

## 課題目標・目的及び研究成果

<p>1. 当初の目的・目標</p>	<p>高温ガス炉、ガス冷却高速炉、核融合炉など、次世代以降の新型炉における耐熱合金の長期材料劣化機構予測法の基礎とするため、「その場分析法」を柱にし、各種表面分析手法を駆使し、高温の材料・環境系に適用することによって、過酷な環境下での合金表面で生じる酸化、脱炭などの挙動を解析した。ヘリウムガス冷却炉相当の高温雰囲気中での表面反応物の生成の経時変化を調べるため、レーザー光を用いた非接触でのその場計測法を開発し、ヘリウムガス冷却炉使用環境下での長期材料劣化予測法の基礎となる界面現象の解析を行う。</p> <p>本事業では、以下の3項目について、研究開発を実施する。</p> <p>(1)高温雰囲気中界面反応物その場計測法の開発</p> <p>①光学系の検討</p> <p>その場計測に用いる光学系について、常温にてレンズやレーザー光源などの設置条件を検討し、②で実施する高温雰囲気中で遠隔位置に置かれた試料表面でのラマン分光測定条件を決定する。</p> <p>以下の評価条件を検討し、高温雰囲気中で遠隔位置に置かれた表面の計測の実現につなげる。</p> <p>ラマン分光分析法による評価について計測条件の検討を行う。物質からの信号強度は、レーザー光源の波長に依存するため、まず常温にて光源波長に関しての最適化を実施する。ここでの計測対象は高温ガス炉を想定したヘリウムガス環境中において、Ni基耐熱合金上に形成されると推定される生成物とし、その同定のための条件を検討する。</p> <p>高温環境への適用のためには、熱源から離れた場所から環境槽内部に設置された試料表面の計測を可能にする必要がある。そのためラマン分光装置に作動距離の長いプローブを設置し、その光学経路と構成を決定する。決定された条件に基づき、プローブ等の光学系を製作する。</p> <p>②高温雰囲気中ラマン分光計測</p> <p>高温に暴露される試料の表面反応生成物に対し、上記光学系を用いた高温雰囲気における測定を実施する。</p> <p>上記①にて構築された光学系を用い、環境中での耐熱合金の表面生成物の計測を実施する。ヘリウムガス中に含まれる <math>\text{CH}_4</math>、<math>\text{CO}</math>、<math>\text{H}_2\text{O}</math>、<math>\text{H}_2</math> 等の微量不純物が Ni 基合金の腐食を引き起こし、クリープ特性に影響を与える。これらの不純物濃度を制御した環境中で形成された生成物の計測を実施する。ここで、複数波長のレーザー光を用いることで、表面生成物を深さ方向に計測し、その構造を検討する。</p> <p>③応力負荷下における表面反応生成物その場評価</p> <p>高温ヘリウム中で一軸定荷重負荷を受ける試料上反応生成物に対して、その場測定として上記光学系を用いて連続的な評価を行うことで応力負荷の有無が表面反応生成物に与える影響を検討する。特に <math>\text{CH}_4</math>、<math>\text{CO}</math>、<math>\text{H}_2\text{O}</math>、<math>\text{H}_2</math> 等の不純物濃度を变化させたヘリウムガス中での一軸クリープ試験中に試料表面に生成する反応物を、レーザー光を用いたラマン分光により定期的にその場測定を行い、界面反応物の形成挙動の時間変化とクリープ変形との相関性について検</p>
--------------------	---

	<p>討する。</p> <p>(2)界面反応の解析  上記(1)にて得られた結果に基づき、高温ヘリウム中での表面生成物の形成挙動について検討する。物質拡散に及ぼす時間、応力負荷ならびに環境中不純物に着目した影響評価を行うことにより、応力負荷下での界面劣化におよぼす特定因子を検討する。</p> <p>(3)まとめ、評価  本事業で開発したその場測定法を利用したクリープ劣化におよぼす界面反応の影響を評価し、耐熱合金の耐久性評価法について、まとめる。</p>
<p>2. 研究成果</p>	<p><b>【事業項目 1】</b></p> <p>高温ガス炉等の超高温で稼働するシステムの耐熱合金は主として表面酸化に伴うクリープ劣化により劣化が進行する。実機においては、起動停止におけるガス中不純物の成分の遷移や緊急停止時における不純物濃度の変化が想定され、それらを経験した構造材料のその後の健全性評価が強く求められる。加えて余寿命評価のためには経験後の表面状態に基づく評価が理想である。これら技術開発の基礎知見を得るために高温ガス炉相当の環境中におけるその場計測法の開発を行った。</p> <p>適用されるその場計測法は、ガス環境中での計測が可能であり、非接触であり反応表面を電極等で乱さないことが理想である。このため、レーザ光を用いたラマン分光分析法を採用した。この場合、超高温環境においては、材料自体からの黒体放射による発光が生じるため、放射光波長を避けてラマン分光入射光を選定する必要がある。また高温環境は電気炉により模擬するが、そのヒータからの発光の影響を抑える必要がある。</p> <p>以上のことから、想定される放射光波長範囲を理論的に算出し、そこから外れた近紫外域の入射レーザとして 441nm および 325nm の波長を選定した。加えて材料表面からの情報を選択的に得るための集光レンズを備えた光学系を構築し、試作した。過去の研究例を元に高温ガス炉相当の環境で生成する酸化物の高純度試薬に対して 632nm から 325nm までの入射光を用いた計測を行い、主要酸化物の標準ラマン分光スペクトルを得ることで、高温雰囲気中で得られたスペクトルの解析の基礎知見を得た。ここでは 441nm の波長までは各試薬において有意なスペクトルが得られたが、325nm では S/N 比が低下した。これは短波長側では物質から得られるラマン散乱の放射される深さ、すなわち情報深さが小さくなることに起因していると考えられ、より長い計測時間を設定する等の計測条件の最適化を行った。</p> <p>高温ガス炉冷却剤相当の希薄ヘリウム中の構造材料の酸化においては、ガスに含まれる微量不純物の濃度が酸化挙動に強く影響を及ぼす。実験においては、高温部環境槽内での場所毎の成分の枯渇、外部(大気)からの他成分の侵入(分圧差が起因)を防ぐことがデータの信頼性を得るために必要となる。</p> <p>高温試験部においては、成分の枯渇に対してはガスと反応しない素材(石英および純EPiブデン)を用いて高温部を構成することで対応可能である。外部とのしゃ蔽については、環境槽の金属部の接合部はメタルガセットにより結合することで防止できる。しかし、熱膨張の差のある石英部と金属</p>

部の接合部分の接合技術が課題となる。

侵入の駆動力となっているのは分圧差であり、環境槽と外部との分圧差を限りなく小さくするために接合部は二重の O リングを設置し、環境槽から排出されるガスを二つの O リングの間隙部を通過させてから外部へ排気する構造となっている。すなわち、環境槽内部ガス/O リング/環境槽排気ガス/O リング/外気となっている。環境槽内部と環境槽排気ガスとの分圧差はほとんど無視できるほどであり、外部からの他成分の侵入を防ぐことを可能にした。

高温に置かれた試験片に対するラマン散乱の計測は、バックグラウンドノイズが大きく困難を極めたがバックグラウンド計測と表面計測の手順を見直すことで酸化由来のスペクトルの採取に成功した。

高温におけるガスの対流や炉窓近傍への太陽光の回り込みによりバックグラウンドノイズが刻々と変化することが原因として特定された。このため、バックグラウンド計測と表面計測を交互に繰り返し、それぞれの差分を積算することによりスペクトルを抽出した。この時、試料表面への焦点合わせを確実にするため、集光レンズが設置される分光プローブを精密 X-Y 駆動機構に搭載し、広い波長感度を有する CCD で表面を観測しながら焦点合わせを行うことでバックグラウンドノイズの影響を抑制することを可能にした。

高温ヘリウム環境中において予期される主な劣化モードはクリープ劣化であり、ガス中に含まれる不純物の影響を強く受けることが報告されている。これまでにガス中不純物から推算される酸素分圧ならびに炭素活量により実機相当の環境では「侵炭-酸化」ならびに「脱炭-酸化」の二つの領域に分けられることが知られている。また「脱炭-酸化」領域においては、比較的クリープ寿命が短いという知見が得られており、「侵炭-酸化」条件では表面に形成される  $MnCr_2O_4$  が保護性皮膜の役割を果たしていると指摘している。

「侵炭-酸化」ならびに「脱炭-酸化」の二つのガス組成について 950℃において Ni 基超合金(ハステロイ XR)上に形成される酸化物のスペクトルを上述の最適化された手順にて得た。両環境において  $Cr_2O_3$  ならびに  $MnCr_2O_4$  のピークを得た。「脱炭-酸化」環境では、より明瞭な  $Cr_2O_3$  のピークが観察されたが、このことは言い換えれば「侵炭-酸化」環境ではより多くの  $MnCr_2O_4$  が形成されていることを示すものであり、より長いクリープ寿命が期待された。過去の研究から示唆される  $MnCr_2O_4$  の重要性を確認した成果である。

実機での通常運転域にある「侵炭-酸化」環境において異なった不純物濃度(Case1 および Case2)で中断クリープ試験を実施し、クリープ劣化中のラマン分光計測を行った。

クリープ劣化中におけるクリープ変形ひずみ速度を算出し、定常変形域から変形曲線がずれ始める点を加速クリープ開始点( $t_3$ )と定義した。この  $t_3$  は過去研究成果を勘定すると、クリープ寿命と密接な関係があると言える。得られたスペクトルから  $670cm^{-1}$  のピーク高さを  $347cm^{-1}$  のピーク高さで除すことで  $[MnCr_2O_4]/[Cr_2O_3]$  構成比とし、計測時間( $t$ )を  $t_3$  で除した規格化時間で整理した(図 1)。クリープ寿命が異なると推定される二つのガス組成いずれにおいても同様の増減傾向を示した。このことは、クリープ寿命消費率に同期して主体となる表面生成物が変わるということを示唆しており、表面に基づくクリープ劣化評価の基礎となるデータを得た。

$t/t_3=0.3$  付近に最大値をとる挙動は、 $MnCr_2O_4$  および  $Cr_2O_3$  それぞれが

表面に存在している量が負荷時間に伴い異なった増減傾向を示すことを意味していると考えられる。例えば、一方は負荷時間に対し定常的に存在しているのに対し、他方が放物線的な傾向を示した場合にこのような傾向が示される。この詳細は界面反応の解析結果と併せて考察するが、ガス組成が異なってもクリープ寿命を基準としたパラメータ( $t_3$ )で一意に整理できることは、この方法での余寿命評価の可能性を示すものである。

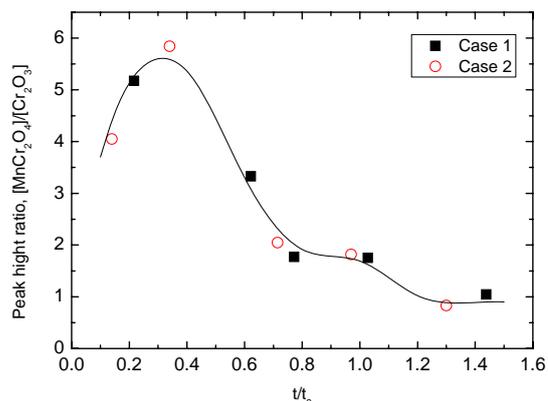


図1 クリープに伴うラマンピーク比の変化

本手法は光学系の焦点調整の難しさを解決すれば、同期計測により回転体への計測も適用可能と考えられる。1500℃超級の超高温タービンシステムや固体酸化物型燃料電池などの高温駆動される高効率エネルギー変換プラントにおける材料劣化のその場計測・評価技術への応用も期待される。

### 【事業項目2】

高温ヘリウム環境における Ni 基合金表面に形成される酸化物の熱力学的安定性ならびに合金元素の拡散挙動に着目した検討を行い、クリープ劣化中におけるラマン分光のその場分析結果と併せて表面性状に着目した余寿命評価ならびに健全性評価手法確立のための基礎知見を得ることを目的とした。

熱力学的安定性としては一般的には反応平衡酸素分圧の低い酸化物ほど合金側に形成されることから、熱力学的に  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  に対して  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$  がより安定に存在しうることから、より合金側に形成されることになる。しかし、希薄雰囲気中の酸化では、酸素の酸化剤としての役割以外に水素の役割を考慮する必要がある。強酸化性環境においては、酸素分圧は主として酸化皮膜内で推移する。このため複数の元素を含む合金においては内層に平行酸素分圧の低い酸化物を形成し、順に外層に形成される。

元素の拡散については、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  中の Mn の拡散速度は Cr のそれより速く、結果として外表面に  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$  を形成しうる。また、900℃における  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  中の Cr 拡散定数は  $10^{-15}\text{cm}^2/\text{s}$  オーダであり、 $\text{MnCr}_2\text{O}_4$  中の Cr と Mn のそれはほぼ等しく  $10^{-12}\text{cm}^2/\text{s}$  オーダであると最近になって実験的に求められている。界面の反応速度としては、Mn を含む合金と含まない合金に対して酸化活性化エネルギーを求めたところ、値は同様であることから  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$  の生成は酸化に寄与するほど顕著でなく  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  の成長は  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  中の Cr の外方拡散が律速過程であると報告されている。

以上のことから、クリープ負荷開始前には合金側に  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  が形成し、その外側表面に  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$  が内層である  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  中の Mn、Cr の拡散により形成された状態で存在することが合理的である。クリープ負荷開始直後は初期クリープとして変形と加工硬化が釣り合って進行するが、例えばクリープ負荷開始後 30 時間以降に示されるようにひずみ速度の増加が生じる。ひずみ速度が増加することは変形に対して加工硬化が追いつかず、材料内部で欠陥生成・拡散が生じていると考えられ、結果として  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  への Mn、Cr の供給が容易となる。同時に、この時点境界に材料には大きな変形が加わり始め、材料と接している  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  にもそのひずみ加わることによって  $\text{Cr}_2\text{O}_3$

内での Cr, Mn の拡散のさらなる増加が想定される。これら速い拡散が生じれば、 $\text{MnCr}_2\text{O}_4$  における Cr, Mn の拡散速度は十分速く、また生成のエネルギーも大きくないため、速やかに  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$  が形成・成長可能である。この過程により、クリープひずみ速度が増加傾向を示し始めた  $t/t_3=0.3$  近傍で図 1 で示す様に  $[\text{MnCr}_2\text{O}_4]/[\text{Cr}_2\text{O}_3]$  構成比が大きく現れることになる。電子顕微鏡観察によると表面は  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$  で緻密に被覆されておらず、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  表面も環境と接していると考えられる。 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  と環境の界面においては、これら Cr, Mn の速い供給によりガス中への蒸発も考えられる。その後の  $[\text{MnCr}_2\text{O}_4]/[\text{Cr}_2\text{O}_3]$  構成比の低下はおそらくそれまでに形成した  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$  により  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  の表面の酸素ポテンシャルが下げられる効果で  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  の成長を保護する方向に作用したことと  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  の回復に材料からの Cr が消費されるため観測されたと考えられる。

クリープ変形ひずみ速度は、およそ 130 時間から  $t_3$ (180 時間もしくは 200 時間)までにひずみ速度一定の領域が見られる。この領域は材料内での拡散反応が定常的に生じている期間と考えることができるため、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  への元素の供給もこの区間内では大きく変化しないことが考えられる。材料からの元素の供給と蒸発とが平衡し、この区間は  $[\text{MnCr}_2\text{O}_4]/[\text{Cr}_2\text{O}_3]$  構成比も概ね一定の値を示している。 $t_3$  を超えてからは Mn, Cr などの元素がこれまでの酸化により酸化物直下で枯渇し、それに伴い  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$  と  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  の存在が減少へ転ずると考えられる。これにより保護性を失い Cr 濃度の低いより材料内部への酸化の進行や酸化に伴う転欠陥の射出がより顕在化し、結果として欠陥の凝集しやすい粒界などからき裂の発生となると考えられる。材料にて新生面が生じればまず  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  が形成するため、一時的には  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  の形成が増えることも考えられる。

加速クリープ開始点( $t_3$ )と破断時間( $t_f$ )との関係は過去研究により  $t_3/t_f \sim 50\%$ との結果が示されており、小さなクラックが  $t_3/t_f \sim 50\%$ で観察され始め、 $t_3/t_f \sim 75\%$ でかなり明瞭になると報告されている。上記の評価法では、特に  $t_3$  到達以前における微小き裂発生前での挙動を良く表現できており、き裂発生に至るまでのクリープ劣化の進行挙動を感度良く評価できると考えられる。

以上のことより、材料の表面近傍での元素の反応と拡散挙動は材料の変形挙動と併せて説明することができる。同時に皮膜の保護性低下によりさらに材料の変形を加速することが考えられる。このようにクリープ劣化過程における独特の変形挙動と関連した反応・拡散の結果、表面形成物が生じると考えられ、表面形成物の計測に基づく劣化過程の評価は有効であると考えられる。

### 【事業項目 3】

高温ヘリウム環境中におけるクリープ劣化中にある Ni 基超合金の表面形成物のその場分析法の開発を通し、

(1) 通常、バックグラウンドノイズに埋もれ、生成物由来のラマン分光スペクトルが得られない条件においても、光学系や計測手順の最適化によりスペクトルを得られることを示した

(2) ガス組成が異なっても寿命消費率に対してその場分析から得られたスペクトルから算出される  $[\text{MnCr}_2\text{O}_4]/[\text{Cr}_2\text{O}_3]$  構成比を一意に評価できること

(3)  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$  と  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  の二層酸化物の形成挙動を考慮すると、クリープ変形ひずみ速度に依存した形成速度の変化が予期されること。

(4) 上記(1)および(2)の挙動の変化傾向は互いに矛盾なく説明でき、また

加速クリープ開始点( $t_3$ )に至るまで大きく変化すること

(5)  $t_3$ と破断時間( $t_f$ )は過去研究により  $t_3/t_f \sim 50\%$ の関係があり、小さなクラックは  $t_3$ 到達前後に観測されることより、微小き裂発生前での挙動を良く表現できており、き裂発生に至るまでのクリープ劣化の進行挙動を感度良く評価できる手法を提案し、高温にある合金の耐久性評価法の基礎を確立したこと

**【得られた成果の外部発表】**

[国際会議プロシーディングス]

Yoichi Takeda: "Development of Raman Spectroscopy Analysis Technique for the Oxides Forming on Hastelloy-XR at Elevated Temperatures in Coolant Helium",

20th International Conference on Structural Mechanics in Reactor Technology (SMiRT 20),

Espoo, Finland, August 9-14, 2009, Paper 1743

Y. Takeda: "Application of Raman Spectroscopy Analysis for the Oxides Formed on Hastelloy-XR in High Temperature Helium Environment at 950°C",

The 1st International Conference CORROSION and Material Protection & 10th Conference AKI 2007, October 1 - 4, 2007, Czech Republic, Prague

[口頭発表]

竹田陽一: "高温ヘリウム雰囲気中における Ni 基耐熱合金表面形成物のラマン分光分析"

日本原子力学会 2009 年春の年会、2009 年 3 月 23 日～ 25 日、東京工業大学、春の年会予稿集 CD-ROM, B49, p.107.