792. Ni基耐熱合金鋼とセラミックコーティング材の 高温 He ガス中における摩擦・摩耗特性

菊地 賢司*, 根本 政明**, 蕪木 英雄*,
佐野川 好母*, 川口 勝之**, 小野 重治**

(1984年 2月2日 受理)

Friction and Wear Characteristics of Nickel-Based Heat-Resisting Alloy and Ceramic Coating Materials in High Temperature Helium Gas

By Kenji KIKUCHI, Masaaki NEMOTO, Hideo KABURAKI,
Konomo SANOKAWA, Katsuyuki KAWAGUCHI and Shigeharu ONO

Relative sliding or bumping of structural elements during the operation of a very high-temperature gas-cooled reactor (VHTR), which has been developed by the Japan Atomic Energy Research Institute, are to be caused supposedly by thermal expansion, flow-induced vibration, seismic forces *etc.* Appropriate measures, therefore, must be taken in order to prevent abnormal wear, seizing or failure of these structural elements.

The friction and wear characteristics of Ni-based heat-resisting alloy (Hastelloy X-R), which is now thought to be one of the promising candidate materials for VHTR structures, and several ceramic materials by which the surfaces of Hastelloy X-R are to be coated, were studied in 1,000°C and 0.2~4.1 MPa He gas environment.

The followings are the conclusions derived from the present experiment:

- (1) The friction coefficient of Hastelloy X-R against itself decreased with increasing O₂ gas partial pressure within 3 kPa in the He gas environment.
- (2) The mutual transfer of material elements occurred when the material combination was Hastelloy X-R against ZrO₂ coating.
- (3) The friction and wear characteristics of ZrO₂ and TiC coatings against themselves were stable.

KEYWORDS: HTGR type reactors, structural element, Hastelloy X-R, coatings, friction, wear, surface coating, zirconium dioxide, titanium carbides

1. 序 論

日本原子力研究所が開発を進めている多目的高温ガス実験炉(Very High-Temperature gas-cooled Reactor, VHTR)の高温構造要素には炉の構造上、機器の相対熱膨脹、冷却材の流体振動、地震力により相対摺動や部材相互がぶつかり合うことがあるため、それらの部材の異常な摩耗、焼けつき、破損を防ぐ必要がある。このような目的のために、あらかじめ材料間の摩擦・摩耗特性を把握しておくことは重要なことと思われる⁽¹⁾。

一般に、高温ガス炉(High-Temperature Gas Reactor,

HTGR)の部材における摺動条件としては、次のような特徴がある。

- (1) 雰囲気は微量な不純物ガスを含む高温高压のHeガス
- (2) 摺動材中の放射性元素の低減化

HTGRに関連したトライボロジーの研究はこれまでもいくつか報告されている⁽²⁾⁻⁽¹⁸⁾。Liら⁽⁹⁾は、816°C

* 日本原子力研究所高温工学部(Dept. of High Temp. Eng., Japan At. Energy Res. Inst.)

** 三菱重工業㈱長崎研究所(Nagasaki Tech. Inst., Mitsubishi Heavy Ind. Co., Ltd.)

のHTGRの1次系Heガス中での $\text{Cr}_{23}\text{C}_6\text{-NiCr}$ と $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ コーティング材の低摺動速度の摩耗試験を行なった。Engelら⁽⁶⁾は、 $\text{ZrO}_2\text{-MgO}$ 、 $\text{Cr}_{23}\text{C}_6\text{-NiCr}$ と TiC コーティング材の1次系Heガス中での両立性試験を行なった。また、村岡ら⁽⁷⁾、伊丹ら⁽⁸⁾、野村⁽⁹⁾は、原研のOGL-1(Oarai Gas Loop-1)の設計・製作に際し、耐熱材料や黒鉛のHeガス中での両立性試験を行い、村瀬ら⁽¹³⁾は高温接触部の凝着挙動とその防止対策を総合的に検討し、コーティング材として $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$ を推奨している。さらに深迫ら⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾は、VHTR用耐熱合金の凝着挙動、凝着防止法を検討し、候補材としてMI-A合金、 $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ と $\text{CaF}_2\text{-A}$ を提案している。著者ら^{(16)~(18)}も、VHTRの中間熱交換器(IHX)伝熱管フレティング摩耗に対するコーティング材として ZrO_2 を取り上げる一方、VHTR高温摺動部材の摩擦・摩耗挙動に関

する一連の実験を継続して行なっている。

摩耗の基本的な機構としては、一般的に表面疲れ、アブレーション、凝着、トライボ化学反応などが考えられるが⁽¹⁹⁾、VHTRのHeガス雰囲気では、以上の効果が相互に影響を及ぼし合うことが予想される。

本報では、VHTR高温摺動部材の1つであるNi基耐熱合金鋼のハステロイX-Rに対して選んだいくつかのコーティング材の摩擦・摩耗特性について、その実験結果を報告する。

ハステロイ材同士およびハステロイ材とセラミックスの組合せは、IHXの内筒管、伝熱管、伝熱管支持金具と、高温配管のスライドプレート、ライナープレートおよびスパーサに用いられることになっている。(Table 1)⁽²⁰⁾

Table 1 Sliding conditions and combination of materials in VHTR (normal condition)⁽²⁰⁾

material combinations		sliding elements		temp. (°C)	press. (MPa)	sliding velocity(m/s)
graphite	graphite	fuel rod spacer	graphite block	400~ 1250	0~0.2	$<10^{-5}$
		graphite block				
Hastelloy X	graphite	inner plate of duct control rod sheath	spacer graphite block	400~ 1020	0~1	$0\sim 15\times 10^{-3}$
Hastelloy X	Hastelloy X	IHX inner pipe	supporting lug of heating tube	400~ 1020	0~1	$<10^{-3}$
		heating tube				
		sliding joint	sliding joint			
Incoloy 800	Incoloy 800	RF sleeve	sleeve sheet	400~980	0~0.1	$<10^{-5}$
Incoloy 800	HP		outer reactor tube	400~980	0~0.1	$<10^{-5}$
$2\frac{1}{4}\text{Cr-1Mo}$	$2\frac{1}{4}\text{Cr-1Mo}$	support plate	seal plate	300~550	0~0.2	$<10^{-5}$
Hastelloy X	SUS 316	control rod sheath	guide tube	400~600	0~0.1	$0\sim 15\times 10^{-3}$
SUS 304	SUS 316	orifice control device	guide tube of control rod	400~600	0~0.1	$0\sim 15\times 10^{-3}$
$2\frac{1}{4}\text{Cr-1Mo}$	$2\frac{1}{4}\text{Cr-1Mo}$	SG hot tube sheet	lower tube sheet	100~ 440	0~18*	$<10^{-5}$
		RPV support bracket	support guarder			
Hastelloy X	ceramics	liner plate	spacer	400~1020	0~1	$<10^{-6}$
$2\frac{1}{4}\text{Cr-1Mo}$	carbon	seal plate	carbon brick	300~550	0~0.2	$<10^{-5}$

RF: Reformer, SG: Steam generator, RPV: Reactor pressure vessel, * in air

II. 供試材

ハステロイX-Rは、耐熱材料であるハステロイXのVHTR雰囲気中における耐腐食性を高めるために成分の微量調整を行なった改良材である⁽²¹⁾。実験に用いたハステロイX-Rの機械的性質をTable 2に、化学成分をTable 3に示す。

Table 2 Mechanical properties of Hastelloy X-R

Tensile strength	0.2% yield strength	Brinell hardness
0.71 GPa	0.33 GPa	85

(Room temperature)

Table 3 Chemical compositions of Hastelloy X-R (%)

C	Mn	Si	P	S	Cr	Co	Mo	W	Fe	B	Al	Ti	N	Ni
0.08	0.9	0.3	0.005	0.005	21.96	0.1	9.18	0.51	18.28	0.001	0.05	0.05	0.005	BAL

ハステロイ X-R に対するコーティング材として、 $\text{ZrO}_2\text{-CaC}_2$, $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$, $\text{Cr}_{23}\text{C}_6\text{-NiCr}$, Cr_2O_3 , TiC を選んだ (Table 4)。 $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ コーティング材は、ジェ

ットエンジンの効率向上にも使用されているものである⁽²²⁾。また、 $\text{Cr}_{23}\text{C}_6\text{-NiCr}$ コーティング材は、HTGR の蒸気発生器伝熱管支持部にも用いられている⁽⁴⁾。

Table 4 Properties of coating materials

Material	$\text{ZrO}_2\text{-CaC}_2$	$\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$	$\text{Cr}_{23}\text{C}_6\text{-NiCr}$	Cr_2O_3	TiC
Brand	METCO 201B-NS-1	METCO 202 NS	U.C.C. LC-24	TOCALO	MHI
Method	Plasma spray	Plasma spray	D-gun	ZAC	CVD
Bonding material	Ni-Cr-Al METCO 443	Ni-Cr-Al METCO 443	Ni-Cr	—	—
Microhardness (H_v)	400	600	700	1,000	3,000
Density (g/cc)	5.6	5.1	6.4	—	4.9
Melting point ($^{\circ}\text{C}$)	2,590	2,480	—	2,435	3,067

Ⅲ. 試験装置と試験片形状

試験装置は、電磁式加振機、高周波加熱装置、バランス式試験片支持装置などから構成されている⁽¹⁶⁾。用いた試験片は、平面の板状試験片を変位制御によって正弦波状に振動させ、これに対して先端が半径50mmの半球面の固定試験片を接触させたものから構成されている。固定試験片は水平方向の負荷荷重により振動試験片の両面に接触して2個設置されており、2組の試験が同時に行えるようになっている。両試験片は、高周波コイルで加熱され、雰囲気ガスは摺動面近くに設置された2本のノズル孔より直接摺動面に吹き付けられる (Fig. 1)。摺動面の表面温度は、その近傍に取り付けられたPt-PtRh 熱電対で検出して制御される。

Fig. 1 Stationary and oscillating test pieces

Ⅳ. 試験条件と方法

試験条件は、摺動面の表面温度 $1,000^{\circ}\text{C}$ 、固定試験片への負荷荷重9.8N、振動試験片の周波数5 Hz、振幅0.5mm、摺動速度10 mm/s、ノズル1本当たりの流量320 Ncc/min、試験片の単位表面積当たりの流量約40～

50 Ncc/min、ガス圧力0.2～4.1 MPa、試験時間3h (一部の試験は300h)である。

ハステロイ X-R 同士の摺動に対して用いた雰囲気ガスは、不純物ガスとして O_2 , H_2O , H_2 , CH_4 を含む He ガスと、純 He ガス (不純物ガス1 ppm以下)であり、ハステロイ X-R とコーティング材またはコーティング材同士の摺動に対して用いた雰囲気ガスは、材料試験用不純物調整 He ガスの原研Bガス (Table 5、実際はBガスの分圧比と同じ比率の混合ガス)である。

Table 5 Compositions of JAERI-B gas (Pa)

H_2	H_2O	CO	CO_2	CH_4	N_2	He
20	0.2	10	0.1～0.2	0.5	<0.5	BAL

純 He ガス中に存在する不純物ガス、および装置から放出される不純物ガスがあることを考慮して、ガスクロマトグラフと水分計により試験容器の入口と出口の不純物ガス濃度の測定を行なった。おのおのの試験における試験容器入口の測定値と、試験に用いた材料との組合せをTable 6に示す。

ハステロイ X-R の振動試験片の最終仕上げは、#1500のエメリー紙、固定試験片については旋盤によって行い、両試験片の粗さの最大高さ (R_{max}) は $1\sim3\mu\text{m}$ であった。コーティング材については研磨せずにそのままとした。その最大高さは ZrO_2 で $50\mu\text{m}$ 、その他のコーティング材で数 μm であった。

試験の手順は次のとおりである。まず試験片を $1,000^{\circ}\text{C}$ に加熱し、荷重を加えた後、振動試験片を加振した。試験終了後は荷重を除去し、加振を止めてから試験容器内で徐冷した。

試験終了後の摺動面の中心部分の表面粗さを摺動方向とそれに直角な方向について測定し、その平均値を

Table 6 Test conditions and combination of materials

No	oscillating test piece	stationary test piece	press. (MPa)	time duration (hrs)	partial pressure of impurity gas (Pa) *						ref
					O ₂	H ₂ O	H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	
1	Hastelloy X-R		0.2	3	8.1×10 ⁻¹	0.7×10 ⁻¹	—	—	0.4×10 ⁻¹	—	O ₂ effect
2			5.5×10 ⁻¹		3.5×10 ⁻¹	—	—	—	0.3×10 ⁻¹		
3			5.3×10 ⁻¹		0.4	—	—	1.6	—		
4			2.5×10 ⁻³		2.1	—	—	2.1	—	H ₂ O effect	
5			0.1×10 ⁻⁴		1.1	—	—	—	—		
6			—		3.3×10	—	—	0.1×10 ⁻¹	—		
7			5.6×10 ⁻¹		3.9×10	—	—	1.1	—	H ₂ effect	
8			1.2×10 ⁻¹		2.0×10 ⁻³	—	—	7.6×10 ⁻¹	—		
9			0.4×10 ⁻¹		0.8×10 ⁻¹	1.1	—	0.3×10 ⁻¹	—		
10			0.3×10 ⁻¹		1.3×10 ⁻¹	1.2×10 ⁻²	—	—	—	CH ₄ effect	
11			1.2		5.2×10 ⁻¹	1.2×10 ⁻¹	—	—	—		
12			7.6×10 ⁻¹		1.2	3.3×10 ⁻³	—	—	—		
13			0.2×10 ⁻¹		4.1×10 ⁻¹	0.2×10 ⁻¹	1.1	0.2×10 ⁻¹	—	pure He	
14			0.1×10 ⁻¹		3.7×10 ⁻¹	—	1.1×10 ⁻²	0.3×10 ⁻¹	—		
15			—		0.2	—	—	—	—		
16	Hastelloy X-R	ZrO ₂ -CaC ₂	0.2	3	0.1×10 ⁻¹	2.3×10 ⁻¹	2.2×10	5.0×10 ⁻¹	1.1×10	1.6×10 ⁻¹	JAERI-B gas
17		Cr ₂ S ₃ C ₆			0.1×10 ⁻¹	2.3×10 ⁻¹	2.2×10	5.0×10 ⁻¹	1.1×10	1.6×10 ⁻¹	
18		TiC			—	0.4×10 ⁻¹	2.1×10	5.2×10 ⁻¹	1.1×10	1.3×10 ⁻¹	
19		Cr ₂ O ₃			—	0.4×10 ⁻¹	2.1×10	5.2×10 ⁻¹	1.1×10	1.3×10 ⁻¹	
20		ZrO ₂ -Y ₂ O ₃			—	2.3×10 ⁻¹	2.1×10	5.2×10 ⁻¹	1.1×10	1.5×10 ⁻¹	
21		ZrO ₂ -CaC ₂			—	2.3×10 ⁻¹	2.1×10	5.2×10 ⁻¹	1.1×10	1.5×10 ⁻¹	
22		Cr ₂ S ₃ C ₆			0.2×10 ⁻¹	1.9×10 ⁻¹	2.2×10	5.6×10 ⁻¹	1.2×10	1.6×10 ⁻¹	
23		TiC			0.5×10 ⁻¹	1.0×10 ⁻¹	2.0×10	4.8×10 ⁻¹	1.1×10	1.2×10 ⁻¹	
24		Cr ₂ O ₃			0.5×10 ⁻¹	1.0×10 ⁻¹	2.0×10	4.8×10 ⁻¹	1.1×10	1.2×10 ⁻¹	
25		ZrO ₂ -Y ₂ O ₃			0.2×10 ⁻¹	1.9×10 ⁻¹	2.2×10	5.6×10 ⁻¹	1.2×10	1.6×10 ⁻¹	
26		Hastelloy X-R			0.2×10 ⁻¹	0.4×10 ⁻¹	2.1×10	5.4×10 ⁻¹	1.1×10	1.6×10 ⁻¹	
27	ZrO ₂ -CaC ₂	300	0.2×10 ⁻¹	0.4×10 ⁻¹	2.1×10	5.4×10 ⁻¹	1.1×10	1.6×10 ⁻¹			

*) measured values of inlet gas

Temp.: 1,000°C, Applied load: 9.8 N, Frequency: 5 Hz, Amplitude: 0.5 mm

代表値とした。摩耗痕の観察には光学顕微鏡と走査型電子顕微鏡，元素分析にはX線マイクロアナライザ，反応生成物の同定にはX線回折を用いた。

また，摩擦係数は，固定試験片の腕に取り付けられたロードセルにより測定された摩擦力の最大値 $f_{\max}$ と最小値 $f_{\min}$ との差と，固定試験片に荷重された荷重 F から次式により求めた。

$$\mu = \frac{1}{2F}(f_{\max} - f_{\min}) \quad (1)$$

V. 試験結果

1. 摩擦係数

ハステロイ X-R 同士の相対摺動では，不純物ガスの分圧が相対的に高い(全圧が4.1 MPa)ときの摩擦係数は，分圧が低い(全圧が0.2 MPa)ときに比べて摺動距離が大きくなるほど安定な値を示している(Fig.2)。図中の濃度 C は使用した雰囲気ガスの大体の目安を示したものであり，測定値ではない。特に，O₂ を 10⁴ vpm 含んだ He ガス中の摩擦係数は，試験開始直後に高い値を示してから，場合によっては徐々に低下したり(0.2 MPa)，または急激に低下したり(4.1 MPa)しているが，結局約 0.3 の低い値に落ち着いている。

Fig. 3 に，摺動距離100 m における摩擦係数と，He ガス中に添加した混合ガスの分圧との関係を示すが，O₂ 分圧の増加につれて摩擦係数は低下している。同じような傾向は H₂O の分圧についても認められる。

原研 B ガス中におけるハステロイ X-R(固定片)とコーティング材(振動片)およびコーティング材同士の摩擦特性を Fig. 4 に示す。ハステロイ X-R とコーティング材の摺動では，ZrO₂-CaC₂，ZrO₂-Y₂O₃，Cr₂O₃ が比較的安定で，摩擦係数は0.7~1.2であった。しかし，Cr₂S₃C₆ については不安定な摩擦係数を示した。TiC では摺動開始直後の摩擦係数は高いが，摺動距離が長くなると減少して1.4になった。コーティング材同士の摺動については，摺動距離が25 m 付近で急激に高い摩擦係数を示した Cr₂O₃ 以外は比較的安定であった。TiC の摩擦係数は最も低く 0.5~0.75，ZrO₂-CaC₂ は約0.9，ZrO₂-Y₂O₃ は1.1~1.3であった。

Fig. 5 は，ZrO₂-CaC₂ コーティング材の長時間における摩擦特性を示す。コーティング材同士の摩擦係数は0.6~0.9，ハステロイ X-R とコーティング材の摩擦係数は0.3~1.0であり，前者の方が変動幅が小さい。

2. 摩耗

ハステロイ X-R 同士の摩耗特性について，摺動面の表面粗さの変化および摩耗痕の幅に対する不純物ガス濃度の影響を調べた。摺動後の表面粗さは，固定試験片と振動試験片とでは様子が異なる。固定試験片の表面粗さは谷の方に偏った形となり，その深さは10~50 μm であるのに対して，振動試験片の表面粗さは山の方に偏った形となり，その高さは10~40 μm であった。O₂ 分圧が大きくなると谷の深さ，山の高さともに大きくなる傾向がある。摩耗痕の幅については，

(a) At 0.2 MPa

(b) At 4.1 MPa

Fig. 2 Friction coefficients as a function of sliding distance

Fig. 3 Friction coefficients as a function of partial pressure of impurity gas

はっきりした差が見られず、その値はほぼ2~4mmであった。

Fig. 6は、原研Bガス中でのハステロイX-Rとコーティング材、およびコーティング材同士の摺動距離100mにおける摩耗特性を示す。表面粗さの変化幅が最も少ないのはTiC 同士の場合で、 $-3 \sim 1 \mu\text{m}$ であった。TiC コーティング材とハステロイX-Rの組合せでは、コーティング材の摩耗痕は厚さ $10 \mu\text{m}$ 程度のTiC層を破って拡散層(TiNi)にまで達していた。2種類のZrO₂コーティング材の表面粗さの変化や摩耗痕の幅は同じような値を示しているの、安定化材によ

(a) Hastelloy X-R/ceramic coating

(b) Ceramic coating/ceramic coating

Fig. 4 Friction coefficients as a function of sliding distance

る摩耗特性の変化はないと思われる。さらに、ZrO₂コーティング材の長時間試験(300h)の結果、表面粗さの変化は、ハステロイX-Rやコーティング材の摺動試片によらず時間に比例した増加を示さなかった。

また、摩耗痕の幅は2~3mmで摺動距離による変化はなかった。

3. 表面観察

ハステロイ X-R 同士の摺動で、低い摩擦係数を示した高い O_2 分圧雰囲気の場合と、高い摩擦係数を示した低い O_2 分圧雰囲気の場合の摺動表面と、その断面の代表例を比較する。Photo. 1 は、0.3の低い摩擦係数を示した試験片の表面状態を示しており、拡大された摺動表面(中段の写真)に摺動方向に平行な筋状の10~50 μm 幅の痕跡が見られる。エッチングされた断面(下段の写真)を見ると、深くえぐられた母材の上に40~60 μm の堆積層が、また母材の上には結晶粒の微細化層が認められる。

Fig. 5 Friction coefficients as a function of sliding distance (ZrO_2-CaC_2 coating)

Fig. 6 Properties of sliding wear

一方、Photo. 2 に示すように高い摩擦係数を示した場合、拡大された摺動表面(中段の写真)に凝着摩耗の特徴が見られる。また母材の上に堆積層はなく、結晶粒の微細化層のみが観察される(下段の写真)。

ハステロイ X-R とコーティング材との摺動では、 Cr_2O_3 コーティング層内部に亀裂が、 $Cr_{23}C_6$ の表層部には厚さ10 μm 程度の剝離片が認められた。TiC の場合には摺動面の中央部でコーティング表層部の TiC 層が部分的に消失し、摩耗痕は金属母材の拡散層(TiNi)に達していた。 ZrO_2-CaC_2 では、振動片のハステロイ X-R 表面に、最大40 μm 程度のコーティング材とハステロイ X-R の混合層が、また固定片のコーティン

グ層表面の一部には、ハステロイ X-R の物質が移着している厚さ10 μm 程度の層が観察された。ハステロイ X-R のコーティング材へのこのような移着は、 $ZrO_2-Y_2O_3$ コーティング材の場合にも観察された。

セラミックコーティング材同士の摺動では、 Cr_2O_3 の摺動面に剝離が生じて摺動痕が消失しており、 $Cr_{23}C_6$ の固定片には母材にまで達する網目状の亀裂が生じていた(Photo. 3(c))。TiC では、摺動面が白色から赤褐色に変化し摩耗が非常に少なかった(Photo. 3(d))。また、 ZrO_2-CaC_2 (Photo. 3(a)) と $ZrO_2-Y_2O_3$ (Photo. 3(b)) では微細に砕かれた摩耗粉によりコーティング層表面の凹凸が平坦化されていた。

ZrO₂-CaC₂ コーティング材と Hastelloy X-R の 300 h の摺動試験では、コーティング材の Hastelloy X-R への移着により混合層厚さは 3 h の短時間試験の場合よりやや増加し、摺動面中央では約 70 μm の厚さとなっていた(Photo. 4)。

4. 微小組織の分析

微小組織を調べるため、X線マイクロアナライザによる元素分析と、X線回折による反応生成物の同定とを行なったところ、Hastelloy X-R 同士の摺動で 0.3

の低い摩擦係数を示した試験片の摺動断面に Mn と Cr の酸化物の堆積層が観察された。

また、Hastelloy X-R と ZrO₂-CaC₂ や ZrO₂-Y₂O₃ コーティング材の摺動では、Hastelloy X-R にコーティング材の移着が認められ、厚い混合層を形成していた。代表例として、300 h の摺動試験における ZrO₂-CaC₂ コーティング材の混合層断面について元素分析を行なった結果、黒色の移着物質には Mn と Cr の酸化物だけでなく ZrO₂ も含まれていた(Photo.5)。

(a) Stationary test piece (Hastelloy X-R) (b) Oscillating test piece (Hastelloy X-R)
Photo. 1 Optical metallographs of sliding test pieces ($P_0 = 2.5 \times 10^3$ Pa)

TiC コーティング材同士の摺動では、試験片の表面が赤褐色に変化していた。X線回折の結果、これはTiC コーティング層の表面に形成された約 $1\mu\text{m}$ の薄い Ti_2O_3 の層であることがわかった。

Ⅶ. 討 論

ハステロイ X-R 同士の高温摺動では、(1)式により定義される摩擦係数は摺動開始直後の高い値を除け

ば $0.3\sim 2$ であった。この中で約 0.3 の低い摩擦係数を示した雰囲気ガスは、He ガス中に不純物ガスとして O_2 を多量($50\text{ Pa}\sim 3\text{ kPa}$)に含んでいた。特に、 O_2 分圧が 3 kPa で試験開始直後より安定で低い摩擦係数を示した場合には、摺動面上に堆積されたMnとCrの $40\sim 60\mu\text{m}$ の酸化物層を仲立ちにした3固体間のアブレシブ摩耗⁽¹⁹⁾になっていると考えられる。

ところで、VHTRの1次系冷却材のような高温の

(a) Stationary test piece (Hastelloy X-R)

(b) Oscillating test piece (Hastelloy X-R)

Photo. 2 Optical metallographs of sliding test pieces ($P_H=3.3\times 10^3\text{ Pa}$)

多成分系ガスでは、酸素ポテンシャルおよび炭素ポテンシャルが金属合金の腐食に複雑な影響を与えていると考えられる。そこで、摺動面近傍で混合ガスが1,000℃の高温平衡に達しているものと仮定して、Fig. 3の結果をO₂の平衡分圧を用いて再検討してみることにした。多成分系における高温ガスの熱力学的平衡は、質量保存則が成り立つ場合、ギブスの自由エネルギーが成分*i*のモル数(*n_i*)について最小であるときに成立する。

$$G_T = \sum n_i (G_i^\circ + RT \ln a_i) \quad (2)$$

この平衡計算に Besmann によって開発された計算コードのSOLGASMIX-PV⁽²³⁾を用いて得た結果がFig. 7である。O₂の平衡分圧が1 Paまでは摩擦係数が0.9~3となり、はっきりした傾向は見られないが、平衡分圧が1 Pa以上になると、平衡分圧が大きくなるにつれて摩擦係数が低下している。O₂分圧が1 Pa~3 kPaの範囲における摩擦係数の値を最小自乗法で整理すると

$$\mu = 1.1 \times P_{O_2}^{-0.17} \quad (3)$$

となる。

摺動特性に及ぼす雰囲気圧力の影響について、渡辺

Photo. 3 Microstructure of sectional oscillating test pieces in JAERI-B gas

Photo. 4 Optical micrographs of sectional oscillating Hastelloy X-R test piece against ZrO₂-CaC₂ coating test piece

Photo. 5 Element analysis for sectional layers of oscillating Hastelloy X-R test piece against stationary ZrO_2 - CaC_2 coating test piece by X-ray microanalyzer

Fig. 7 Friction coefficient as a function of equilibrium partial pressure of O_2 gas at $1,000^\circ C$

ら⁽²⁴⁾は、 $1,000^\circ C$ の純度99.999%のHeガスを用いて、圧力が1および4 MPaにおけるハステロイ X 同士の摩擦係数の比較を行なった結果、高い圧力下での摩擦係数が低い圧力下での値より大きくなることを報告している。本実験では、 O_2 分圧が摩擦係数に影響を与える53~55 Paの O_2 分圧の領域において、圧力が0.2および4.1 MPaにおける摩擦係数はそれぞれ0.35および0.7であった。すなわち、高い圧力ほど摩擦係数が大きくなっており、渡辺らと同じ傾向を示している。

ハステロイ X-R 同士の摺動における摩耗痕の幅はほぼ2~4 mmであった。ハステロイ X-Rの $1,000^\circ C$ における縦弾性係数、ポアソン比をそれぞれ127 GPa、0.3とすると、弾性球同士の接触変形⁽²⁵⁾を仮定した場合、摺動試験片の接触圧力と接触半径は次式で表わされる。

$$p = 160 \{1 - (r/a)^2\}^{1/2} \quad (\text{MPa}) \quad (4)$$

$$a = 0.17 \quad (\text{mm}) \quad (5)$$

すなわち、実際の摩耗痕の幅は弾性接触の場合の6~12倍の大きさであった。

ハステロイ X-R とコーティング材およびコーティング材同士の摺動では、 $Cr_{23}C_6$ や Cr_2O_3 のコーティング材に剝離や亀裂が生じた。したがって、 $1,000^\circ C$ での高温摺動要素への適用は難しいのではないかと考えられる。TiC コーティング材において、コーティング材同士の摺動では低摩擦係数・低摩耗量の良好な特性が得られたが、ハステロイ X-R との摺動ではTiC層が破れていたため、TiC コーティング材とハステロイ X-Rの組合せは実機では避けた方がよい。ZrO₂コーティング材の摩擦・摩耗特性は、安定化材の種類によらず安定していた。ただし、コーティング材とハステロイ X-Rの材料組合せでは、物質の相互移着があったので注意を要する。すなわち、コーティング材の摺動面

には部分的なハステロイ X-R の移着があり、ハステロイ X-R の摺動面にはコーティング材が移着し、酸化物層との混合層を形成していた。

固定片に用いたコーティング材の表面粗さの変化とコーティング材の硬度との関係を調べると(Fig. 8)、ハステロイ X-R との摺動によって TiC 層が部分的に破られた TiC コーティング材を除けば、硬度の大きいコーティング材ほど摩耗深さは小さくなっている。

Fig. 8 Depth of wear on sliding surface of stationary test piece as a function of microhardness of coating materials

Ⅶ. 結 論

VHTR 高温構造部材である Ni 基耐熱合金鋼(ハステロイ X-R)の摩擦・摩耗特性に及ぼす雰囲気ガスの影響、およびハステロイ X-R の摺動面にコーティングした摺動試片数種類について、原研 B ガス中における摩擦・摩耗特性を調べるため、 $1,000^\circ C$ の高温で変位制御(正弦波)により平面と半球面が接触した面における摺

動試験を行なった。得られた結論は以下のとおりである。

- (1) ハステロイ X-R 同士の摩擦係数は、 O_2 分圧が高いほど低下した。摺動面に形成された Mn と Cr の酸化層が潤滑効果をもたらすものと考えられるが、酸化層の下之母材は $40 \sim 60 \mu m$ の深さにえぐり取られていた。
- (2) ハステロイ X-R と ZrO_2-CaC_2 , $ZrO_2-Y_2O_3$ コーティング材の高温摺動では、物質の相互移着が認められた。特に、ハステロイ X-R の摺動面には、 $40 \sim 70 \mu m$ の厚さの母材の酸化物とコーティング材との混合層が生じていた。
- (3) コーティング材同士では、 ZrO_2-CaC_2 , $ZrO_2-Y_2O_3$, TiC が安定であった。 ZrO_2 コーティング材では、安定化材による摩擦・摩耗特性の差は見られなかった。また、TiC は低摩擦係数・低摩耗量であった。

〔記 号〕

- a : 接触半径, a_i : 成分 i の活量
 c : 濃度, f : 摩擦力
 F : 負荷荷重
 G_T : ギブスの自由エネルギー
 G^0 : 成分 i の標準自由エネルギー
 n_i : 成分 i のモル数, P : ガス圧力
 P_{H_2} : H_2 分圧, P_{O_2} : O_2 分圧
 p : 弾性接触面圧, R : ガス定数
 r : 接触面中心よりの半径方向長さ
 T : 温度, μ : 摩擦係数
(添字) max: 最大, min: 最小

本研究について有益なご討論を頂いた日本原子力研究所高温工学部高温構造工学研究室の武藤 康室長、および混合ガスの高温平衡計算についてご教示頂いた燃料工学部材料工学研究室の倉田有司研究員に謝意を表す。

— 参 考 文 献 —

- (1) 岡本芳三, 菊地賢司: 原子炉におけるトライボロジ, 機械誌, 81(719), 45~52 (1978).
- (2) HEDGECOCK, P.D.: Friction and wear tests on top reflector keyed plenum element materials of the Ft. St. Vrain HTGR, *GAMD-9280*, (1969).
- (3) LAI, G.Y.: Evaluation of sprayed chromium carbide coatings for gas-cooled reactor applications, *GA-A14897*, (1978).
- (4) LI, C.C., LAI, G.Y.: Sliding wear studies of sprayed chromium carbide-nichrome coatings for gas-cooled reactor applications, *GA-A15133*, (1978).
- (5) LI, C.C., SHEEHAN, J.E.: Friction and wear studies of graphite and a carbon-carbon composite in air and in helium, *GA-A16054*, (1980).
- (6) ENGEL, R., KLEEMAN, E.: Friction, adhesion and corrosion performance of metallurgical coatings in HTGR-helium, *IAEA Specialist's Mtg. on High Temperature Metallic Materials for Application of Gas Cooled Reactors*, Vienna, (1981).
- (7) 村岡 進, 他: 高温ガス炉用耐熱材料の両立性, *JAERI-M6088*, (1975).
- (8) 伊丹宏治, 他: 高温ガス炉用材料のセラミックコーティング, *JAERI-M6127*, (1975).
- (9) 野村末雄: 高温原子炉用耐熱材料の最近の開発動向と問題点, 金属会報, 16(11), 779~788 (1977).
- (10) 伊丹宏治, 他: 原子力学会「昭50年会」要旨集, E28, (1975).
- (11) 伊丹宏治, 他: 同上, E29.
- (12) 喜多 清, 他: 同上, E30.
- (13) 村瀬宏一, 他: 川崎技報, 74, 40~45 (1980).
- (14) 深迫紀夫, 他: 原子力学会「昭56年会」要旨集, J37, (1981).
- (15) 深迫紀夫, 他: 同上, J38.
- (16) NEMOTO, M., et al.: Tribological study on machine elements of HTGR components, *Mitsubishi Tech. Bull.*, 146 (1981).
- (17) 菊地賢司, 他: 原子力学会「昭58分科会」予稿集, B59, (1983).
- (18) 根本政明, 他: 同上, B60.
- (19) CZICHOS, H.: "Tribology", (1978), Elsevier Sci. Publ.
- (20) 村瀬宏一, 他: ヘリウム技術, *FAPIG*, 99, 106~124 (1981).
- (21) SHINDO, M., KONDO, T.: Studies of improving compatibility of nickel-base alloys with high temperature helium-cooled reactor (VHTR) environment, *BNES Conf., Gas-cooled Reactor Today*, Bristol, (1982).
- (22) ROBERT, C.B., DONALD, W.W., DAVID, E.B.: Preliminary study of methods for providing thermal shock resistance to plasma-sprayed ceramic gas-path seals, *NASA Tech. Paper* 1561, (1980).
- (23) BESMANN, T.M.: SOLGASMIX-PV, a computer program to calculate equilibrium relationships in complex chemical systems, *ORNL/TM-5775*, (1977).
- (24) WATANABE, S., et al.: Study on tribological characteristics of refractory materials in a high temperature helium atmosphere, *ASME Conf. Wear of Materials*, Reston, (1983).
- (25) TIMOSHENKO, S., GOODIER, J.N.: "Theory of Elasticity", (3rd Ed.), (1970), McGraw-Hill, New York.