/96hr,3A
cation	g-atom/100g	reaction	mg Cr/100g	mg/cm <sup>2</sup>	mg/cm <sup>2</sup>
Ce <sup>4+</sup>	6.15X10 <sup>-3</sup>	Ce <sup>4+</sup> + Ce <sup>3+</sup>	105		
Fe <sup>3+</sup>	24.2X10 <sup>-3</sup>	Fe <sup>3+</sup> + Fe <sup>2+</sup>	413	_____	_____
Mo <sup>6+</sup>	13.9X10 <sup>-3</sup>	Mo <sup>6+</sup> + Mo <sup>0</sup>	1423		
			Σ 1941	1.9	548

\* glass: 250g, surface area of El.:8cm<sup>2</sup>

Table 9 Theoretical and measured Ni weight loss by high temperature oxidation in molten glass.[Ref.13]

glass component		theoretical Ni loss Ni <sup>0</sup> →Ni <sup>2+</sup>		Ni loss(measured) 1150°C/96hr,1A	Ni loss(measured) 1230°C/96hr,3A
cation	g-atom/100g	reaction	mg Ni/100g	mg/cm <sup>2</sup>	mg/cm <sup>2</sup>
Te <sup>+4</sup>	1.8X10 <sup>-3</sup>	Te <sup>4+</sup> →Te <sup>0</sup>	210	6.6	193



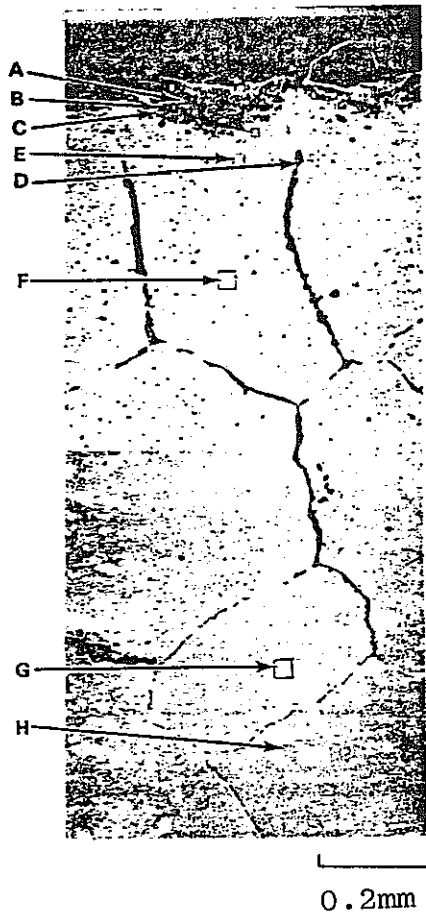


Photo 1 Enlargement of east primary electrode reaction zone. [Ref.14]

A: (Mn,Ni)(Cr,Fe)<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel  
 B: (Fe,Ni)Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> + Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
 (30-50μm from surface)  
 C: TiC, MnO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO, SiO<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
 D, E, F, G: matrix  
 H: inclusion consisted of Ti

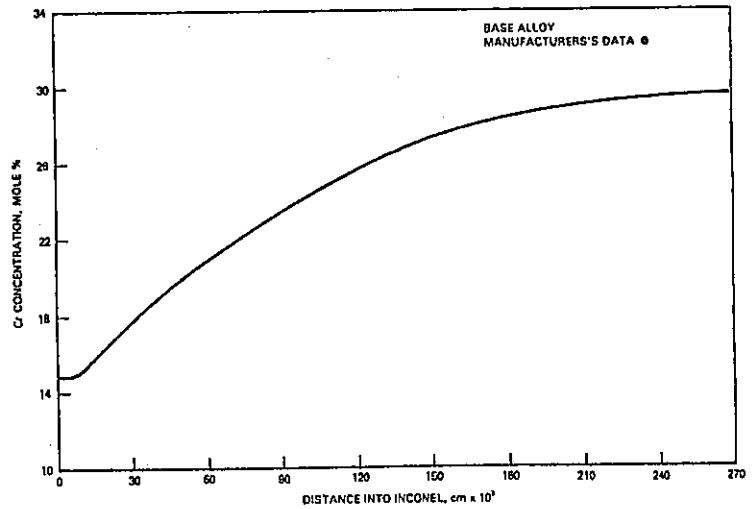


Fig. 16 Variation of Cr content in electrode. [Ref.14]

Table 10 Composition of zone [Ref.14]

Elemental Composition	Base Alloy (Appendix A)	Mole%								Metal far from Reaction Zone
		A	B	C	D	E	F	G	H	
Al	0.5	0.2	0.3	4.4	0.8	0.6	1.0	0.4	0.2	0.6
C	0.14	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Cr	32.3	2.8	38.0	32.5	14.9	14.8	19.0	27.6	3.5	29.5
Fe	9.5	26.7	1.3	0.0	8.6	8.8	9.0	8.9	1.01	8.7
Mn	---	1.2	0.8	0.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.3
Ni	57.3	12.6	0.5	0.4	66.7	66.4	62.0	55.0	5.4	54.6
O	---	55.9	58.9	58.8	7.0	7.7	7.3	6.7	48.1	4.0
Si	---	0.6	0.4	0.4	1.9	1.5	1.7	1.3	0.7	1.9
Ti	0.3	0.1	0.6	3.3	0.6	0.1	0.0	0.1	41.0	0.3
Fe/Ni	0.2	2.1	2.8	0	0.1	0.1	0.1	0.2	0.2	0.2
Cr/Ni	0.6	0.2	80.8	81.3	0.2	0.2	0.3	0.5	0.6	0.5

## 2.2.2 現用インコネル690電極材の調査

### (1) 調査材の明細

調査材は、動燃事業団の実験炉で、模擬ガラス溶融に使用したインコネル690製電極の表面から採取したものである。調査材の明細は以下の通りである。

#### a) 電極の履歴

使用温度：600～1200℃

表面電流密度：0.5～0.8 A/cm<sup>2</sup>

使用期間：白金族を含有しないガラス 195.3日  
白金族を含有するガラス 48.5日

#### b) 調査試料の採取位置：Fig.17 参照

電極上部コーナー部

#### c) 入手状態のサンプルの外観：Photo.2 参照

電極表面には、割れが生じており、スケールとガラスが付着した部分とはく離が生じて金属表面が露出した部分からなる。

### (2) 調査方法

先ずスケールが付着したままの試料表面よりX線を入射して、スケールのX線回折による同定を行い、次いでマイクロカッターにより切断して縦断面のマイクロ組織を観察した後、EPMAにより表面近傍の組成の変化を調べた。X線回折条件及びEPMAの分析条件は以下の通りである。

#### a) X線回折

装置：理学電機製ロータフレックス

ターゲット：Co  $\alpha$  線

出力：40 kV×80 mA

走査速度：2 deg/min.

#### b) EPMA

加速電圧：25 kV

走査速度：20  $\mu$ m/min

ビーム径：2  $\mu$ m

### (3) 調査結果

#### a) スケールのX線回折による同定

Fig. 18は得られたX線回折のチャートであるが、反射ピークより求まる原子面間距離とこれに対応する相の面指数を示す。相の同定はASTMカードを検索して行なった。その結果、電極材表面に付着していたスケールは、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  及びスピネル型の $\text{M}_3\text{O}_4$  からなることが判明した。これは、前述したBarnesとLarsonの報告と一致している。

#### b) ミクロ観察

Photo. 3に縦断面のミクロ組織を示す。表面直下に若干の内部酸化が認められると同時に、粒界に沿って数mmの深さまで酸化が生じている。また割れは主に粒界に沿って生じており、粒界酸化層と結晶粒の界面がはく離したものである。また粒界酸化が顕著な部分では結晶粒内に多数のボイドが観察される。これはスケールを形成するためにCrやFeの原子が粒内から表面ないしは粒界に拡散した結果、生じたものと考えられる。

#### c) 表層近傍の組成変化

表層近傍をEPMAにより線分析した結果をFig. 19に示す。表面にはCr濃度の高い酸化物層が形成され、母相のCr濃度は表面に近づくにしたがい低下している。この低Cr濃度の領域は約200 $\mu\text{m}$ の深さである。これらの結果はX線回折及びミクロ組織観察の結果とよく対応している。

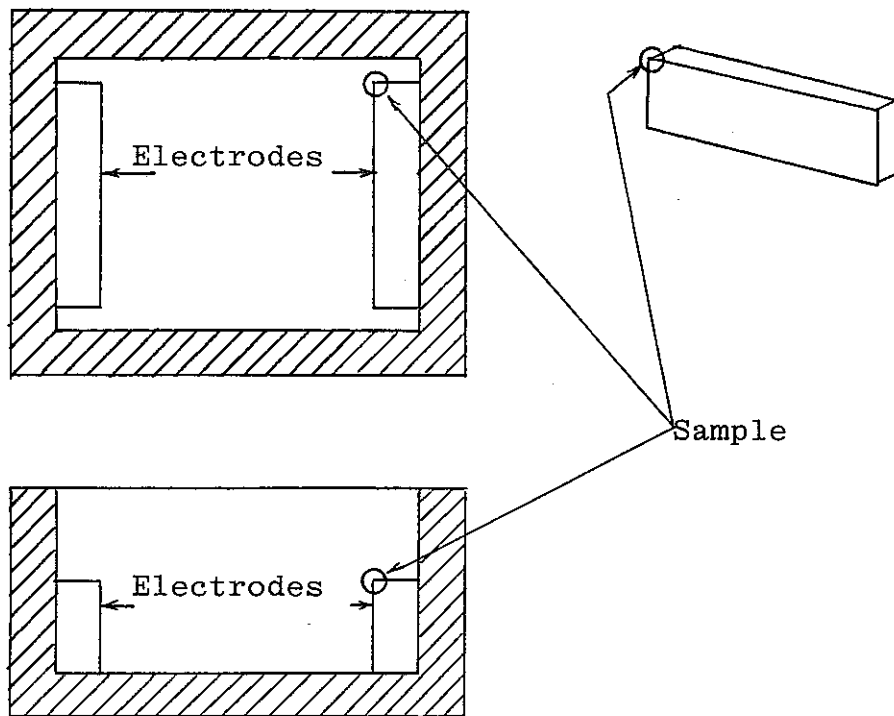


Fig. 17 Position of sample.

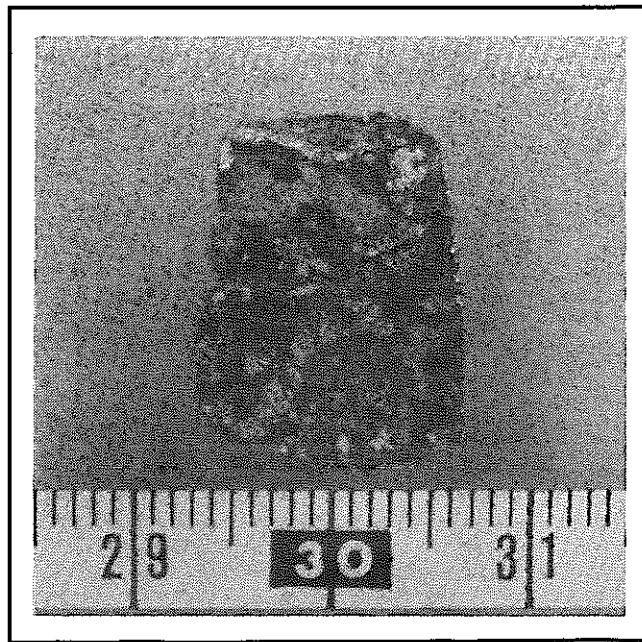


Photo 2 Sample of Inconel690 Electrode.

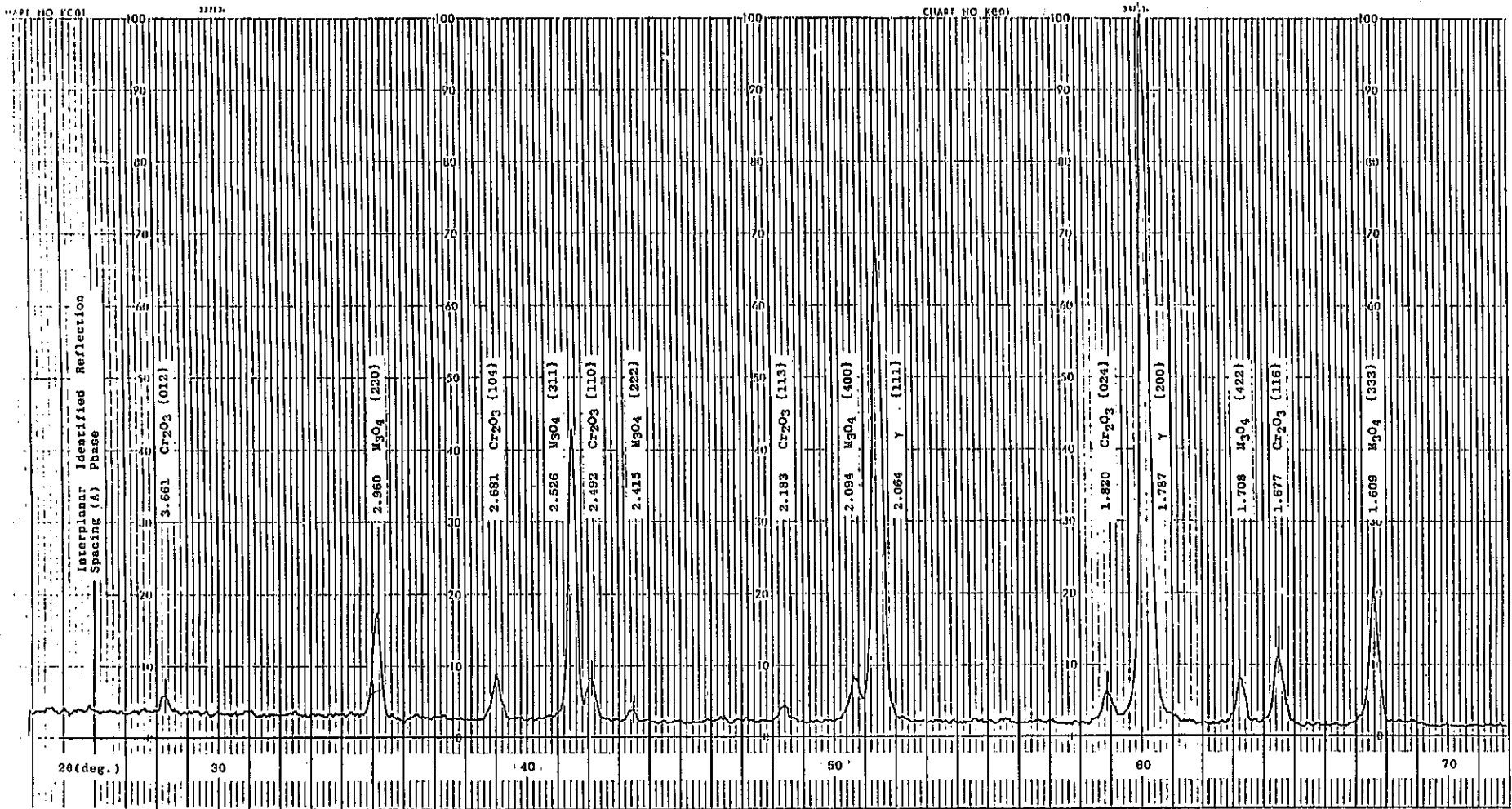
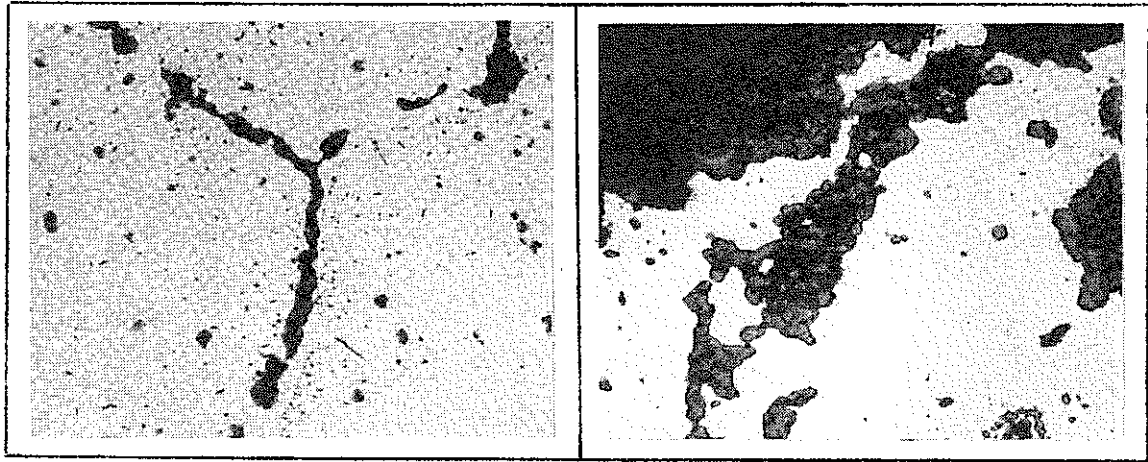
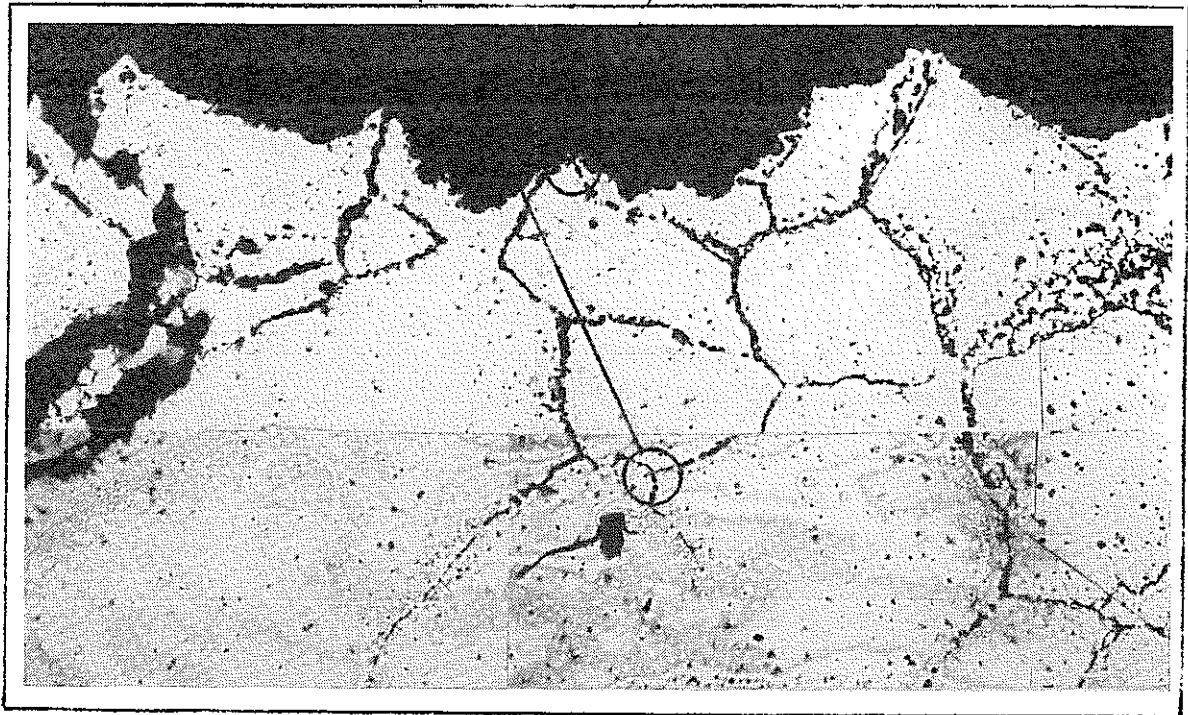


Fig.18 X-ray diffraction profile of Inconel 690 electrode surface.



X400



X50

Photo 3 Microstructure of Inconel 690 electrode surface.

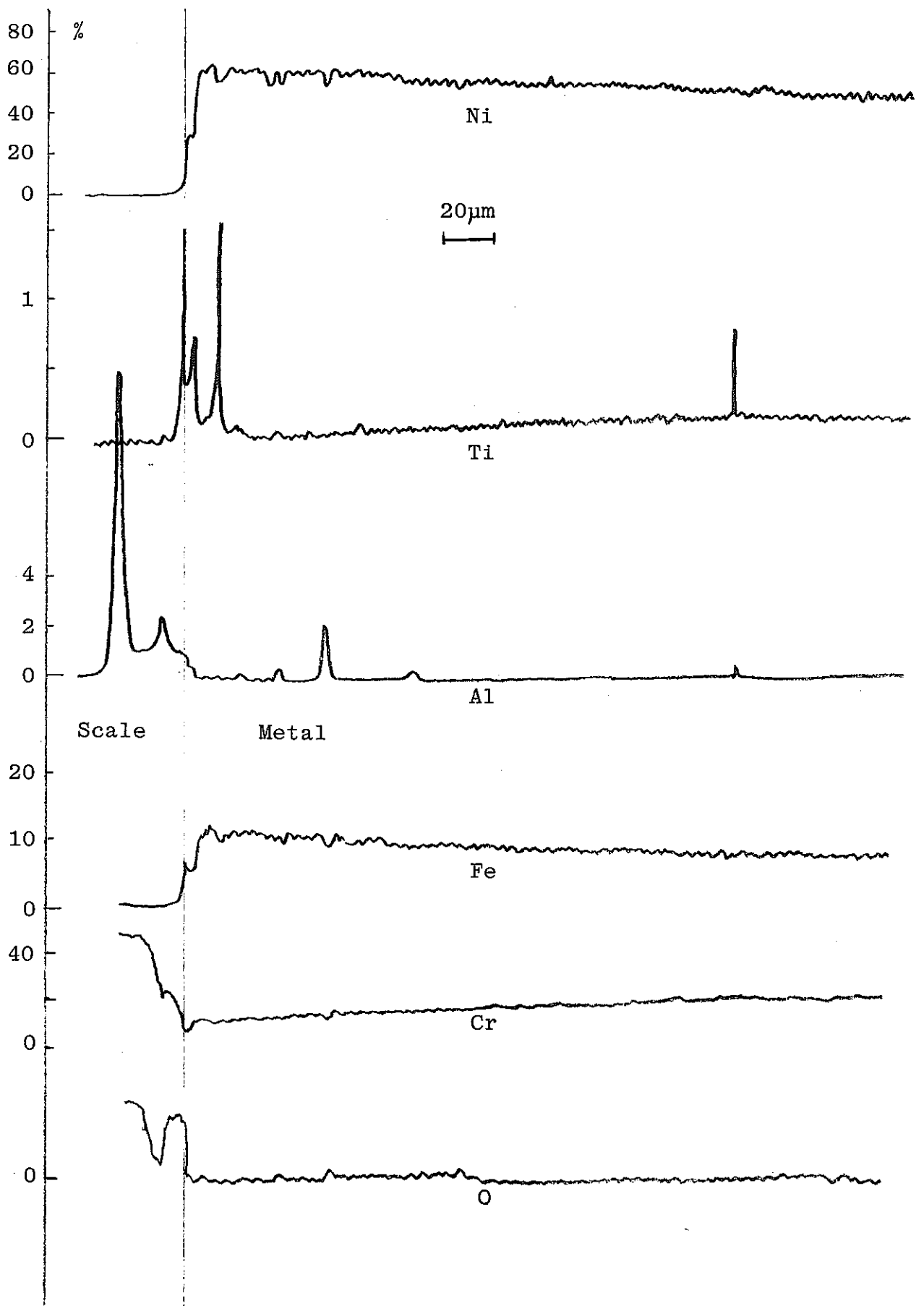


Fig. 19 Line analysis of Inconel 690 electrode

### 3. 新電極材料の開発—新合金開発のための基礎調査

これまでの文献調査と現用インコネル690電極材の調査結果を参考にして、ガラス溶融炉電極用の新合金開発のための基礎調査を実施した。新合金の開発目標を次の2点においた。

a) 溶融開始温度がインコネル690より高いこと。

(目標：1400℃以上)

b) 溶融ガラス中における耐食性もインコネル690より良好であること。

この目標に更に加工性・コストの面から検討を行なって、Fig. 20に示す組成のNi—Cr—Fe合金10種類を基本的な実験合金として選定した。組成の選定理由は次の通り。まずインコネル690より融点を高くするためにFeの含有量を多くし、加工性・鍛造性を考え、f.c.cのオーステナイト相とした。さらに溶融ガラス中での耐食性を得るために必要なCr量を把握するために、Cr量を15~35at%の範囲で変化させた。

次いで、更に融点の上昇を計るために、高融点金属であるWを35at% Ni—25at% Cr—Bal. Feに添加し調査することにし、また、同時に活性元素の添加による溶融ガラス中での耐食性の向上も検討した。添加する活性元素はLa, Y, Zr, Hf, Tiとして、添加量はTiの0.5at%以外は、Ni基の超合金における添加量を参考にして、0.01at%とした。

#### 3.1 供試材及び実験方法

Table 11に示す組成の供試材を真空誘導炉で25kg鋼塊を溶製し、1180℃で16h均一化処理を施した後、鍛伸して30中の形状にした。熱間加工性が悪く鍛造割れの生じたRS337, RS338は鑄造のまま実験に供した。これらの素材より試片を切出し、以下の要領で実験を行なった。

##### (1) 溶融開始温度の測定

示差熱分析法により溶融に伴う吸熱反応を検出して溶融開始温度(固相線)と終了温度(液相線)を測定した。測定条件は次の通り。

試片形状：直径3.5mm×長さ4mm

標準物質：純Pt

昇温速度：10℃/min

雰囲気：99.99% Arガス 流量60cc/min.

##### (2) 溶融ガラス中での腐食試験

厚さ3mm, 幅10mm, 長さ20mmの板状試片を鍛伸方向に平行に切り出し、エメリー紙で最終1000番まで研磨して実験に用いた。腐食試験は、容量30ccのJIS白金ルツボに



47gの模擬ガラス(P0686)入れ、シリコニット炉で熔融した後、Fig.21に示す要領で試片を白金線にて吊し、熔融ガラス中に半浸漬して行なった。ルツボ容量・研究期間の制約から実験は1250℃, 50hrの加速条件で、試験数n=2で実施した。実験後ガラスが熔融している状態で試片を取り出し、透明樹脂に埋込み、試片の長手方向、中央部を切断した。これを再度樹脂に埋込み研磨して、浸食深さの測定、ミクロ組織観察を行なった。

### 3.2 実験結果及び考察

#### (1) 融点と合金組成の関係

Fig.22の要領で測定した熔融開始温度と終了温度を、Table12にまとめて示す。これを組成との関係で示したのがFig.23と24である。実験合金はすべてインコネル690より熔融開始温度が高く、Fe濃度の増加に伴い上昇している。これは、文献調査から予想された結果と一致している。またRS336-6に比べ融点の上昇が期待されたW添加のRS337の融点は逆に少し低くなっており、Wは融点を上昇させないことが判る。

#### (2) 熔融ガラス中の腐食に及ぼす合金組成の影響

RS336と比較鋼を1250℃, 50h 熔融ガラス中で腐食した時の試片の腐食状況をPhoto4に示す。スケールの多くは、試片が冷却する際の熱応力でガラスと共に、はく離し、スケール層の厚さは直接測定できなかつた。浸食深さは、残った金属母相の厚さを測定して算出した。Table13に浸漬部とメルトラインにおける浸食深さを示す。表中の値は、2個の試料の平均であり、浸漬部は、試料1個につき3点測定したものである。また、RS336-1~3は、試片全体が腐食により損失したため、浸食深さを腐食前の板厚以上として表わした。RS336では、Cr濃度の上昇に伴い浸食深さが減少して耐食性が向上しており、熔融ガラス中の腐食に対するCrの効果が明瞭である。Fig.25は、Cr濃度と浸食深さの関係を表わしたものであるが、30at%以上のCr濃度では現用材のインコネル690と同等の耐食性を有することが判る。また低Cr濃度では、同じCr濃度でもNi濃度の高い方が耐食性が良い。Wの影響を調べたRS337の結果はWが耐食性の向上に対して有効でないことを示している。更にLa, Y, Zr, Hf, Tiを添加したRS338は、同Cr濃度のRS336-6及びRS337-1の中間の耐食性を有しているが、明確な改善効果は認められない。

Table14は、はくり後回収できたスケールのX線回折による同定結果である。これよりスケールは $M_3O_4$ のスピネルと $Cr_2O_3$ からなり、母相金属のCr濃度が高くなるにつれて、 $Cr_2O_3$ が多く形成されることが判る。この $Cr_2O_3$ の保護被膜の形成は、浸食深さの測定結果とよく一致している。

試験後の試片表面のマイクロ組織を Photo 5 に示す。低 Cr 濃度では表面は凹凸が多く、内部酸化、ポイドの形成が著しいが、高 Cr 濃度では表面は平滑で内部酸化、ポイドの形成も少ない。Fig. 26, 27 は EPMA による表面近傍の組成の変化を調べたものである。スケールは Cr と O から構成されており、X 線回折で同定された  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  と一致している。また、金属母相の Cr 濃度は表面に近づくほど低下している。

以上の調査により、Fe の含有量を増すと融点は上昇し、熔融ガラス中の耐食性は Cr の含有量を増すと融点は上昇し、熔融ガラス中の耐食性は Cr の含有量に大きく依存し、30 at % 以上の Cr を含有すれば飽和して良好となることが判明した。

また実験合金の中に Inconel 690 より融点が高く、耐食性も同等ないしそれ以上の合金を見い出した。

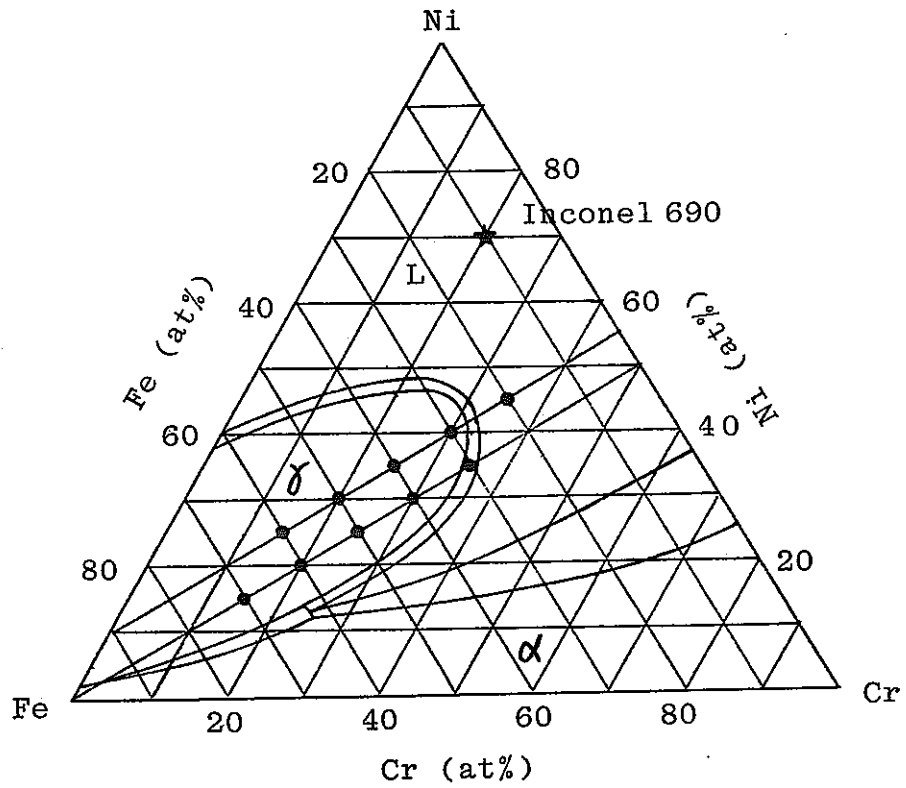


Fig. 20 Position of experimental alloys in Ni-Cr-Fe system. (1450°C)

Table 11. Chemical composition of experimental alloys. (at%)

system	alloy		Ni	Cr	W	Fe	others
Ni-Cr-Fe	RS336-	1	15.13	15.04	-	Bal.	-
		2	25.06	15.05	-	Bal.	-
		3	20.11	20.14	-	Bal.	-
		4	30.06	20.01	-	Bal.	-
		5	25.08	24.95	-	Bal.	-
		6	35.02	24.99	-	Bal.	-
		7	29.97	29.92	-	Bal.	-
		8	39.94	30.12	-	Bal.	-
		9	35.06	35.15	-	Bal.	-
		10	45.15	35.13	-	Bal.	-
Ni-Cr-Fe-W	RS337-	1	33.95	24.92	1.93	Bal.	-
		2	33.04	25.10	3.95	Bal.	-
		3	31.94	24.90	6.02	Bal.	-
Ni-Cr-Fe-W + special element	RS338-	1	33.98	24.92	1.99	Bal.	La:0.015
		2	34.03	24.95	1.98	Bal.	Y:0.013
		3	33.90	25.07	2.02	Bal.	Zr:0.018
		4	34.10	24.95	1.98	Bal.	Hf:0.020
		5	34.02	24.90	2.01	Bal.	Ti:0.52
conventional alloy	Inconel 690		60.52	30.82	-	Bal.	Al:0.63,Ti:0.32
	U H M		40.12	30.83	-	Bal.	Ti:0.22,Sm:0.053
	RDS 906		34.98	30.83	1.57	Bal.	Ni:0.30,Zr:0.011

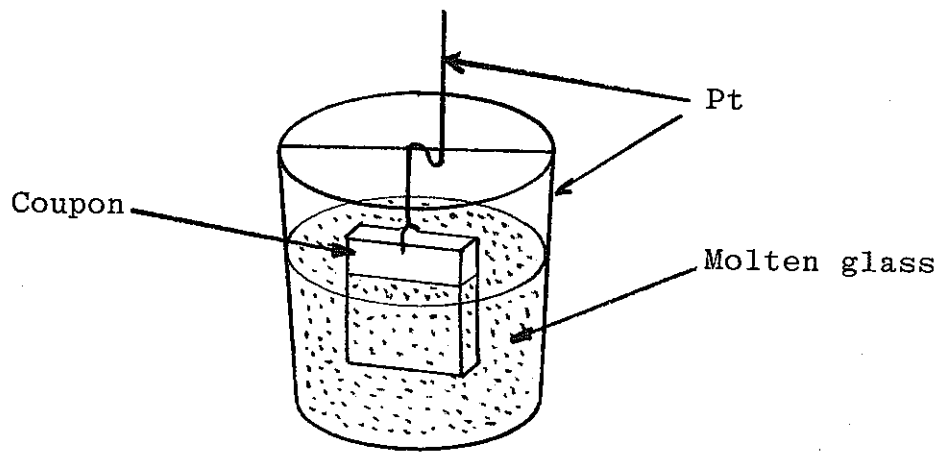


Fig. 21 Half-immersion test

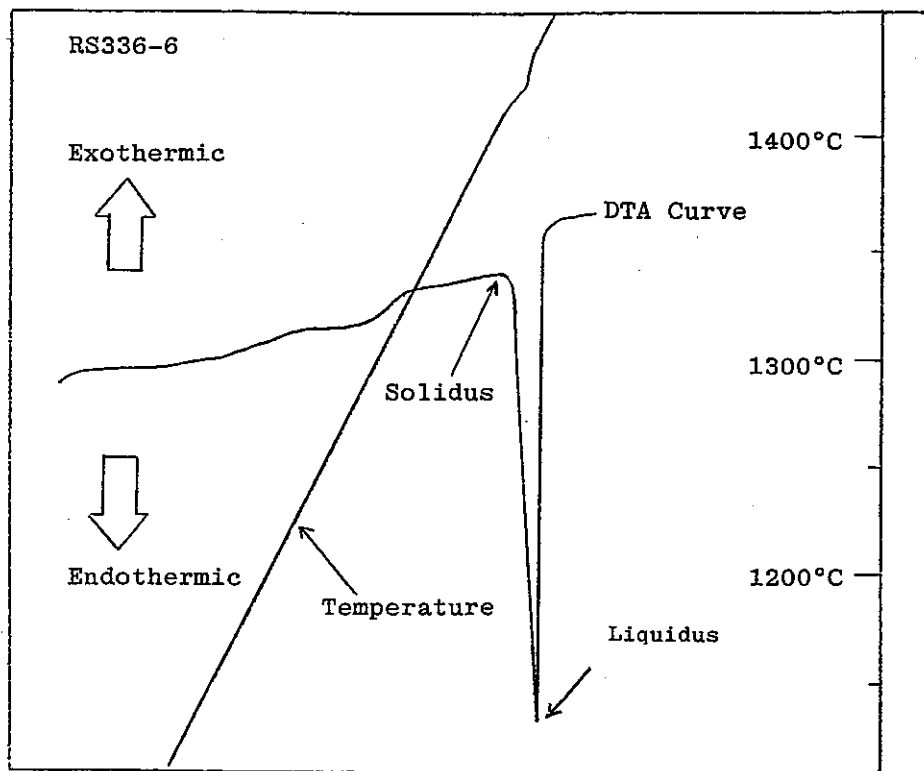


Fig. 22 An example of DTA curve.

Table 12 Solidification parameter of alloys

alloy	Solidus(°C)	Liquidus(°C)
RS336-1	>1435	>1435
-2	>1435	>1435
-3	1421	1433
-4	1408	1433
-5	1399	1425
-6	1391	1418
-7	1384	1409
-8	1376	1400
-9	1369	1395
-10	1367	1391
RS337-1	1382	1405
-2	1377	1397
-3	1368	1388
Inconel 690	1338	1378
UHM	1330	1375
RDS 906	1335	1368

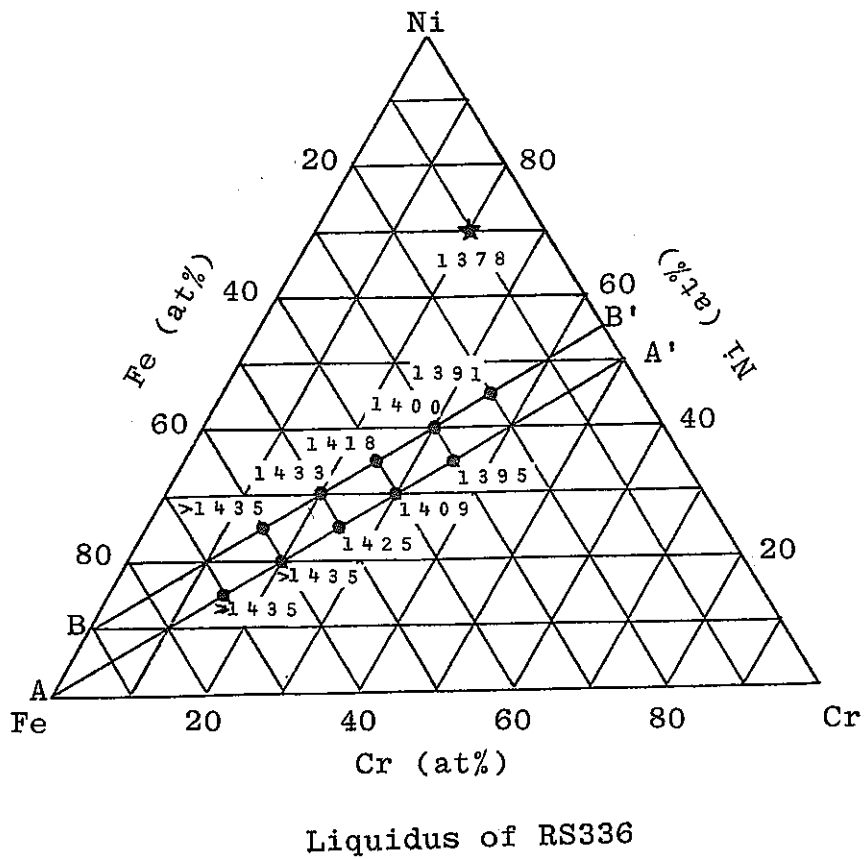
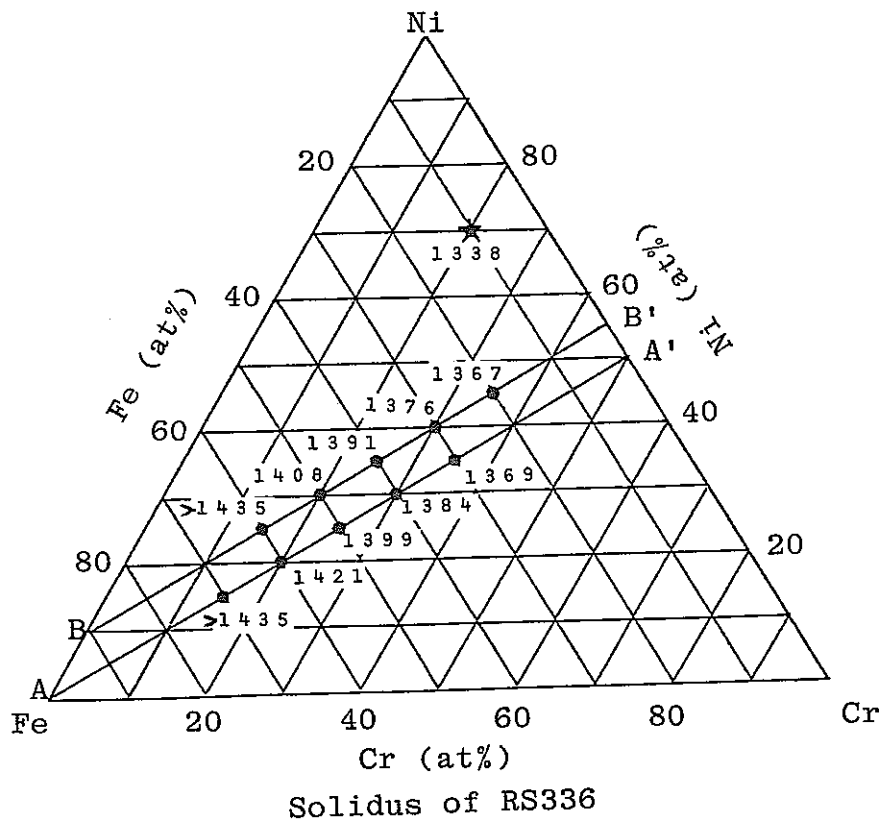


Fig. 23 Melting Points

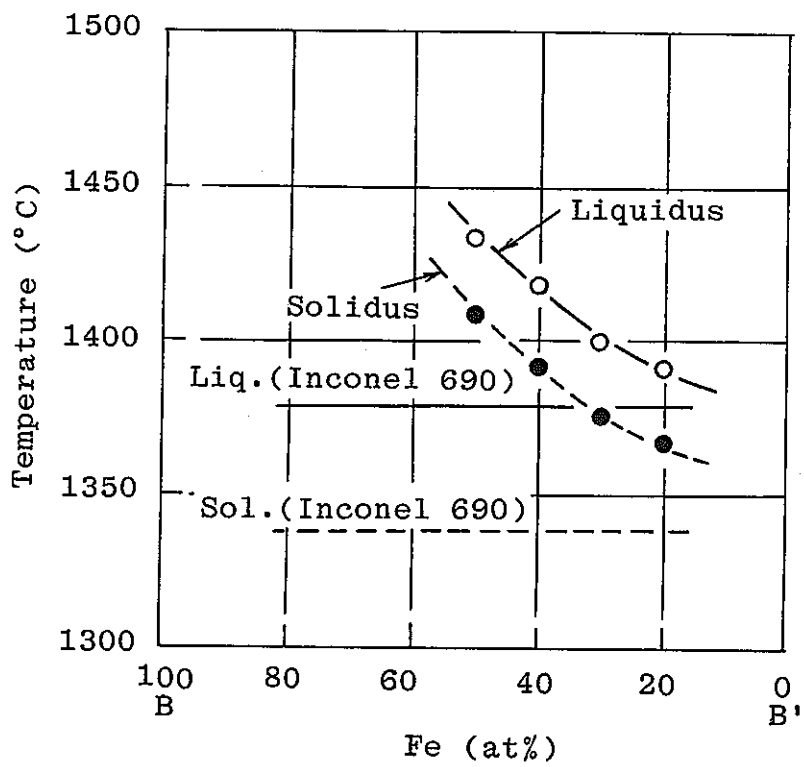
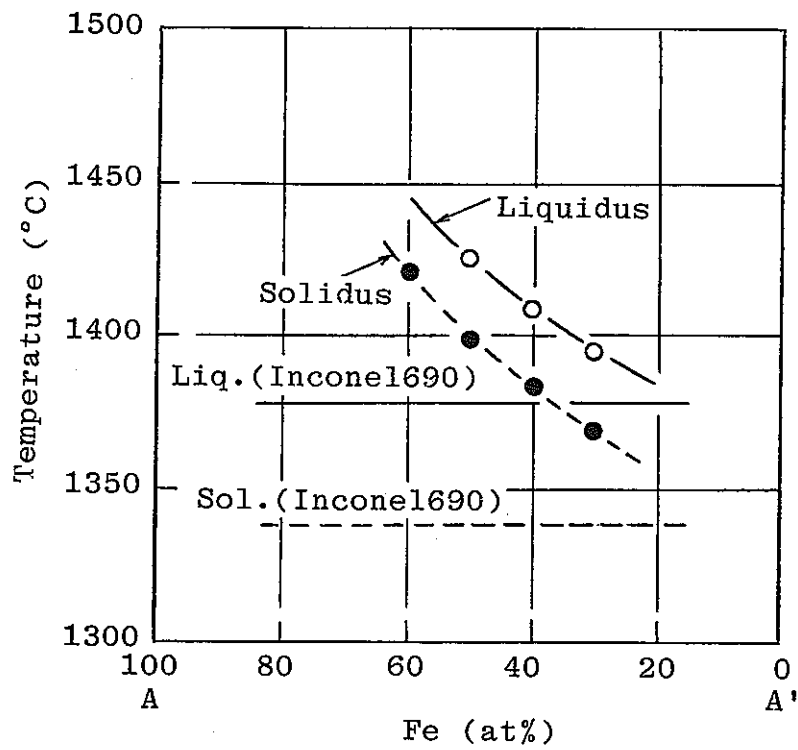


Fig. 24 Section Diagrams.



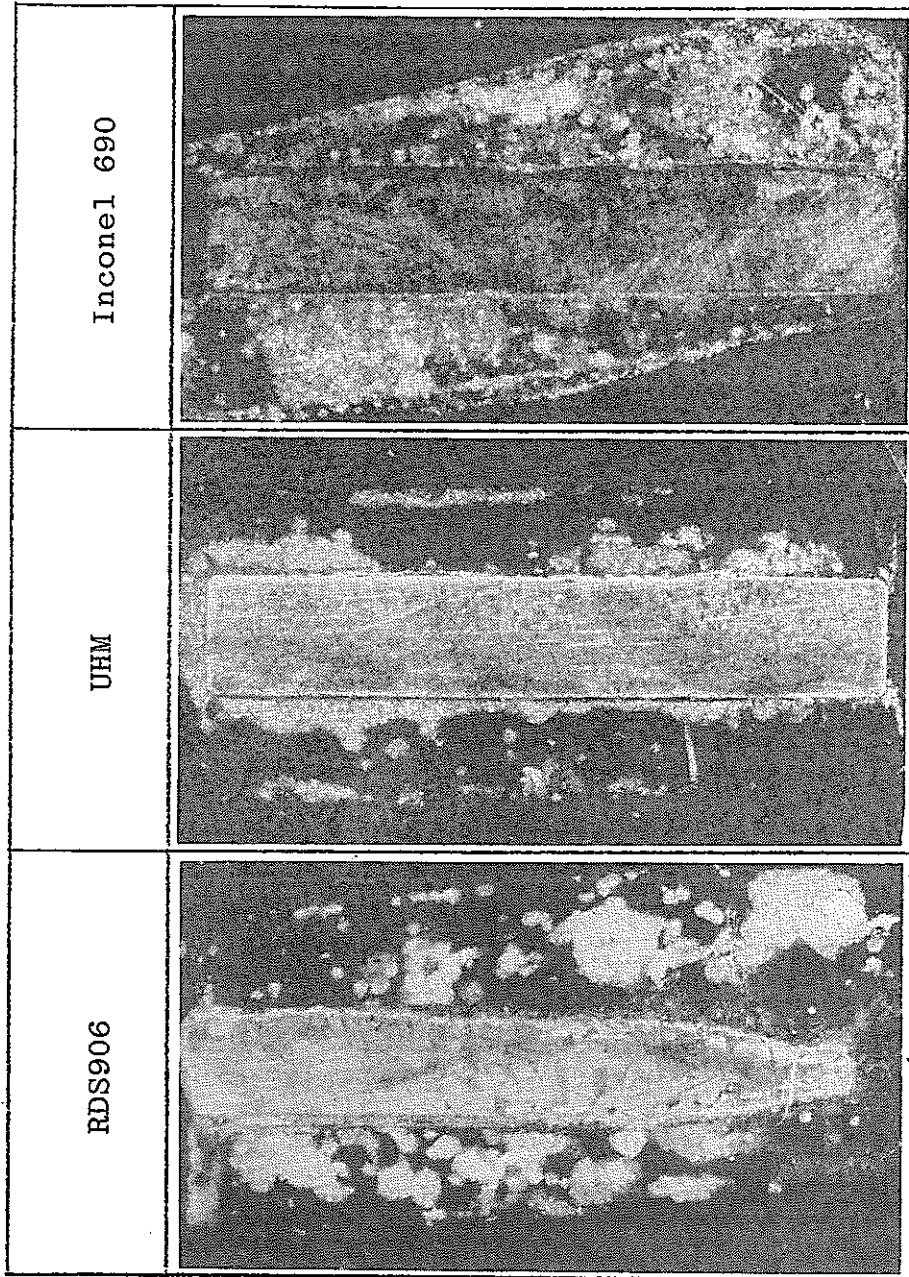


Photo 4-1 Macrostructure of coupons

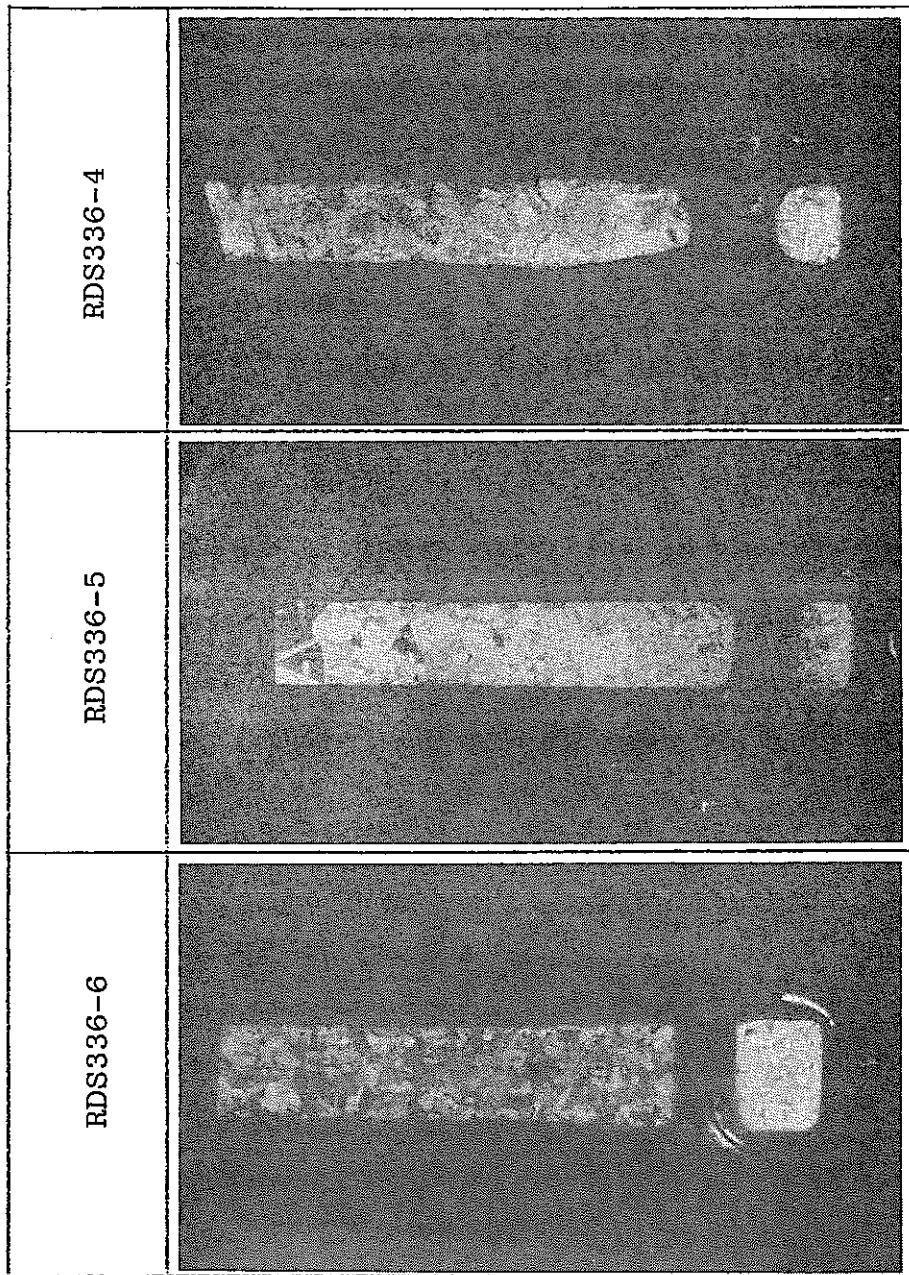


Photo 4-2 Macrostructure of Coupons.

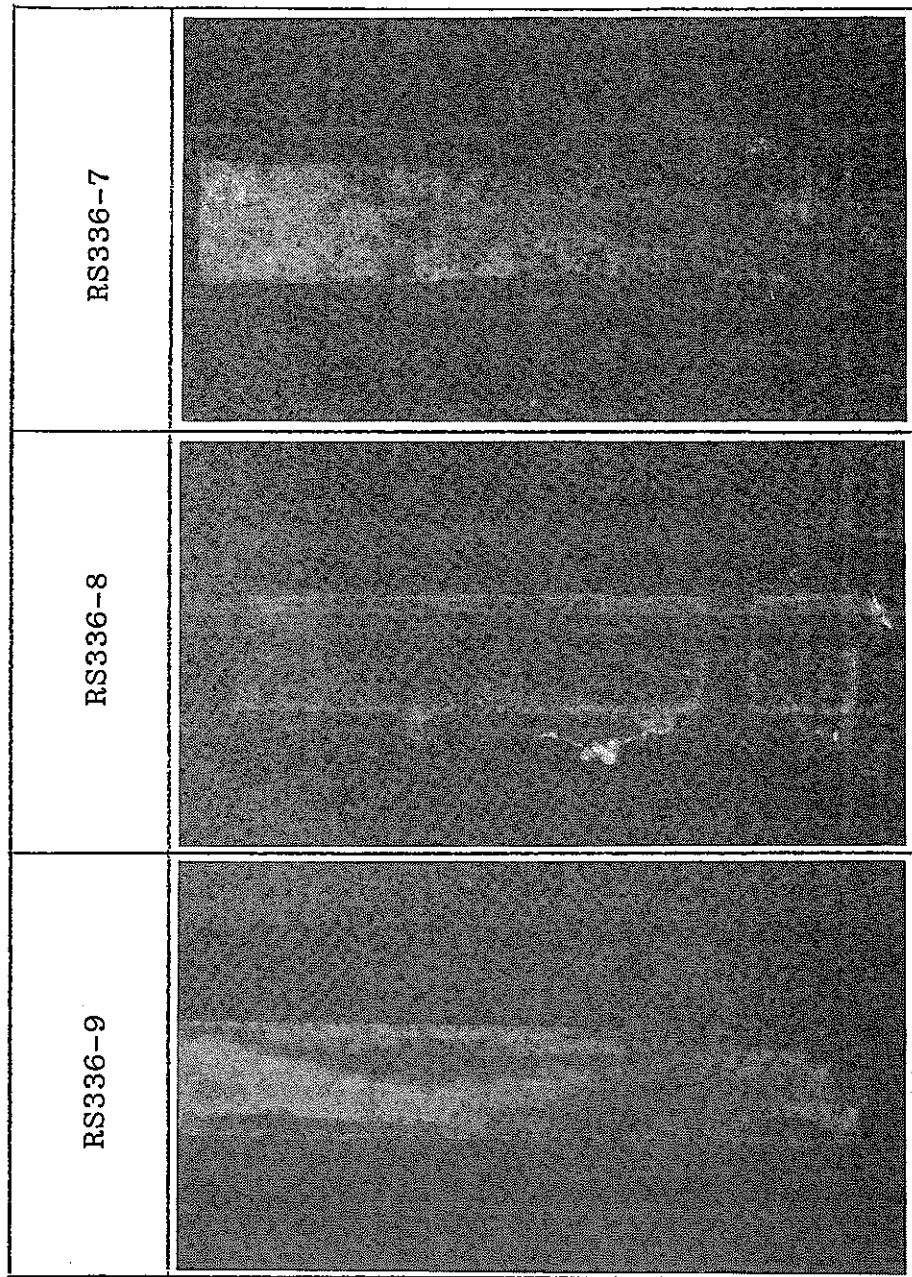


Photo 4-3 Macrostructure of Coupons.

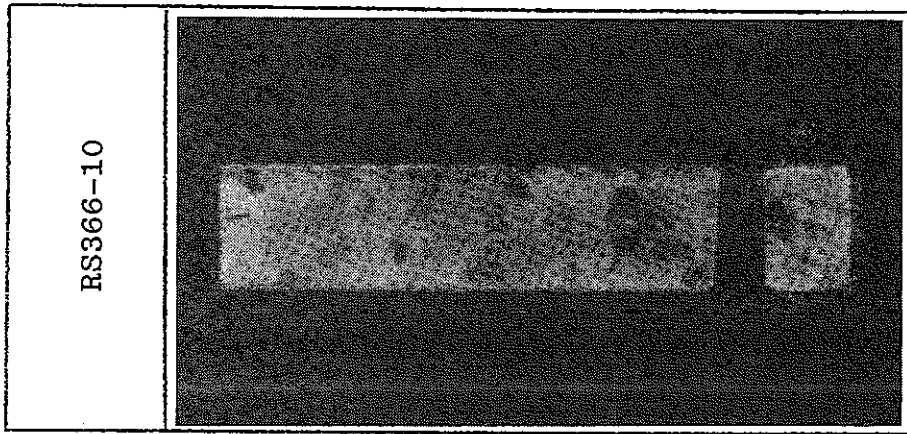


Photo 4-4 Macrostructure of coupon.

Table 13 Corrosion resistance to molten glass.

alloy	penetration (mm)	
	in the glass	at melt line
RS336-1	>2.943	>2.948
-2	>3.052	>3.045
-3	>2.987	>3.012
-4	0.876	0.921
-5	0.547	0.636
-6	0.346	0.430
-7	0.159	0.278
-8	0.078	0.194
-9	0.068	0.072
-10	0.051	0.021
RS337-1	1.205	1.566
-2	1.607	2.053
-3	2.423	-
RS338-1	0.785	1.531
-2	0.828	1.515
-3	1.331	1.851
-4	0.660	1.491
-5	0.757	1.350
Inconel 690	0.071	0.176
LHM	0.055	0.154
RDS 906	0.194	0.713

( 1250° C, 50hr )

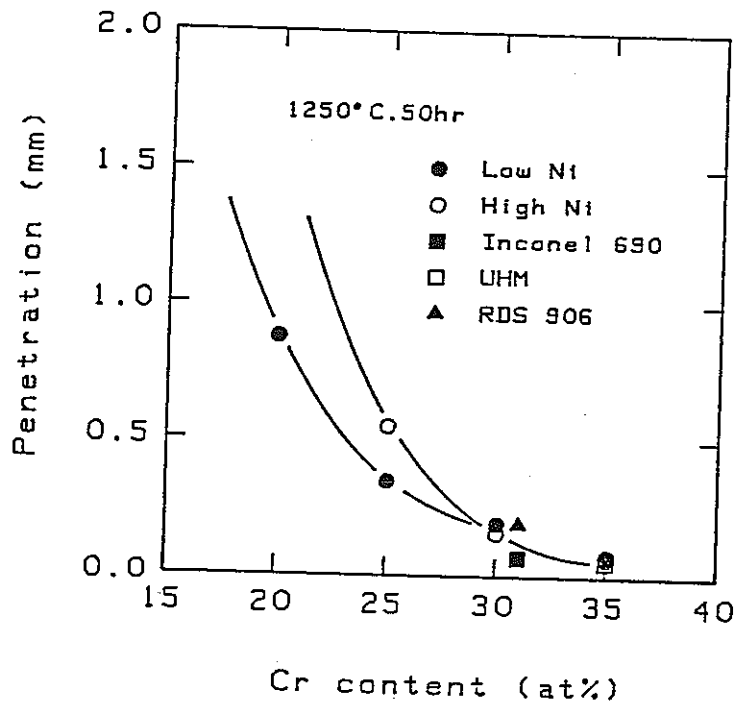
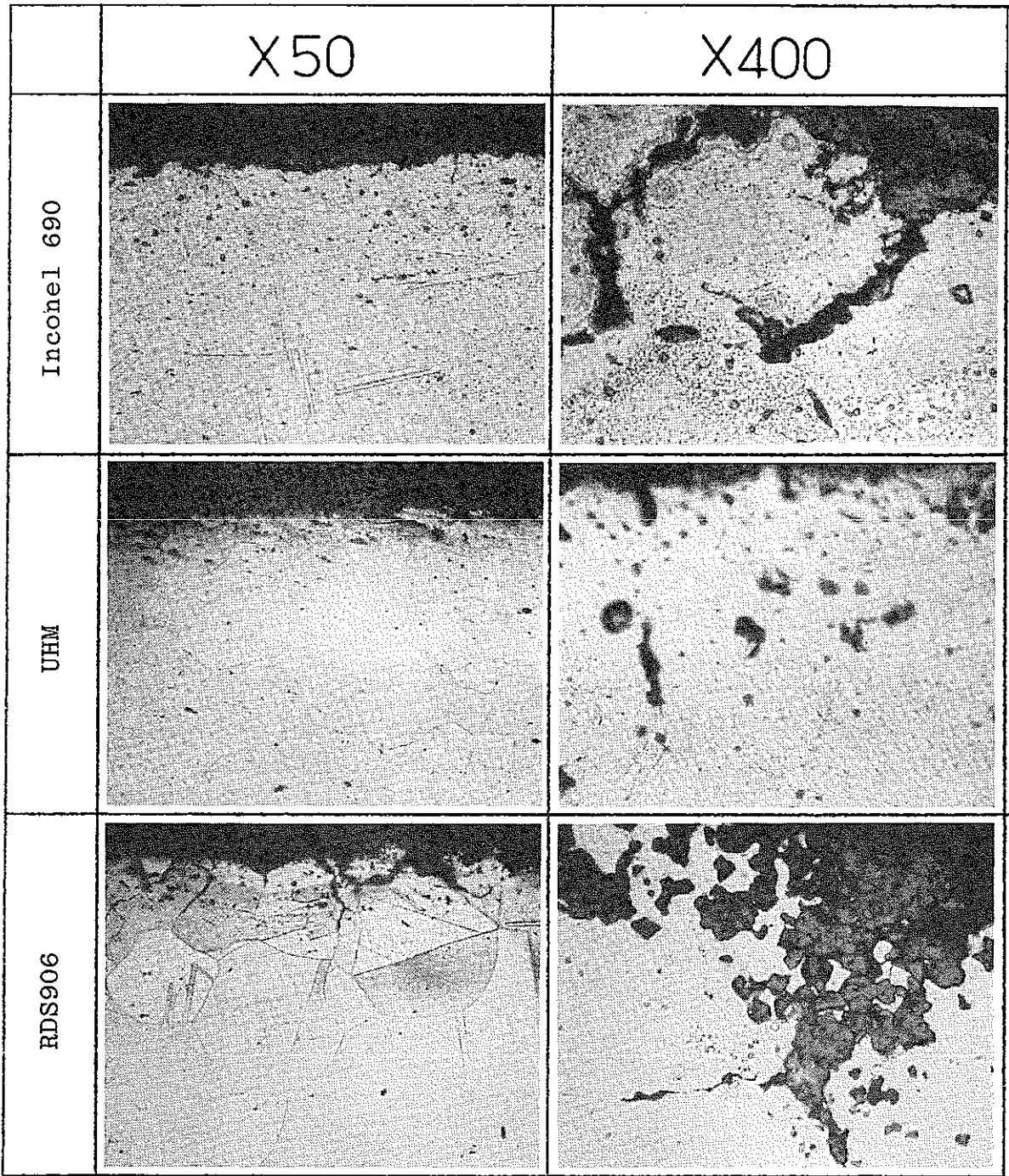


Fig.25 Effect of Cr content on corrosion resistance in molten glass.

Table 14 Oxidation Products

Alloy	Identified Phase
RS336-5	$M_3O_4$ , $Cr_2O_3(w)$
RS336-6	$M_3O_4$ , $Cr_2O_3(w)$
RS336-7	$M_3O_4$ , $Cr_2O_3$
RS336-8	$M_3O_4$ , $Cr_2O_3$ , $\gamma$ -Fe
RS336-9	$M_3O_4(w)$ , $Cr_2O_3$ , $\gamma$ -Fe
RS336-10	$Cr_2O_3$ , $\gamma$ -Fe

w: weak

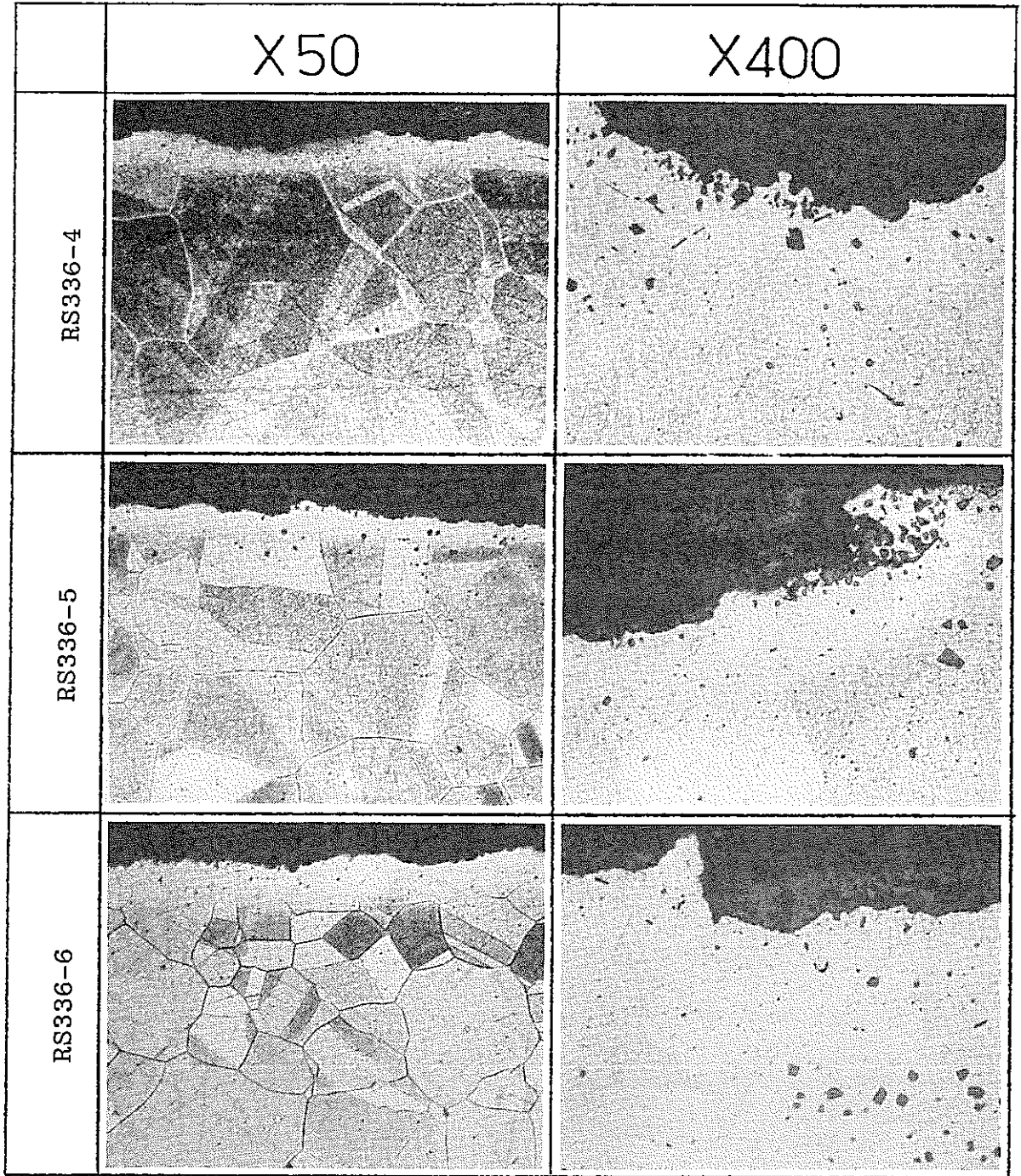


0.5mm

0.05mm

Photo 5-1 Microstructures of coupons dipped in molten glass.

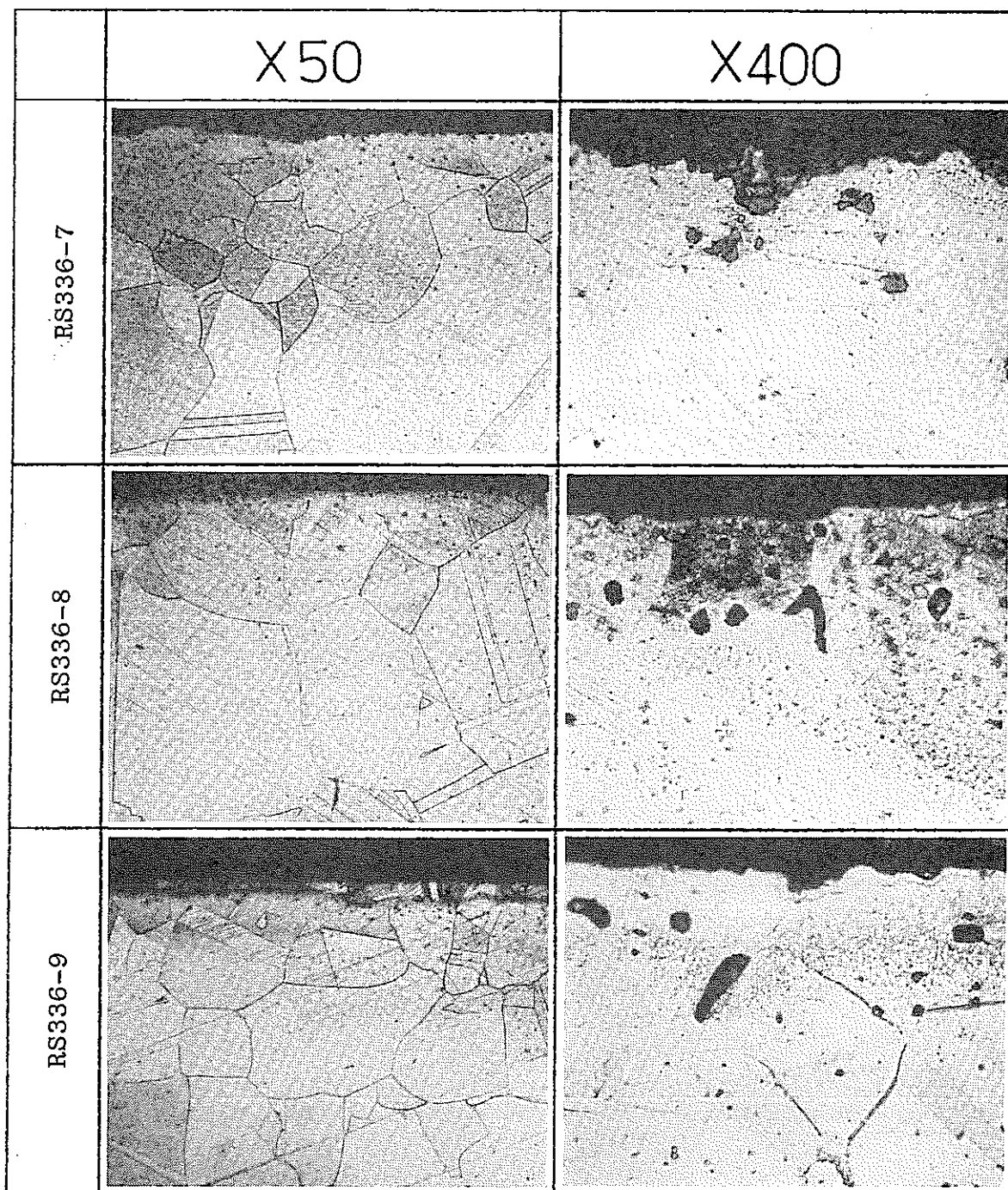




0.5mm

0.05mm

Photo 5-2 Microstructures of coupons dipped in molten glass.



0.5mm

0.05mm

Photo 5-3 Microstructures of coupons dipped in molten glass.

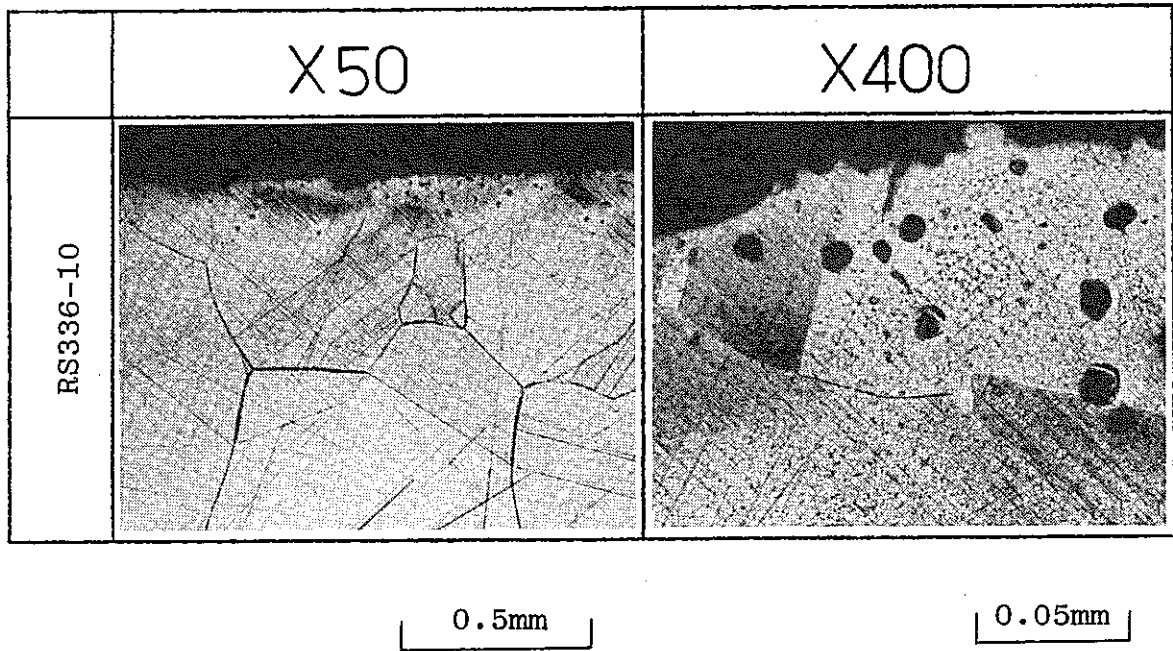


Photo 5-4 Microstructures of coupons dipped in molten glass.

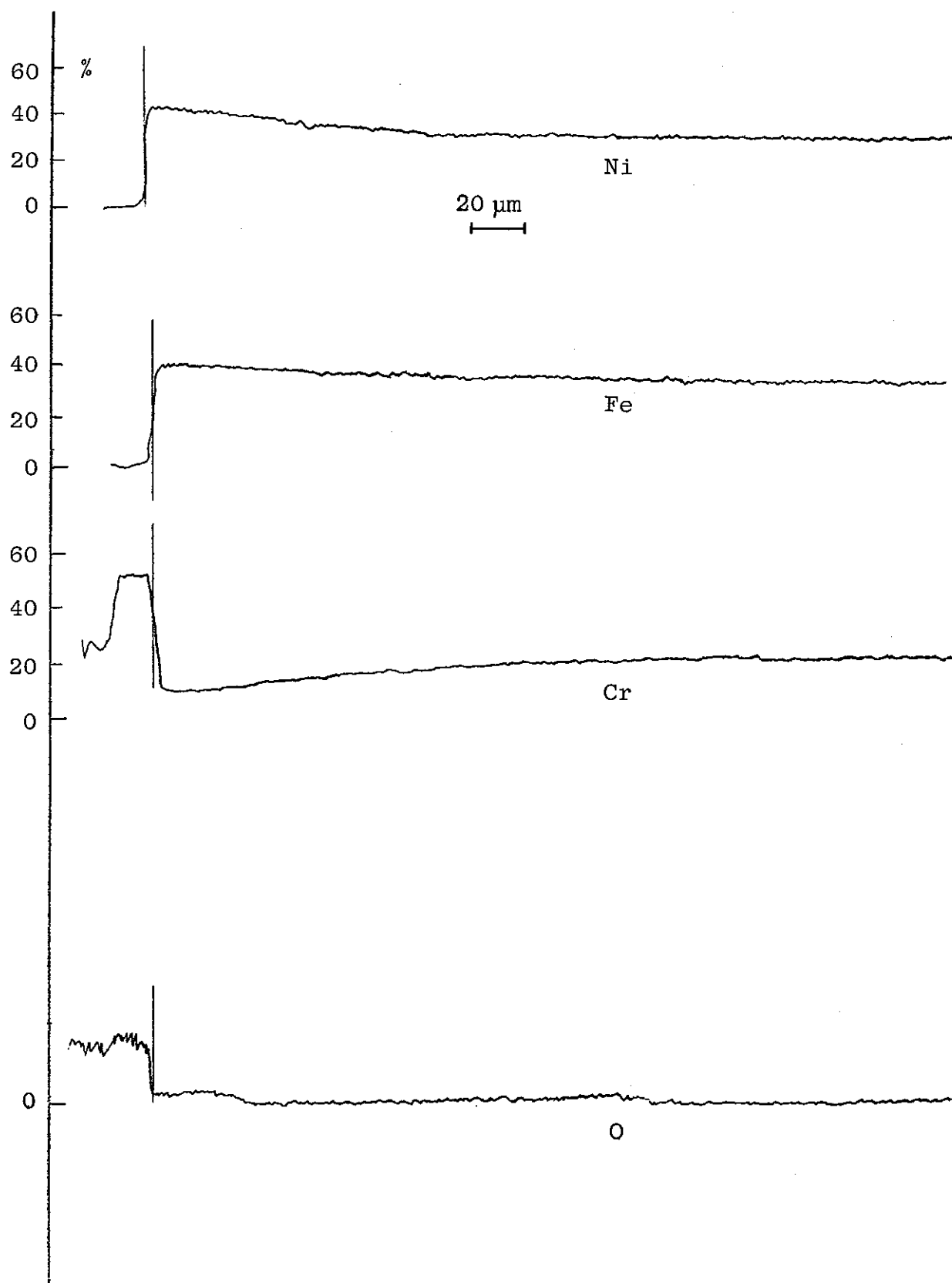


Fig. 26 Line analysis of RS336-6

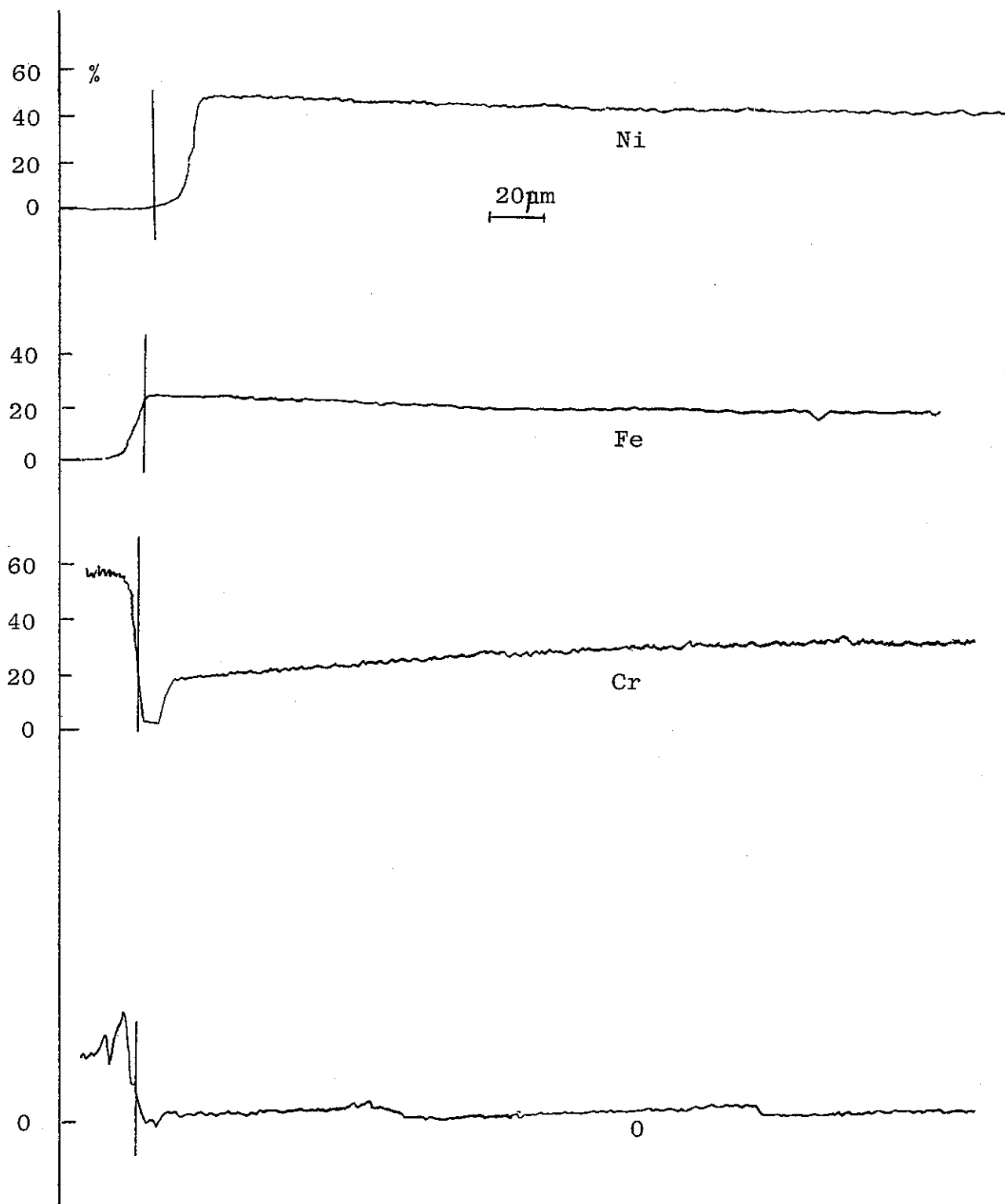


Fig.27 Line analysis of RS336-10.

#### 4. あとがき—新電極材料開発の方針とスケジュール

本年度の基礎調査により、現用電極材インコネル690と同等の耐食性を有し、しかもそれより融点の高い合金（RS336-7~10）が得られた。今後は以下の2点を昭和59年度に検討し、開発を進めて行く。

- 昭和59年度

- a) RS336系合金の詳細な耐食性の調査

50kg真空誘導炉で5合金程度溶製し、電極材として必要な材料特性を評価する。

評価特性：熱間加工性，溶融開始温度，通電ガラス中の耐食性，耐熱衝撃性

- b) 高Crフェライト系Fe-Cr合金の検討

大幅な融点の上昇と耐食性の改善を意図して、50%以上のCrを含有するフェライト系Fe-Cu合金を探索・検討する。ここでの技術課題は合金の加工性と $\sigma$ 相析出による材料の脆化にある。加工性については casting 組織の制御による改善、脆化については、電極のツーピース化の方策が考えられる。

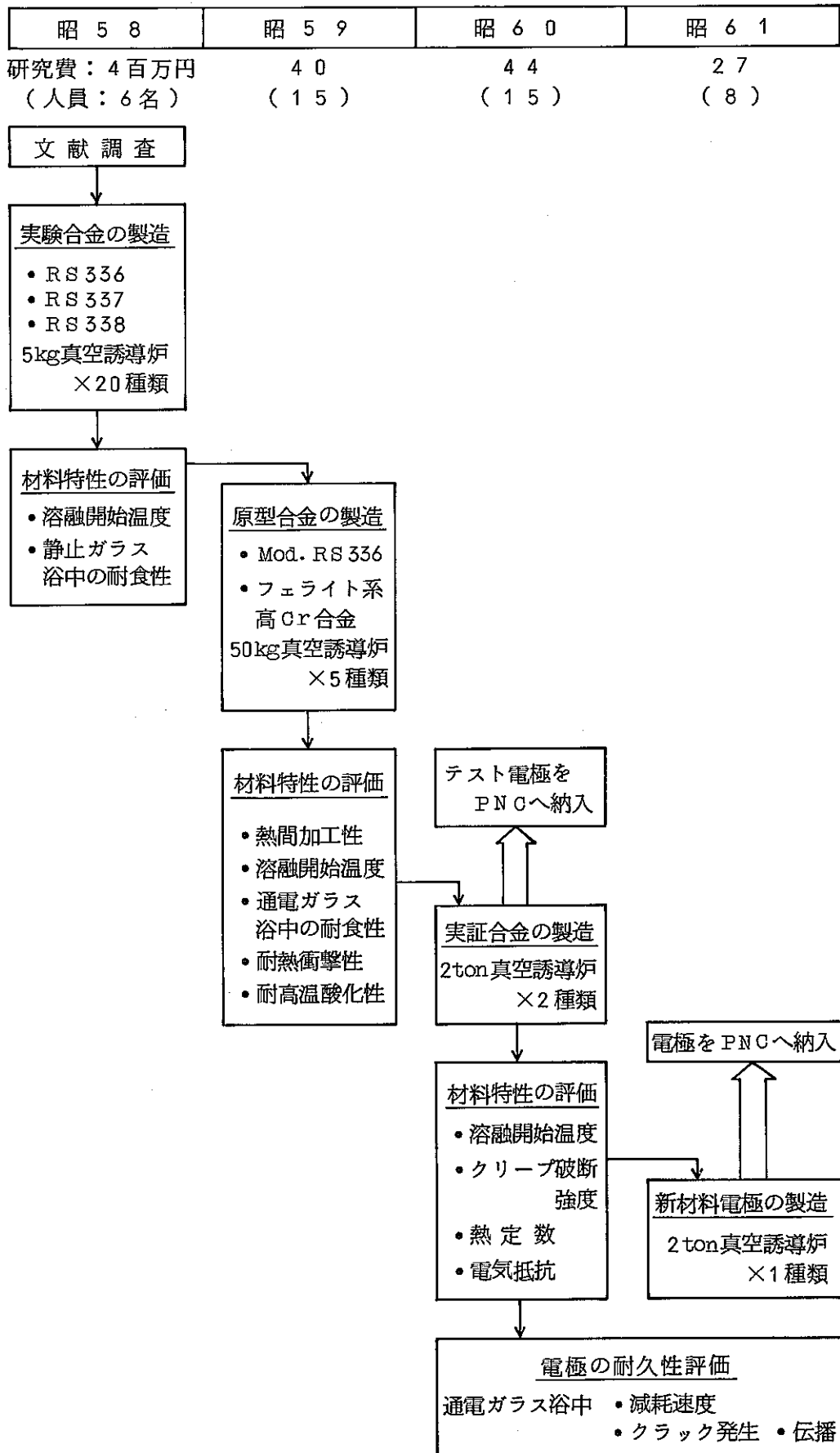
- 昭和60年度

電極材として有望な合金を2種類選定して、2トン真空誘導炉で溶製し、テスト電極を製造し、動燃事業団に納入する。主に電極の耐久性を評価する。

- 昭和61年度

最終的に選定された合金を2トン真空誘導炉で溶製し、電極を製造して動燃事業団に納入する。

新電極材料開発スケジュール(素案)



## 謝 辞

本研究を進めるにあたり、有意義な御助言と討論を頂いた佐々木憲明氏、五十嵐寛氏をはじめとする動燃事業団リサイクル技術開発室の方々と廃棄物対策室の池田論志氏に深く感謝いたします。



## 5. 参 考 文 献

1. High Temperature High Strength Nickel Base Alloys : 3rd ed., INCO, New York, P. 16, (1977)
2. Calculation of Superalloy Phase Diagrams : Part I, L. Kaufman and H. Nesor : Met. Trans., vol. 5, No. 7, P. 1618 (1974)
3. 鉄合金の状態図のコンピュータ解析(I), 西沢泰二, 長谷部光弘 : 鉄と鋼, vol. 67, No. 11, P. 25 (1981)
4. High Temperature Materials II, W. H. Sharp, AIME (1961)
5. 鉄鋼便覧工, 日本鉄鋼協会編 : 第3版, 丸善, 東京, P. 205 (1981)
6. 金属材料の加熱と酸化, 相山正孝 : 誠文堂, 東京, P. 91, P. 116 (1955)
7. 金属材料の高温酸化と高温腐食, 腐食防食協会 : 丸善, 東京, P. 60, P. 76 (1982)
8. RE添加による耐熱合金の性能向上, 根本力男 : 日本金属学会会報 vol. 18, No. 3, P. 192 (1979)
9. 耐熱合金の高温酸化における希土類元素の役割, 斎藤安俊 : 鉄と鋼, vol. 65, No. 7, P. 747 (1979)
10. Fe-26Cr-21Ni-1.8Si合金の高温酸化挙動に及ぼすY添加およびY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の影響, 小林孝雄等 : 鉄と鋼, vol. 70, No. 2, P. 112 (1984)
11. 高レベル放射性廃棄物(模擬)含有ホウ酸ガラス融液による耐熱合金の侵食, 若林肇, 寺井良平 : 日本原子力学会誌, vol. 23, No. 10, P. 66 (1981)
12. Evaluation of Glass-Contact Materials for Waste Glass Melters, W.N. Rankin : DP-MS-82-94
13. Electrode for Direct Heating High Radioactive Borosilicate glass in HAW-ceramic Melter, S. Weisenburger : Jil-Couf-42
14. Materials and Design Experience in a Slurry-Fed Electric Glass Melter, S. M. Barnes and D. E. Larson : PNL-3959 (1981)