高温ヘリウムガス雰囲気下における 接触面のトライボロジー*

(第1報, 微小繰返しすべり摩擦・摩耗特性)

根本 政明^{*1}, 渡辺 真太郎^{*1}, 川口 勝之^{*2}

Tribological Behavior of Contact Surfaces under High-Temperature Helium Gas Environment (1st Report, Fretting Friction and Wear Characteristics)

Masaaki NEMOTO, Shintaro WATANABE and Katsuyuki KAWAGUCHI

It was experimentally clarified that Hastelloy X on itself shows adhesive fretting friction and wear in high-temperature (1 000°C) helium-gas environments. The following five kinds of counter-measures such as the material combinations of (a) carbon graphite block, (b) solid lubricant (MoS₂)-coated or (c) ceramic (ZrO₂)-coated Hastelloy X with Hastelloy X, (d) ZrO₂-coated Hastelloy X on itself and (e) Hastelloy X protected with oxide film produced by adding a small amount of oxygen to helium gas, were all effective in preventing adhesion. Furthermore, the two methods, (c) and (d), selected from the reliability and safety points of view, were verified to keep not only a low friction coefficient but also high wear resistance by long-term endurance tests.

Key Words: Fretting Friction and Wear, Helium Gas Environment, High Temperature (1 000°C), Hastelloy X, Carbon Graphite, Ceramic (ZrO₂) Coating, Solid Lubricant (MoS₂) Coating, Oxide Film

1. 緒 言

熱源として、太陽熱をはじめ、核分裂、核融合等で発生する高温エネルギーを、熱的特性が優れているヘリウムガスを、作動媒体や冷却材としてクローズドループ下で使用するにより、地上のみでなく、宇宙、海中等における原動所プラントとして構成することが可能になる。

不活性であるヘリウムガス中では、表面の酸化物保護被膜の修復が難しく、しかも、高温条件下にあるため、このようなプラントにおける機器では、摩擦摺動面は凝着しやすい状態にあると考えられる。

そこで、信頼性ならびに安全性に富む機器を設計するために、摺動箇所における凝着、摩擦、摩耗等のトライボロジー的な問題の把握、解決が必要となる⁽¹⁾⁽²⁾。

本報では、このような条件下で使用される主要な構造材料であるハステロイ X に関し、微小繰返し摩擦・摩耗試験を行い、同一の材料組合せでは凝着から融着へ発展するような特性を有していることを明らかにし

た。したがって、その対策案(5種)を考え、それらにつき同様の試験を行い、いずれの方法も凝着防止効果を有していることを確認した。さらに、それらの中から選定した普遍性のある対策案(2種)につき、実プラント設計時に必要となる長時間耐久性摩擦・摩耗特性に関する試験を行い、その結果を実験式の形でまとめることができたので、以下に記述する。

2. 実 験

2.1 実験装置^{(3)~(5)} 本試験機は高温のヘリウムガス雰囲気中で、しかも高温加熱条件下におけるフレッシング摩擦・摩耗試験を行い得るように設計されている。すなわち、実験装置は、高圧容器に囲まれた試験室をもつ試験機本体、供試体を加熱するための高周波誘導加熱装置、および、微小繰返しすべりを与えるための加振装置から構成されている。

試験機本体を図1に示す。試験槽内には、高周波加熱コイルが組込まれており、その中心軸上に振動試験片を取付け、その両側対抗位置に一对の固定試験片を振動試験片を挟み込むようにして設定する。固定試験片は、負荷ばねにより水平方向の荷重が加えられ、かつ、リング状ロードセルにより摩擦力の測定が可能となる。一方、振動試験片は、加振軸を介して動電形加振

* 原稿受付 平成2年4月23日。

^{*1} 正員、三菱重工業(株)長崎研究所(〒850-91 長崎市飽の浦町1-1)。

^{*2} 正員、長崎大学工学部(〒852 長崎市文教町1-14)。

機により上下方向に加振される。ヘリウム雰囲気中で試験を行うため、加振軸、負荷軸の試験槽への挿入部分は、それぞれ溶接ベローズ、Oリングでシールされている。

計測項目および方法に関し、摩擦力、負荷荷重は、ストレインゲージ式ロードセル、および、加振機テーブルの変位は、ギャップセンサで各々電気信号に変換し、オシログラフ上にそれらの変動値を記録した。試験片温度はPR熱電対により測定し、その値は打点式温度計に時々刻々打出した。

また、試験槽内の圧力は、ストレインゲージ式圧力計を用いてモニタした。

試験槽内のヘリウムガスは、精製ループ通過後、所定成分、濃度の試験条件に相当するメイクアップガスを添加し、循環させた⁽⁶⁾。

2・2 供試品 図2, 3に振動および固定試験片の形状寸法と諸元を示す。両試験片接触面の片当たりを防ぐ目的から、固定試験片接触面には、50 mmRの曲率を設けた。

振動試験片表面は、#1500 エメリペーパー仕上げ、表面粗さを $R_{\max} < 0.5 \mu\text{m}$ とした。他方、固定試験片は、旋盤仕上げであり、表面粗さは、 $R_{\max} = 1 \sim 3 \mu\text{m}$ であった。

高温強度特性および耐蝕性の優れているニッケル基

図1 高温振動材料試験機

図2 振動試験片

図3 固定試験片

超合金であるハステロイ X を供試材として選定した。その機械・物理的性質および化学組成を表1, 2に示す。

さらに、高温ヘリウムガス雰囲気中で、構造部材であるハステロイ X の摺動面での凝着を回避させる目的から、相手材ないしはコーティング材として、次のような材料を選定した。

- (1) 固体潤滑剤コーティング材料 (MoS_2)
- (2) 黒鉛ブロック
- (3) セラミック溶射材料 (ZrO_2)

固体潤滑剤コーティング材料の仕様、黒鉛ブロックの機械・物理的性質、および、セラミック溶射材料の化学組成を表3~5に示す。

2・3 実験条件 実験条件は表6に示すようであり、実験は振動数 50 Hz、振幅 0.1 mmp-p の条件下で、荷重を 9.8~49 N、温度を室温と 1000°C、雰囲気として空气中、99.9999%ヘリウムガス、および、酸化物保護被膜の生成およびその摩擦・摩耗特性に与える影響を調べるため、微量酸素 (10^3 ppm) 混入ヘリウムガスの条件を加え、0.19 ないし 4.0 MPa のガス圧力のもとで正弦波形振動モードをもつ微小繰返し摩擦・摩耗試験を行った。

表1 ハステロイ X の機械的・物理的性質

	Hardness at R.T.	Tensile Strength	Elasticity	Thermal Conductivity	Thermal Expansion Rate
Hastelloy X	Hs=183	147(MPa) 1000°C	127(GPa) 1000°C	27.6 (W/m ² K) 1000°C	16×10 ⁻⁶ (1/°C) 26 -1000°C

表2 ハステロイ X の化学組成

	C	Si	Mn	Cr	Ni	Fe	Mo	Co	W	P	S
Hastelloy X	0.06	0.46	0.69	21.82	Bal	17.90	9.02	1.27	0.55	0.011	<0.005

表3 二硫化モリブデン (MoS_2) コーティング材の仕様

Coating Material	Bonding Material	Solid Lubricant
Molybdenedisulfide (DEFRIC COAT 650-1)	Sodium Silicate	MoS_2

表4 供試黒鉛の機械的および物理的性質

	Hardness at R.T.	Tensile Strength	Elasticity	Thermal Conductivity	Thermal Expansion Rate
Carbon Graphite	Hs=54	24.5(MPa)	9.8(GPa)	116 (W/m ² K)	4.6×10 ⁻⁶ (1/°C) /450°C

表5 ジルコニア (ZrO_2) 溶射材料の化学組成

Spray Coated Material	Chemical Composition				Hardness	Spray Method
	ZrO ₂	CaO	NiCr Alloy	Al		
Zirconia (METCO 201B-NS1)	92	8	—	—	Rc32-45	Plasma Spray
Bonding Material (METCO 443)	—	—	94	6	Rb 90	Plasma Spray

3. 実験結果および考察

3.1 ハステロイ X 同士の摩擦・摩耗特性 図4に、ハステロイ X 同士の組合せに関し、通常の大気中およびヘリウムガス雰囲気中における摩擦特性を示す。

空气中(室温)では、摩擦係数は、 $\mu \approx 0.5$ とほぼ一定で安定している。

それに対応する高温ヘリウムガス条件下での摩擦係数は、ほぼ4倍の値($\mu \approx 2$)に上昇する。また、負荷荷重9.8 Nの増大に伴い、摩擦係数が増大する。すなわち、荷重が19.6, 49 Nでそれぞれ $\mu \approx 2.5, 3.5$ となる。摺動するにつれ、すべり面のなじみ効果によるものと思われるが、摩擦係数は、徐々に減少し、ある値に漸近する傾向を示す。しかし、 $\mu \approx 2$ と相変わらず高い値である。

図5, 6は、それぞれ空气中および、高温ヘリウムガス雰囲気下におけるハステロイ X の摩耗痕の状況を示す拡大写真と表面粗さ測定結果である。これらより

(1) 前者の振動片は、固定片の50 mmRの曲率をもった全面一様な梨地状の、いわゆる、擬似ブリネル圧痕の様相を呈している。また、摩耗痕の周囲は滑らかである。

表6 高温摺動部材試験条件

Frequency	50 Hz
Amplitude	0.1 mm p-p
Load	9.8, 49 (N)
Temperature	R.T., 1000°C
Test Duration	4,5,6 and 800 hr
Sliding Distance	144,180,216 and 3×10^4 m
Atmosphere (Gas Pressure)	Air (0.19MPa), 99.9999%He and O ₂ (10 ³ ppm) Impurity He (4.0MPa)

図4 摩擦係数に及ぼす荷重、温度と雰囲気の影響 (ハステロイ X/ハステロイ X)

(2) これに対し、後者の振動片は、離反時に融着部が引き離されたことにより生じたと思われる周囲が凹んだテラス状の摩耗痕である。また、外周縁には、バリ状の塑性流動によって生じたと推定される盛り上がり認められる。

以上の摩擦係数の値と摩耗痕の特徴から、前者は、酸化摩耗粉を介したマイルドな摩擦・摩耗が主体であるのに対し、後者は、シビアな凝着摩擦・摩耗状態にあるものと考えられる。

3.2 凝着防止方法とその摩擦・摩耗特性 前節で述べたように、高温ヘリウムガス雰囲気下でハステロイ X 同士を摺動させると、摩擦係数が大きく ($\mu \approx 2$)、しかも、凝着から融着へ発展する危険性を有する挙動を呈する。その回避策として採った方法につき、実験を行った結果を図7, 8に示す。図7は、摩擦係数の摺動距離に対する変化状況と摩擦波形であり、図8は摩耗痕の拡大写真と粗さ測定プロフィールである。

共通して言えることは、図7の摩擦波形が示すように、ハステロイ X 同士の場合には、摩擦波形が接触面の凝着に基づくため、高周波を含む複雑な正弦波状であるのに対し、いずれの対策案も、摩擦係数がほぼ一定値の安定した台形状となる。

図5 摺動面拡大写真と表面粗さ測定結果
ハステロイ X 同士, 空气中 (RT), 荷重: 9.8 N

図6 摺動面拡大写真と表面粗さ測定結果
ハステロイ X 同士, 1000°C, 99.9999 % He

図7 各種凝着防止方法における摩擦特性

a. ハステロイ X/MoS₂ コーティング (400°C)

摩擦係数が、ほぼ一定 ($\mu \approx 0.5$) で安定した特性が得られた。振動試験片であるハステロイ X の表面には、固定試験片上にコーティングした二硫化モリブデン (MoS₂) の移着が認められる。この対策法では、MoS₂ の解離の問題があり、400°C が使用温度の限界であり、1000°C の高温条件での使用は難しいと考えられる。

b. ハステロイ X/黒鉛 摩擦係数が $\mu = 0.1 \sim 0.2$ と低く、固体潤滑剤である黒鉛の効果が顕著に現れている。この場合も、黒鉛の相手材 (ハステロイ X) 表面への滑らかな移着が認められる。ただし、高温条件下であるため、相手面が浸炭され、機械・物理的特性が変化する危険性がある。

c. ZrO₂ 溶射材/ZrO₂ 溶射材 固定試験片および振動試験片の両方にジルコニア (ZrO₂) 溶射材を施し、as-spray 状態の摺動面として使用することにより、凝着摩擦を回避することができた。また、摩擦係数も、 $\mu = 0.5 \sim 0.6$ の安定した特性を得た。摩擦面には、ZrO₂ 溶射材の粗さ 30~40 μm の先端の接触によって生じた多数のポイント状の摺動痕が認められる。

d. ハステロイ X/ZrO₂ 溶射材 固定試験片のみに as-spray 状態のジルコニア (ZrO₂) 溶射材を使用した場合、摩擦係数は、 $\mu = 0.4 \sim 0.5$ となり、しかも、摩擦波形も台形に近く、凝着摩擦とは考え難い特性を示した。相手材であるハステロイ X の摺動面は、as-spray 状態の ZrO₂ 溶射材によるその粗さ (30~40 μm) が転写された、多数の引掻き傷状の凹凸を呈する。

摺動面の表面および断面を元素分析した結果から、ハステロイ X の摺動面の表層に、相手材である ZrO₂ 溶射材の摩耗粉が象嵌され、かつ、母材であるハステ

図8 各種凝着防止方法における摺動面拡大写真と表面粗さ測定結果

ロイ X 中のクロム (Cr) やマンガン (Mn) 等から成る酸化物が生成されていることを突き止めている。この事実から、これらの摺動表面形成層が、潤滑効果をもたらし、その結果、ZrO₂ 溶射材同士の摩擦特性に近

い特性を示すことになったものと推測される⁽⁵⁾⁽⁷⁾。

e. ハステロイ X 同士 ($O_2: 10^3$ ppm) ヘリウムガス中に微量の酸素 (O_2) を混入することにより、表面上に酸化物被膜が形成され、その結果、それが表面の保護のみでなく、潤滑剤としての効果をもたらし、摩擦係数が $\mu=0.3$ と低く、しかも、滑らかな摺動面が得られる。ただし、実際のプラントでは、不純物の混入量に制限があり (例えば、高温ガス冷却炉では、黒鉛の酸化減耗)、この方法を採用するには、他への不都合な影響がないことを確認しておく必要がある。

3.3 長時間摩擦・摩耗特性 今回行った各種の凝着防止法の中から、摩擦・摩耗実験結果と考察をもとに、普遍的に採用可能な方法として、

(1) ZrO_2 溶射材/ ZrO_2 溶射材

(2) ハステロイ X/ ZrO_2 溶射材

の組合せを取り上げ、信頼性および安全性の観点から、実プラントの設計に欠かすことのできない総摺動距離約 30 km に及ぶ長時間摩擦・摩耗耐久性データを取得するための試験を行った。短時間の試験も含め、3 ケースについて、その試験結果を図 9 に示す。なお、二重丸は試験終了時の点である。このグラフより、次の事柄を指摘することができる。

(1) いずれの組合せも、長時間にわたり、比較的安定した摩擦係数 $\mu=0.4\sim0.7$ を示す。

(2) ZrO_2 溶射材同士の場合、試験の初期に負荷荷重と接触面積が平衡するところまで急激な摩耗を生ずる ($h_w=12\sim15\mu m$) が、その後、摩耗は緩やかな定常摩耗に進む。それは、摺動距離に比例する次のよう

な実験式で表される摩耗特性を示す。 $h_w[\mu m]$ を摩耗深さ、 $X[m]$ を摺動距離とすれば、

$$h_w = 12 + 2.16 \times 10^{-4} \times X \dots\dots\dots (1)$$

(3) ハステロイ X/ ZrO_2 溶射材の場合、同様の初期摩耗領域があるが、その後の定常摩耗領域では、 ZrO_2 溶射材同士の場合より、摩耗量は少ないように見受けられる。

4. 結 論

(1) 高温 ($1000^\circ C$) のヘリウムガス雰囲気下で 사용되는主要な構造材料であるハステロイ X については、同一材料組合せにおける摩擦・摩耗試験の結果、凝着から融着へ発展する危険性を有しており、摺動材料としてそのまま使用するには適さない材料であることを明らかにした。

(2) その対策として、次の 5 種類の方法、すなわち、

(a) 固体潤滑剤である二硫化モリブデン (MoS_2) コーティングを施す。

(b) 黒鉛ブロックを相手材とする。

(c) 振動試験片および固定試験片の両方の面に、ジルコニア (ZrO_2) 溶射被膜を形成する。

(d) 固定片のみにジルコニア (ZrO_2) 溶射被膜を施す。

(e) ヘリウムガス中に微量 (10^3 ppm) の酸素 (O_2) を混入し、ハステロイ X の表面に酸化物被膜を形成させる。

を採りあげ、摩擦・摩耗試験を行い、いずれの方法に

図 9 長時間摩擦・摩耗特性

においても、凝着が回避でき、しかも、安定した摺動特性が得られることを確認した。

(3) さらに、上述の5種類の方法の中から、材料としての耐高温性や両立性を有し、耐摩耗特性に優れ、かつ、使用上の制約の少ない普遍性のある材料組合せ2種、すなわち、(c)と(d)の方法を選定し、長時間耐久性摩擦・摩耗試験を行い、いずれも摩擦係数が $\mu = 0.4 \sim 0.7$ の範囲にある安定した摺動特性を有し、かつ、摩耗量は式(1)で表されるような、耐摩耗性に富む特性を有していることを実験的に明らかにした。

文 献

(1) Lai, G. Y., GA-A14897, (1978).

- (2) Engel, R. and Kleemann, W., *IAEA Specialist's Meeting on High Temperature Metallic Materials for Application of Gas Cooled Reactors*, (1981), M1.
- (3) 根本・朝鍋・川口・ほか3名, 三菱重工技報, 17-5 (1980), 51.
- (4) 三菱原子力技報, 23 (1981), 15.
- (5) Watanabe, S., Nemoto, M., Asanabe, S., ほか2名, *Wear of Materials*, ASME, (1983), 453.
- (6) 三菱原子力技報, 23 (1981), 15.
- (7) 菊地・根本・川口・ほか3名, 日本原子力学会誌, 27-1 (1985), 66.
- (8) Kikuchi, K., Kawaguchi, K., Nemoto, M., ほか3名, *J. Nucl. Tech.*, 66-3 (1984), 491.