

JAERI - M  
83-107

ハステロイXRのヘリウム中腐食におよ  
ぼす温度の影響

1983年7月

新藤雅美・塚田 隆・鈴木富男・近藤達男

JAERI-Mレポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。  
入手の間合わせは、日本原子力研究所技術情報部情報資料課（〒319-11茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしてください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-11 茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費頒布をおこなっております。

JAERI-M reports are issued irregularly.

Inquiries about availability of the reports should be addressed to Information Section, Division of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-11, Japan.

©Japan Atomic Energy Research Institute, 1983

編集兼発行 日本原子力研究所  
印刷 刷 株高野高速印刷

ハステロイXRのヘリウム中腐食におよぼす温度  
の影響

日本原子力研究所東海研究所燃料工学部  
新藤雅美・塚田 隆・鈴木富男・近藤達男

(1983年6月20日受理)

ハステロイXの耐酸化性を改良したハステロイXRについてヘリウム中の腐食挙動におよぼす試験温度の影響を800℃から1050℃の温度範囲で調べた。

試験は主にMn-Crスピネル酸化層の酸化挙動におよぼす影響とCrとMnの蒸発挙動におよぼす温度の影響について注目して行った。また同時に浸炭挙動についても注目した。

得られた結果はMnをほとんど含まないハステロイXと比較して検討評価した。

Mn-Crスピネル酸化物は1050℃まで酸化に対して有効な防護機能を有する。しかし、蒸発に関しては、Crの蒸発損失はMn自身の蒸発という犠牲で抑えられるものの950℃以上ではMnの蒸発も無視できない量となる。

ハステロイXRの浸炭挙動に関しては低温側では浸炭傾向を示し、高温側では脱炭傾向を示した。

Effect of temperature on corrosion of Hastelloy XR exposed to simulated VHTR environments

Masami SHINDO, Takashi TSUKADA, Tomio SUZUKI  
and Tatsuo KONDO

Department of Fuels and Materials Research, Tokai Research Establishment,  
JAERI

(Received June 20, 1983)

Corrosion behavior of Hastelloy XR, i.e. a version of Hastelloy X with modified oxidation resistance specification, was made with special emphasis placed on the effect of test temperature. Tests were conducted at temperatures ranged from 800°C to 1050°C for 1000hr. Attention was focussed on the role of Mn-Cr spinel oxide layer formation in keeping the protective function of the surface film and its influence on the evaporation of Cr and Mn. As a side effect of the exposure, carburization was also examined. The results were compared with those of Mn-free Hastelloy X.

The protective layer formation of Mn-Cr spinel oxide was seen to be valid nearly up to 1050°C, while the evaporation of Mn reached significant levels above 950°C although the loss of Cr from the alloy was minimized by the sacrifice of Mn evaporation. Carbon analysis of Hastelloy XR after each exposure showed a trend of slightly enhanced carburization at lower temperatures. The trend changed to decarburization as temperature was increased in the same test environments.

Keywords : Hastelloy XR, VHTR, Helium, Oxidation, Evaporation, Spinel Oxide, Carburization, Temperature Dependence, Very High Temperature, Corrosion

目 次

1. 緒言	1
2. 実験方法	1
2.1 供試材料	1
2.2 実験条件	2
2.3 実験手順	2
2.4 腐食挙動の評価	2
3. 実験結果および考察	3
3.1 酸化挙動	3
3.2 蒸発挙動	4
3.3 浸炭挙動	7
4. まとめ	8
参考文献	9

## CONTENTS

1.	Introduction .....	1
2.	Experimental Methods .....	1
2.1	Materials .....	1
2.2	Test Conditions .....	2
2.3	Test Procedure .....	2
2.4	Evaluation of Corrosion Behavior .....	2
3.	Results and Discussion .....	3
3.1	Oxidation Behavior .....	3
3.2	Evaporation Behavior .....	4
3.3	Carburization Behavior .....	7
4.	Conclusions .....	8
	References .....	9

## 1. 緒 言

プロセス加熱用原子炉として開発が進められているヘリウム冷却の多目的高温ガス実験炉は出口ガス温度の目標は当面950°Cであり、将来は1000°Cが考えられている。材料の試験条件は一般に公称温度が広く試験の対象となるが実際に使用される際の部材の温度はそれに限定されるわけではない。そこで、腐食挙動をはじめ多くの材料特性は公称温度を含めた種々の温度で調べられる必要がある。

著者らは、過去に、60 $\mu$ atm程度の高い水分を含む不純ヘリウム中で得られた重量変化による酸化速度が900°Cから1050°Cの間で、いわゆるアレニウムの関係を満足し、温度の増加とともに急速に大きくなるという結果を得た。いっぽう、Grahamらによると、ヘリウムの組成は上記と異なるが700°Cから1000°Cの間における酸化は800°Cでもっとも激しかったという報告もある。

著者らはこれまで Hastelloy X 系合金をもとにして、そのMn, Si, Al, Coの含有量を調整することにより、1000°Cの冷却材近似の不純物を含むヘリウム中で耐食性のすぐれた組成仕様をもつ Hastelloy XR<sup>※1</sup>を提案し実験化につとめてきた。現在ではこの合金が多目的高温ガス実験炉の主な候補材となっている。本報告書はこの Hastelloy XR<sup>(3)~(5)</sup>を使用して冷却材近似の不純物を含むヘリウム中の腐食挙動と温度の関係を調べたものである。

ここで Hastelloy XRの組成上の特徴について述べる。Hastelloy XRの目標組成は、Mnは耐酸化性改良に有効であるMnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>のスピネル酸化物が多量に形成されるように規格の1%以下の0.9%、SiはSiO<sub>2</sub>粒の形成により被膜と合金の界面が複雑になり密着性が良くなる0.3%、Alは粒界侵食、Coは<sup>60</sup>Coによる一次冷却系の放射能汚染を減じるために極力少なめにしたものである。Hastelloy XRは蒸気圧の高いMnを富化しているのが特徴であるため、ヘリウムを媒体とした低酸化ポテンシャルの雰囲気では高温になると合金元素の蒸発の可能性があるため、この研究では温度と蒸発挙動の関係に特に注目した。

さらに、材料の強度特性に重要な影響を与える脱浸炭挙動<sup>(6),(7)</sup>についても調べた。

## 2. 実 験 方 法

### 2.1 供試材料

供試材の化学組成をTable 1に示す。二合金とも Hastelloy X 系合金であるが、Heat-O (Hastelloy XR)は前記の目標組成どおりMnが0.88%、Siが0.27%、Alが0.03%以下、Coが0.04%の合金である。比較の目的で用いたHeat-Fは蒸気圧の高いMnをほとんど含まない合金である。ただし、局部侵食の原因となるAlを0.15%含有している。試料はいずれも2mm厚の圧延板を用い固溶化処理状態で試験に供した。

※1 Hastelloy XRのRはReactor gradeの意味

## 1. 緒 言

プロセス加熱用原子炉として開発が進められているヘリウム冷却の多目的高温ガス実験炉は出口ガス温度の目標は当面950℃であり、将来は1000℃が考えられている。材料の試験条件は一般に公称温度が広く試験の対象となるが実際に使用される際の部材の温度はそれに限定されるわけではない。そこで、腐食挙動をはじめ多くの材料特性は公称温度を含めた種々の温度で調べられる必要がある。

著者らは、過去に、60 $\mu$ atm程度の高い水分を含む不純ヘリウム中で得られた重量変化による酸化速度が900℃から1050℃の間で、いわゆるアレニウムの関係を満足し、温度の増加とともに急速に大きくなるという結果を得た。いっぽう、Grahamらによると、ヘリウムの組成は上記と異なるが700℃から1000℃の間における酸化は800℃でもっとも激しかったという報告もある。

著者らはこれまで Hastelloy X 系合金をもとにして、そのMn, Si, Al, Coの含有量を調整することにより、1000℃の冷却材近似の不純物を含むヘリウム中で耐食性のすぐれた組成仕様をもつ Hastelloy XR<sup>※1</sup>を提案し実験化につとめてきた。現在ではこの合金が多目的高温ガス実験炉の主な候補材となっている。本報告書はこの Hastelloy XR を使用して冷却材近似の不純物を含むヘリウム中の腐食挙動と温度の関係を調べたものである。

ここで Hastelloy XR の組成上の特徴について述べる。Hastelloy XR の目標組成は、Mn は耐酸化性改良に有効である MnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> のスピネル酸化物が多量に形成されるように規格の1%以下の0.9%、Si は SiO<sub>2</sub> 粒の形成により被膜と合金の界面が複雑になり密着性が良くなる0.3%、Al は粒界侵食、Co は<sup>60</sup>Co による一次冷却系の放射能汚染を減じるために極力少なめにしたものである。Hastelloy XR は蒸気圧の高いMnを富化しているのが特徴であるため、ヘリウムを媒体とした低酸化ポテンシャルの雰囲気では高温になると合金元素の蒸発の可能性があるので、この研究では温度と蒸発挙動の関係に特に注目した。

さらに、材料の強度特性に重要な影響を与える脱浸炭挙動<sup>(6),(7)</sup>についても調べた。

## 2. 実 験 方 法

### 2.1 供試材料

供試材の化学組成を Table 1 に示す。二合金とも Hastelloy X 系合金であるが、Heat-O (Hastelloy XR) は前記の目標組成どおり Mn が0.88%、Si が0.27%、Al が0.03%以下、Co が0.04%の合金である。比較の目的で用いた Heat-F は蒸気圧の高いMnをほとんど含まない合金である。ただし、局部侵食の原因となる Al を0.15%含有している。試料はいずれも2mm厚の圧延板を用い固溶化処理状態で試験に供した。

※1 Hastelloy XR の R は Reactor grade の意味



## 2.2 試験条件

試験雰囲気は一連の開発試験で共通的に使用している高温ガス炉の冷却材を近似する目的で不純物を添加した不純化ヘリウム（原研B型ヘリウム）を循環型の連続供給設備より供給した。B型ヘリウムの組成をTable 2に示す。なお、脱浸炭挙動を調べる実験は、このB型ヘリウム中と西ドイツにおける高温ガス炉近似ヘリウム<sup>(8)</sup>（PNP<sup>※2</sup>ヘリウム）中に行った。PNPヘリウムの組成をTable 3に示す。Table 2, 3の値は入口、出口における長時間試験中の変動を含めたものであり、入口、出口における差はない。ヘリウム中の不純物の分析には、H<sub>2</sub>Oは静電容量型センサー使用の露点計（SHAW-HYGROMETER）、その他はHID検出器付ガスクロマトグラフ（柳本G-1800-H型）を用いた。なおO<sub>2</sub>としての酸素はガスクロマトにおける検出限界未満（ $\leq 0.4 \mu\text{atm}$ ）に保ったが、この条件は実質的に合金の酸化に無関係な水準にあることはすでにたしかめられている。温度は800℃から1050℃までの範囲で行い、加熱時間は1000 hrである。ただし、放射化分析に用いた試料は2000 hr加熱材である。

## 2.3 実験手順

試験片は5×10×2 mmの板状とし、応力集中の生じやすい角を残さないように注意して1200番エメリーで湿式研磨後、特級アセトン中で超音波洗浄、引続き真空乾燥を行い、秤量後直ちに試験に供した。秤量後の試料は一つずつ内径6 mm  $\phi$ 、長さ3.0 mmの透明石英管に収め、石英製の横型反応炉に装入して、 $10^{-3}$  torr程度まで真空排気後に試験雰囲気を導入した。加熱に先だてて反応炉の出入口の水分濃度が同一値になるまでパーキングを行った。ヘリウム流量は反応表面積1 cm<sup>2</sup>あたり150 cc/min以上を保つようにした。

## 2.4 腐食挙動の評価

腐食試験後の解析には重量変化量の測定、X線マイクロアナライザー（XMA）による合金素地中のCrおよびMnの欠乏状態の測定、炭素分析、遊離腐食生成物の放射化分析等を行った。

腐食試験後の試験片の炭素分析は試験片表面をワイヤブラシで研磨（密着性酸化膜はそのまま試料表面に残る）後、アセトン、純水中で超音波洗浄、乾燥後に酸化膜のついた状態の試験片全体について行った。分析には金属中炭素分析装置（堀場製作所製EMIA-1110）を用いた。

遊離酸化物とは試験中にはく離して落下したもの、あるいは試料表面から容易に分離しうる腐食生成物を言う。本実験中には、はく離は生じなかったので、試料表面に生じたウイスキー状の酸化物を対象とした。これらのウイスキーは試験片を超音波洗浄することによってアセトン中に脱落させることができるので、沈殿、乾燥させ回収した。遊離酸化物の定量分析は原子炉中性子照射による放射化分析法を利用して行った。照射条件は粉末状の遊離酸化物を精密天秤で秤量して、合成石英製の照射容器に封入し、研究用原子炉、JRR-2気送管照射孔（熱中性子束密度 $3 \times 10^{13} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$ ）で5分および20分間照射した。MnおよびCrの分析は、それぞれ<sup>55</sup>Mn(n, $\gamma$ )Mn<sup>56</sup>、<sup>50</sup>Cr(n, $\gamma$ )<sup>51</sup>Cr

※2 PNP……Prototypanlage Nukleare Prozesswärme（核熱プロセスヒート原型炉）

の核反応により生成される $^{56}\text{Mn}$ ,  $^{51}\text{Cr}$  の $\gamma$ 線のエネルギーおよび強度をマルチチャンネルアナライザ (ORTEC社製4056ch) を使って測定し、核種の同定および定量を行った。

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 酸化挙動

##### (1) 重量変化

実験を行った全ての温度で酸化膜の機械的なはく離は生じなかった。

各温度における1000hr試験後の酸化膜表面の観察を行った。Photo.1はHeat-O, Photo.2はHeat-Fの表面の走査電顕観察の結果である。いずれの合金とも950°C以上でウイスキー状の腐食生成物で覆われていた。ウイスキーの長さ、径はともに温度が高くなるほど増加する傾向を示した。この種の腐食生成物は密着性が低く、アセトン中の超音波洗浄でほとんど酸化膜表面より脱落する。この方法を利用して各温度において生成した試験片上のウイスキーの量を求めることとし、試験片を約30分間超音波洗浄し、洗浄後の重量差を測定した。すなわち酸化膜表面に形成されたウイスキーの量は以下ようになる。

$$\text{ウイスキーの量 (} W_w \text{)} = \text{洗浄前の試験片の重量 (} W_1 \text{)} - \text{洗浄後の試験片の重量 (} W_2 \text{)} \quad \text{.....①}$$

Fig.1にHeat-OとHeat-Fの1000hr試験後の各温度におけるウイスキーの量 ( $W_w$ ) を示す。両合金ともに温度の上昇とともにウイスキーの量が多くなる。このウイスキーは蒸発と再析出で生成するものであるから温度の上昇とともに蒸発が激しくなると言える。ウイスキーの量 (Fig.1のデータ点) は蒸発したものの一部が再析出したものと考えられ蒸発量の温度に対する定性的な傾向を示したものとなる。ここで、Mnを多量に含むHeat-Oのほうがウイスキーを形成しやすい傾向が認められる。

Fig.2はHeat-O, Heat-Fの1000hr試験後超音波洗浄によってウイスキーを除去した後の試料の重量変化量を温度の関数として整理したものである。Heat-Oは950°Cで、Heat-Fは900°Cで重量増加量の最大を示した。本来酸化による重量増加量は温度の上昇とともに増加するが、高温側の下りは蒸発によって見かけの重量増加量が減少したためと判断される。Heat-Oでは950°C以上で、Heat-Fでは900°C以上で蒸発が激しくなると見ることができる。

##### (2) 表面近傍におけるCrとMnの欠乏

1000hr試験後の試料についてXMAで、選択酸化によって生じる被膜直下のCrとMnの欠乏の状態を調べた。

Fig.3はHeat-Oの各温度で1000hr酸化後のCr欠乏状態である。

この種の酸化は酸化膜を通してのCrイオンの外側拡散が律速になっている。(1)したがって高温になるほど合金素地中のCrイオンの拡散速度が酸化膜中のそれよりさらに速くなるために、合金と酸化膜の界面におけるCr濃度は高くなるが、一方で欠乏層深さは深くなり、この図のような傾向を示す。

Fig.3のような図からCr, Mnの欠乏深さと欠乏量 (欠乏層の面積) を求めた。Fig.4はCrとMnの欠乏層深さと温度の関係を示したものである。Fig.5はCrとMnの欠乏量と温度の関係を示

の核反応により生成される $^{56}\text{Mn}$ ,  $^{51}\text{Cr}$  の $\gamma$ 線のエネルギーおよび強度をマルチチャンネルアナライザ(ORTEC社製4056ch)を使って測定し、核種の同定および定量を行った。

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 酸化挙動

##### (1) 重量変化

実験を行った全ての温度で酸化膜の機械的なはく離は生じなかった。

各温度における1000hr試験後の酸化膜表面の観察を行った。Photo.1はHeat-O, Photo.2はHeat-Fの表面の走査電顕観察の結果である。いずれの合金とも950℃以上でウイスキー状の腐食生成物で覆われていた。ウイスキーの長さ、径はともに温度が高くなるほど増加する傾向を示した。この種の腐食生成物は密着性が低く、アセトン中の超音波洗浄でほとんど酸化膜表面より脱落する。この方法を利用して各温度において生成した試験片上のウイスキーの量を求めることとし、試験片を約30分間超音波洗浄し、洗浄後の重量差を測定した。すなわち酸化膜表面に形成されたウイスキーの量は以下ようになる。

$$\text{ウイスキーの量}(W_w) = \text{洗浄前の試験片の重量}(W_1) - \text{洗浄後の試験片の重量}(W_2) \quad \text{①}$$

Fig.1にHeat-OとHeat-Fの1000hr試験後の各温度におけるウイスキーの量( $W_w$ )を示す。両合金ともに温度の上昇とともにウイスキーの量が多くなる。このウイスキーは蒸発と再析出で生成するものであるから温度の上昇とともに蒸発が激しくなると言える。ウイスキーの量(Fig.1のデータ点)は蒸発したものの一部が再析出したものと考えられ蒸発量の温度に対する定性的な傾向を示したものとなる。ここで、Mnを多量に含むHeat-Oのほうがウイスキーを形成しやすい傾向が認められる。

Fig.2はHeat-O, Heat-Fの1000hr試験後超音波洗浄によってウイスキーを除去した後の試料の重量変化量を温度の関数として整理したものである。Heat-Oは950℃で、Heat-Fは900℃で重量増加量の最大を示した。本来酸化による重量増加量は温度の上昇とともに増加するが、高温側の下りは蒸発によって見かけの重量増加量が減少したためと判断される。Heat-Oでは950℃以上で、Heat-Fでは900℃以上で蒸発が激しくなると見ることができる。

##### (2) 表面近傍におけるCrとMnの欠乏

1000hr試験後の試料についてXMAで、選択酸化によって生じる被膜直下のCrとMnの欠乏の状態を調べた。

Fig.3はHeat-Oの各温度で1000hr酸化後のCr欠乏状態である。

この種の酸化は酸化膜を通してのCrイオンの外側拡散が律速になっている。したがって高温になるほど合金素地中のCrイオンの拡散速度が酸化膜中のそれよりさらに速くなるために、合金と酸化膜の界面におけるCr濃度は高くなるが、一方で欠乏層深さは深くなり、この図のような傾向を示す。

Fig.3のような図からCr, Mnの欠乏深さと欠乏量(欠乏層の面積)を求めた。Fig.4はCrとMnの欠乏層深さと温度の関係を示したものである。Fig.5はCrとMnの欠乏量と温度の関係を示

したものである。この2つの図から温度の上昇とともにCrとMnの合金素地からの損失量は多くなっていることがわかる。Heat-OとHeat-Fを比較すると、Mnの多いHeat-OのCrの損失量が全ての温度で少ないことがわかる。重量変化の結果で、高温側で見かけの重量増加量は少ないがCrとMnがより多く失われていることから高温でCrとMnの蒸発が生じていると考えられる。

### (3) 局部酸化

局部酸化に関してはAlを含んでいないHeat-Oは本研究の実験条件ではまったく観察されなかったのでHeat-Fについてのみ調べた。

Photo.3は各温度における1000 hr酸化後の断面観察の結果である。Fig.6はPhoto.3から求めた侵食深さと温度との関係を示したものである。温度の上昇とともに侵食深さも深くなる。

以上の結果、腐食挙動と温度の関係は見かけの重量変化から見ると900~950°Cで反応がもっとも激しく越えるように観測されるが、CrとMnの欠乏状態および局部侵食の深さを考慮に入れると表面の反応全体は実質的に温度の上昇とともに確実に速くなるものと見ることができる。また、Mnを添加することによって耐酸化性を改善したHeat-Oは全ての試験温度でCrの損失量という観点で見た耐酸化性はHeat-Fよりすぐれている。いっぽう、このような低酸化ポテンシャルの環境では900°C以上でCr、Mnの蒸発が起こり、その速度は約950°C以上では無視できない水準に達することがわかった。なお蒸発に関しては次項で詳細に述べる。

## 3.2 蒸発挙動

### (1) 真空加熱による予備実験

真空中における合金の蒸発速度はCr、Mn含有量に依存し、それらの含有量が多いほど蒸発速度が大きいという報告がある<sup>(10)</sup>。

Fig.7はHeat-OとHeat-Fを1000°Cの真空中( $2\sim 3\times 10^{-5}$  torr)で加熱した時の重量減少を示す直線である。Mnを多く含んでいるHeat-Oのほうが全体としての重量減少速度(蒸発速度)は大きい。Fig.8は1000°Cのヘリウム中で1000 hr酸化後に1000°Cの真空中( $2\sim 3\times 10^{-5}$  torr)で加熱した時のHeat-OとHeat-Fの重量減少曲線である。被膜の存在が蒸発に対して障壁となり蒸発速度は小さくなるが、やはりMnを多く含んでいるHeat-Oの蒸発速度が大きかった。

以上のようにどの元素が失われるかを別にして蒸発損失だけを論じるなら、Mnを多く含むHeat-Oの蒸発損失は大きいということになる。しかし、実際のヘリウム中腐食では合金元素それぞれの役割が重要であり、しかも酸化と蒸発が同時に競合する状況にあるので、真空中と同一視はできない。以上のようなことから今回の実験データを蒸発という観点から見なおしてみたこととした。

### (2) 合金素地からのCrとMnの損失

合金元素の蒸発はCr、Mn以外にも考えられるが、ここでは蒸気圧の高いCrとMnだけが蒸発したと仮定する。

Fig.9はHeat-OとHeat-Fの1000 hr酸化後の酸化膜断面のXMAによる分析結果である。Heat-Oの酸化膜は $MnCr_2O_4$ と $Cr_2O_3$ 、Heat-Fは $Cr_2O_3$ で構成されていることがわかる。またHeat-O、Heat-FともにFig.1、Fig.2から明らかなように850°C、900°Cで

の蒸発量，さらに，内部酸化による重量変化量も量的に少ないので無視できるものとする。ただし脱浸炭量は重量変化量に加算した。

上記のことから，まず最初に合金素地から酸化と蒸発で損失したCrとMnの量を求めた。

#### (a) CrとMnの損失量

最初にCrの損失量を求める。Heat-Fの850°Cにおける重量増加量は0.74mg/cm<sup>2</sup>で，これは全てCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の酸素による重量増加量であるから，0.74mg/cm<sup>2</sup>の酸素と反応したCr量は1.60mg/cm<sup>2</sup>となる。900°Cの場合も同様に，重量増加量は0.86mg/cm<sup>2</sup>で，この時この酸素と反応したCr量は1.86mg/cm<sup>2</sup>となる。850°C，900°Cでは酸素と反応したCr量は合金素地から損失したCr量と一致するはずである。そこで850°C，900°CのCrとFig.5のCr欠乏量（任意単位）をプロットしたものがFig.10である。この補正直線からFig.5のHeat-FとHeat-Oの合金素地からのCr損失量の任意単位をmg/cm<sup>2</sup>に変換することができる。

Heat-Oの場合，Crの他にMnの損失も考慮しなければならない。Mnの損失はまずMnと反応した酸素量を知る必要がある。

850°C，900°Cでは

$$\begin{aligned} \text{Mnと反応した酸素量 (O}_2\text{(Mn))} &= \text{重量増加量 (O}_2\text{(total))} \\ &- \text{Crと反応した酸素量 (O}_2\text{(Cr))} \quad \dots\dots\dots\text{②} \end{aligned}$$

となる。Heat-Oの場合，850°Cで0.37mg/cm<sup>2</sup>の重量増加量（O<sub>2</sub>(total)）があり，Crの損失量は0.67mg/cm<sup>2</sup>であることはわかっているから，このCrと反応した酸素の量（O<sub>2</sub>(Cr)）は0.31mg/cm<sup>2</sup>となる。したがって，Mnと反応した酸素の量は②式からO<sub>2</sub>(Mn) - 0.37(mg/cm<sup>2</sup>) - 0.31(mg/cm<sup>2</sup>) = 0.06mg/cm<sup>2</sup>となる。MnはMnOになったとすると，0.06mg/cm<sup>2</sup>の酸素と反応したMn量は0.21mg/cm<sup>2</sup>となる。900°Cの場合も同様にして求めるとMn量は0.38mg/cm<sup>2</sup>となる。したがって合金素地から損失したMn量は850°Cで0.21mg/cm<sup>2</sup>，900°Cで0.38mg/cm<sup>2</sup>となり，Crの場合同様，この量とFig.5のMnの欠乏量（任意単位）をFig.10にプロットすると零点を通る直線関係が得られる。この直線を用いてFig.5のHeat-Oの各温度における合金素地から損失したMn量を求めることができる。

以上のようにして求めたHeat-OとHeat-Fにおける1000hr試験後の合金素地から損失したCrとMn量をまとめたものがFig.11である。なおこれらの数値は後に述べるTable4，5に示す。全ての温度においてMnを多く含有するHeat-OのCrの損失量はHeat-Fに比較して少ないが，Heat-Oの場合，Mnの損失量を加えると1000°C以上で損失量の合計はHeat-Fより多くなる。

#### (b) 損失Mn/Cr比

Heat-OにおけるCrとMnの損失量の比を温度の関数として示したものがFig.12である。温度の上昇とともにMnの割合が増加し，1000°C以上ではMnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>形成以上のMn量の損失がある。この傾向は実際にウイスキー（蒸発の産物）の放射化分析によっても確認されている。Fig.13はHeat-Oの2000hr試験後の酸化膜表面に形成されたウイスキーと強制的に酸化膜をはく離させたものの放射化分析の結果である。ウイスキー中のMnの割合はFig.12と同様に温度の上昇とともに増加するが，酸化膜中ではある温度にピーク値があり，それより高温で減少する傾向を示した。このことは高温になるとCrよりMnの蒸発が多くなることを意味している。

## (3) CrとMnの蒸発

合金素地から損失したCr, Mnの全体のうちの程度が蒸発によっているかを検討した。蒸発したCr, Mn量は以下の式で表わされる。

$$(Cr, Mnの蒸発量) = A(合金素地から損失したCr, Mn量) - C(試験片上の酸化物中のCr, Mn量) \quad \dots\dots\dots ③$$

さらに試験片上の酸化物の量は④式で表わされる。

$$(試験片上の酸化物量) = A + B(試験片の重量変化量) \\ = A(酸化+蒸発) + B(酸素-蒸発) \quad \dots\dots\dots ④$$

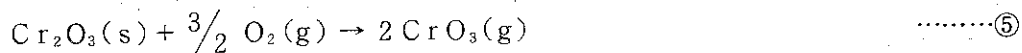
例えば酸化膜が全て $Cr_2O_3$ のHeat-Fの850°Cの場合、合金素地から損失したCr量が1.60 mg/cm<sup>2</sup>で、試験片の重量変化量が0.74 mg/cm<sup>2</sup>の場合、試験片上の酸化物の量は④式から2.34 mg/cm<sup>2</sup>となる。この2.34 mg/cm<sup>2</sup>の $Cr_2O_3$ 中のCrの量は1.60 mg/cm<sup>2</sup>で③式よりCrの蒸発量は零となる。なおウイスキーは蒸発量に含めてある。このようにして求めたHeat-Fの850°Cから1050°Cまでの蒸発量をTable 4に示す。

Heat-Oの場合もHeat-Fと同様であるが、Heat-OはMnを含んでいるので酸化物としてMnOと $Cr_2O_3$ を考えなければならない。そこで酸化膜中のMn/Cr+M比の値が必要である。850°C, 900°Cでは蒸発はないと仮定したのでFig.12の合金素地からのCrとMnの損失比0.24と0.29をそのまま使用し、950, 1000, 1050°Cの場合はFig.13の酸化膜の放射分析の値、0.30, 0.30, 0.24を使用して計算した。Table 5はHeat-Oの850°Cから1050°CまでのCrとMnの蒸発量を示したものである。

Table 4と5を図にしたものがFig.14である。もとよりこれまでに蒸発量を求めるにあたって与えた仮定からみて蒸発量の数値そのものの定量性が不十分となることは避けられないが、傾向についてはそれなりに論じることができる。Crの蒸発量に注目してみると、Mnを含んでいるHeat-Oは950°C, 1000°CではMnを含まないHeat-Fより蒸発量は少ないが1050°Cではほとんど同じになる。しかし、1000°C以上ではMnの蒸発量が多くなり、全体(CrとMn)の蒸発量としてはHeat-Oのほうが多くなることがわかる。

## (4) 蒸発機構

$Cr_2O_3$ は強酸化性雰囲気では



の反応により $CrO_3$ というガス相ができ、蒸発による重量減少<sup>(11) (12)</sup>を示す。しかし、 $Cr_2O_3$ を1000°C以上のアルゴン中(Wet and Dry)で加熱しても重量減少はほとんどなかったという報告を考えると、今回の実験雰囲気のような低酸化ポテンシャル雰囲気中では⑤式の反応は起こり得ないと考えることができる。Mn $Cr_2O_4$ についての詳細は不明であるが、一般にスピネル酸化物は $Cr_2O_3$ より安定<sup>(13)</sup>とされていることから判断すると、今回の実験では $Cr_2O_3$ , Mn $Cr_2O_4$ とも安定であり分解はないと考えられる。したがって、CrとMnの蒸発は合金素地中のCrとMnが金属のまま酸化膜( $Cr_2O_3$ , Mn $Cr_2O_4$ )を通して外側拡散し蒸発したとみることができる。

## (5) Mnの挙動

Fig.14の結果はMn $Cr_2O_4$ のスピネル酸化物は蒸発に対しての障壁となりうるが、高温になると

MnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>を構成するためのMn自身の蒸発がはげしくなることを示している。

Fig.15は各温度における合金素地から反応(酸化, 蒸発)によって損失したMn量と酸化膜中のMn量の比をプロットしたものである。この図で縦軸の100%という値は反応によって合金素地から失われたMnが全てMnの酸化物として試験片上に存在していることを意味する値である。この図からMnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>形成による耐酸化性改善の効果は950℃まで最も有効であり, それ以上の高温では添加したMnはMnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>を形成すると同時にかなりの量の蒸発が生じていることがわかる。例えば, 1050℃では合金素地から損失したMnの約30%しか酸化物形成に寄与しないことになる。

また蒸発したMnが原子炉冷却材のヘリウムによって炉心に運ばれるとすると中性子照射をうけ, <sup>55</sup>Mn(n, γ)<sup>56</sup>Mnの反応で放射性核種である<sup>56</sup>Mnを生成する。<sup>56</sup>Mnは存在比が100%である上に放射化断面積が大きく放射化しやすい元素である。<sup>(14)</sup>しかし, <sup>56</sup>Mnの半減期が2.58hrと非常に短かいので一次冷却系の放射生成物の蓄積という点では<sup>60</sup>Coなどに比べるとはるかに問題が少ない。

### 3.3 浸炭挙動

Table 6に2合金のB型ヘリウム中における各温度で1000hr試験後の炭素分析結果とHeat-OのPNPヘリウム中での1000hr試験後の炭素分析結果を示す。

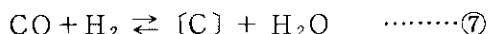
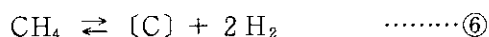
B型ヘリウム中のHeat-OとHeat-Fの浸炭挙動に有意な差はない。炭素の出入りは酸化膜の防護性に大きく左右されることが知られている。<sup>(15)</sup>したがって, 酸化膜の防護性に差があった両合金の浸炭挙動はそのことのみで焦点を絞れば両者に差が生じるはずである。

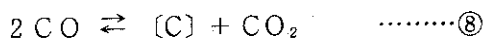
もう一方で, 浸炭挙動に関しては合金そのものの浸炭しやすさの程度, 言い換えれば, 合金中の炭素活量も重要な要因である。両合金を比較すると, Heat-Fは合金中の炭素活量を上げるSi<sup>(16)</sup>が多く, それを下げるMn<sup>(17)</sup>が少ないため, Heat-Oに比較して合金中の炭素活量は高く, 浸炭しにくい合金であることが予想される。今回の実験結果だけからは判断はできないが, 本来Heat-Fに比較して浸炭しやすいHeat-Oの浸炭量がHeat-Fとほとんど差が生じなかったのは防護膜の存在によるものと思われる。

次に, 浸炭挙動の温度依存性に注目した。Fig.16はB型ヘリウムとPNPヘリウム中のHeat-Oの浸炭挙動の温度依存性を示したものである。両雰囲気において高温側で脱炭を示すが浸炭から脱炭へ移行する遷移温度はPNPヘリウムのほうが低温側にある。このような低温側浸炭, 高温側で脱炭傾向を示す例はインコネル617<sup>(18)</sup>でも観察されている。

Photo. 4にB型ヘリウム中で, Photo. 5にPNPヘリウム中で1000hr試験後の試験片の表面近傍と中央部の代表的な光学顕微鏡組織を示す。B型ヘリウム中では1050℃試験材で, PNPヘリウム中では1000℃試験材で炭化物がほとんど見られず, 炭素分析の結果の炭素含有量が零に近い値を示したことと一致している。なおそれ以外の浸炭傾向を示したものでは表面近傍と中央部の炭化物の析出状態の差は見いだせなかった。また, 硬さ測定でも硬化層はなく, むしろ表面近傍でCrの欠乏によると思われる軟化層が確認されている。

脱浸炭反応に関与するガス反応として





が考えられる。これらの炭素活量は以下の式から求めることが出来る。

$$a_{\text{C}_6} = (\text{PCH}_4 / \text{P}^2\text{H}_2) K_1 \quad \dots\dots\dots\textcircled{9}$$

$$a_{\text{C}_7} = (\text{PCO} \cdot \text{PH}_2 / \text{PH}_2\text{O}) K_2 \quad \dots\dots\dots\textcircled{10}$$

$$a_{\text{C}_8} = (\text{P}^2\text{CO} / \text{PCO}_2) K_3 \quad \dots\dots\dots\textcircled{11}$$

⑨⑩⑪式から求めたB型ヘリウムとPNPヘリウム中の炭素活量の温度変化をFig.17に示す。いずれもB型ヘリウム中の炭素活量のほうがPNPヘリウム中のそれより高いことがわかる。また⑥の反応が浸炭挙動を支配しているとする高温側での脱炭は説明できない。したがって、定常時の脱浸炭反応は⑦⑧が支配していると考えたほうが妥当である。一方、合金の炭素活量は、Ellis<sup>(20)</sup>の行ったFe-C系の研究によると、温度の上昇とともに減少すると考えられる。これらのこととFig.16の実験結果から、合金と雰囲気中の炭素活量に関してFig.18に示すような関係があると考えられることができる。

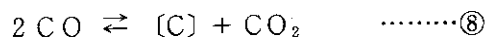
脱浸炭挙動に関する詳細は今後の研究課題である。

#### 4. ま と め

高温ガス炉の冷却材を近似したヘリウム中で Hastelloy XR の腐食挙動について 800°C から 1050°C の間で調べた。試験結果を検討した結果、耐酸化性改善に応用した Mn の添加による Mn-Cr スピネル酸化物による防食と Mn の蒸発との関係、ならびに脱浸炭挙動に関して以下の結論を得た。

- (1) Mn の添加によって形成される  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$  のスピネル酸化物は実験を行った全ての温度で Cr の消費を目安とする耐酸化性を改善する効果を示した。
- (2) 1000°C まで、 $\text{MnCr}_2\text{O}_4$  のスピネル酸化物は Cr の蒸発に対して障壁となる。しかし、950°C 以上では Mn の蒸発も無視できない。
- (3) 今回実験を行った二つの高温ガス炉冷却材近似のヘリウム中での Hastelloy XR の脱浸炭挙動は低温側で浸炭、高温側で脱炭傾向を示した。





が考えられる。これらの炭素活量は以下の式から求めることが出来る。

$$a_{\text{C}_6} = (\text{PCH}_4 / \text{P}^2\text{H}_2) K_1 \quad \dots\dots\dots\textcircled{9}$$

$$a_{\text{C}_7} = (\text{PCO} \cdot \text{PH}_2 / \text{PH}_2\text{O}) K_2 \quad \dots\dots\dots\textcircled{10}$$

$$a_{\text{C}_8} = (\text{P}^2\text{CO} / \text{PCO}_2) K_3 \quad \dots\dots\dots\textcircled{11}$$

⑨⑩⑪式から求めたB型ヘリウムとPNPヘリウム中の炭素活量の温度変化をFig.17に示す。いずれもB型ヘリウム中の炭素活量のほうがPNPヘリウム中のそれより高いことがわかる。また⑥の反応が浸炭挙動を支配しているとする高温側での脱炭は説明できない。したがって、定常時の脱浸炭反応は⑦⑧が支配していると考えたほうが妥当である。一方、合金の炭素活量は、Ellis<sup>(20)</sup>の行ったFe-C系の研究によると、温度の上昇とともに減少すると考えられる。これらのこととFig.16の実験結果から、合金と雰囲気中の炭素活量に関してFig.18に示すような関係があると考えられることができる。

脱浸炭挙動に関する詳細は今後の研究課題である。

#### 4. ま と め

高温ガス炉の冷却材を近似したヘリウム中でハステロイXRの腐食挙動について800℃から1050℃の間で調べた。試験結果を検討した結果、耐酸化性改善に応用したMnの添加によるMn-Crスピネル酸化物による防食とMnの蒸発との関係、ならびに脱浸炭挙動に関して以下の結論を得た。

- (1) Mnの添加によって形成される $\text{MnCr}_2\text{O}_4$ のスピネル酸化物は実験を行った全ての温度でCrの消費を目安とする耐酸化性を改善する効果を示した。
- (2) 1000℃まで、 $\text{MnCr}_2\text{O}_4$ のスピネル酸化物はCrの蒸発に対して障壁となる。しかし、950℃以上ではMnの蒸発も無視できない。
- (3) 今回実験を行った二つの高温ガス炉冷却材近似のヘリウム中でのハステロイXRの脱浸炭挙動は低温側で浸炭、高温側で脱炭傾向を示した。

## 参考文献

- (1) 新藤, 近藤: 鉄と鋼, 62 (1976) p1540
- (2) L.W. Graham, M.R. Everett, D. Lupton, F. Ridealgh, D.L. Strurge and M. Wagner: IAEA-SM-200/82(1976)
- (3) 新藤, 近藤: 鉄と鋼, 68(1982)p1628
- (4) 新藤, 鈴木, 近藤: 学振 123 委員会研究報告, 17(1976)p383
- (5) M. Shindo, T. Suzuki and T. Kondo : JAERI-M8210(1979)
- (6) Y. Hosoi and S. Abe : Met. Trans., 6A(1975)p1171
- (7) P.J. Ennis and D.F. Lupton : Proc. of the Petten Int. Conf., (1980)p979
- (8) H. Nickel, P.J. Ennis, F. Schubert and H. Schuster : Nucl. Technol., 58(1982)p90
- (9) 新藤, 近藤 : JAERI-M8770(1980)
- (10) D.T. Bourgette : ORNL-3677(1964)
- (11) C.S. Giggins and F.S. Pettit : Met. Trans., 2(1971)p1071
- (12) D. Caplan and M. Cohen : J. Electrochem. Soc., 108(1961)p438
- (13) 例えば  
D.L. Douglass and J.S. Armigo : Oxid. Metals, 2(1970)p207
- (14) アイソトープ便覧, 日本放射性同位元素協会編
- (15) 田村, 近藤 : JAERI-M9948(1982)
- (16) R.H. Kane : Corrosion, 37(1981)p187
- (17) 新藤, 近藤: 未発表
- (18) 坂井, 阿部, 田辺, 鈴木, 吉田: 鉄と鋼, 67(1981)S600
- (19) 例えば  
R. Collin, S. Gunnarson and D. Thulin : JISI, 210(1972)p777
- (20) T. Ellis : JISI, 201(1963)p582

Table 1 Chemical composition of specimen materials(wt%).

	C	Mn	Si	P	S	Cr	Co	Mo	W	Fe	Ni	Al
Heat-O(H-XR)	0.07	0.88	0.27	<0.005	<0.005	21.90	0.04	9.13	0.47	18.23	Bal.	<0.03
Heat-F	0.08	0.07	0.46	0.002	0.005	21.53	0.02	8.90	0.54	18.42	Bal.	0.15

Table 2 Levels of impurities in JAERI type B helium( $\mu\text{atm}$ ).

Impurity	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>
Nominal	200	1	100	2	5
Analysis	190-210	0.8-1.2	90-110	2-3	5-6

Table 3 Levels of impurities in PNP helium( $\mu\text{atm}$ ).

Impurity	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>
Nominal	500	1.5	20	1	20	5
Analysis	432-496	1.1-1.5	17-20	0.9-1.2	19-22	N.A.

(N.A.; No Analysis)

Table 4 Results of evaporative loss of Cr from Heat-F matrix exposed for 1000 hr ( $\text{mg}/\text{cm}^2$ ).

Temp. ( $^{\circ}\text{C}$ )	Weight loss of Cr from alloy matrix	Weight gain of specimen	Weight of oxide ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) on specimen	Weight of Cr in oxide on specimen	Evaporative loss of Cr
	A	B	A+B	C	A-C
850	1.60	0.74	2.34	1.60	0
900	1.86	0.86	2.72	1.86	0
950	2.15	0.65	2.80	1.92	0.23
1000	2.32	0.52	2.84	1.94	0.38
1050	2.43	-0.13	2.30	1.57	0.86

Table 5 Results of evaporative loss Cr and Mn from Heat-0 matrix exposed for 1000 hr ( $\text{mg}/\text{cm}^2$ ).

Temp. ( $^{\circ}\text{C}$ )	Weight loss of Cr and Mn from alloy matrix		Weight gain of specimen	Weight of oxide on specimen	Mn/Mn+Cr ratio in oxide on specimen	Weight of Cr and Mn in oxide on specimen		Evaporative loss of Cr and Mn		
	Cr	Mn				Cr	Mn	Cr	Mn	Cr+Mn
	$A_1$	$A_2$	B	$A_1+A_2+B$		$C_1$	$C_2$	$A_1-C_1$	$A_2-C_2$	
850	0.67	0.21	0.37	1.25	0.24	0.67	0.21	0	0	0
900	0.92	0.38	0.53	1.83	0.29	0.92	0.38	0	0	0
950	1.30	0.56	0.75	2.61	0.30	1.29	0.55	0.01	0.01	0.02
1000	1.64	0.86	0.44	2.94	0.30	1.46	0.63	0.18	0.23	0.41
1050	1.90	1.17	-1.20	1.87	0.24	1.00	0.32	0.90	0.85	1.75

Table 6 Results of bulk carbon analysis after exposure for 1000 hr.

Environment	Temp. ( $^{\circ}\text{C}$ )	Carbon Content(wt%)		Carbon Increase( $\text{mg}/\text{cm}^2$ )	
		Heat-0	Heat-F	Heat-0	Heat-F
B-helium	R.T.	0.075	0.076	0	0
	850	0.083	0.085	0.040	0.047
	900	0.086	0.087	0.055	0.056
	950	0.091	0.088	0.084	0.063
	1000	0.088	0.086	0.063	0.050
	1050	0.001	0.003	-0.375	-0.376
PNP-helium	800	0.080	—	0.024	—
	900	0.079	—	0.020	—
	1000	0.001	—	-0.376	—

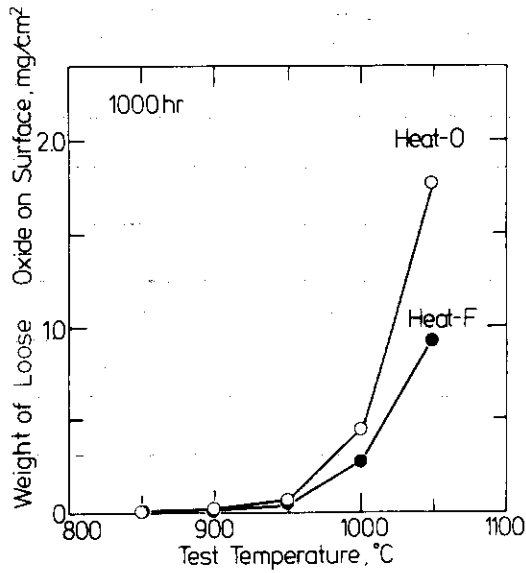


Fig.1 Effect of test temperature on formation of loose oxide (whisker).

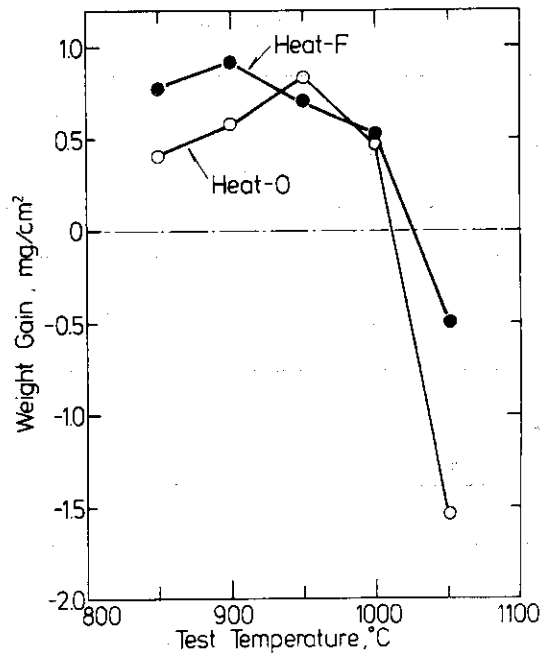


Fig.2 Weight change of specimens plotted against test temperature.

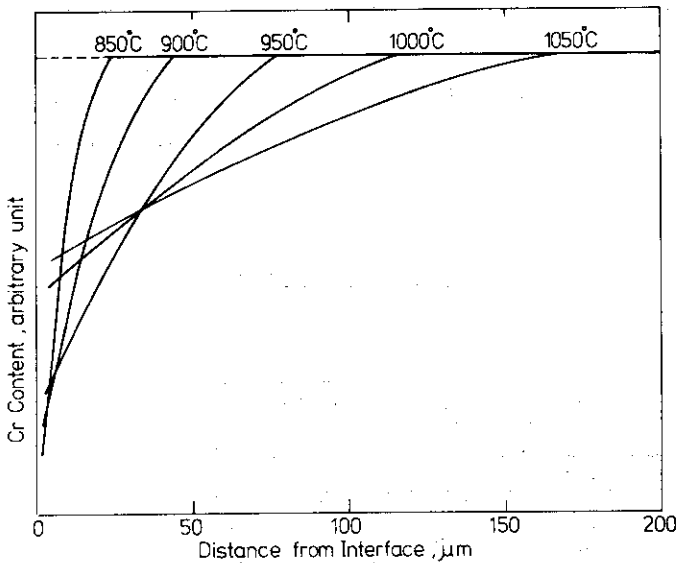


Fig.3 Formation of Cr depleted zone on Heat-0 exposed for 1000 hr.

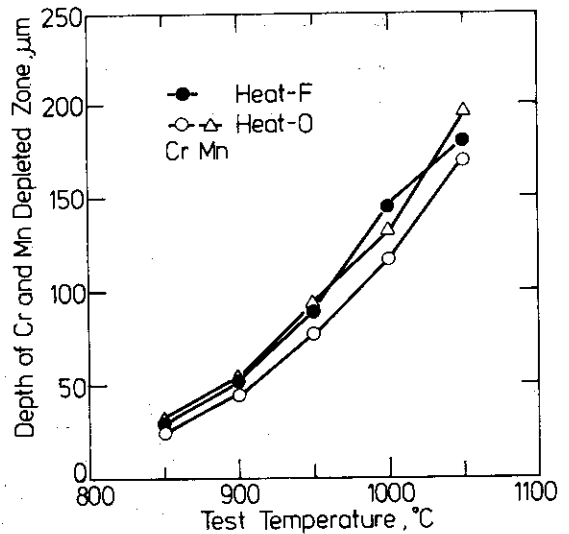


Fig.4 Depth of Cr and Mn depleted zone as a function of test temperature.

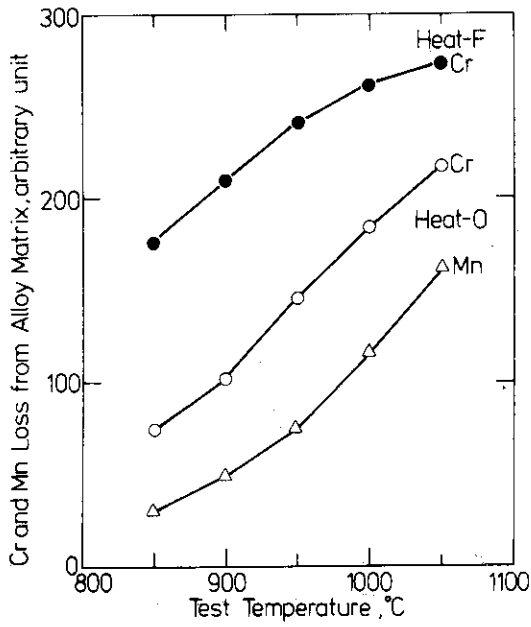


Fig. 5 Amount of Cr and Mn loss from alloy matrix as a function of test temperature.

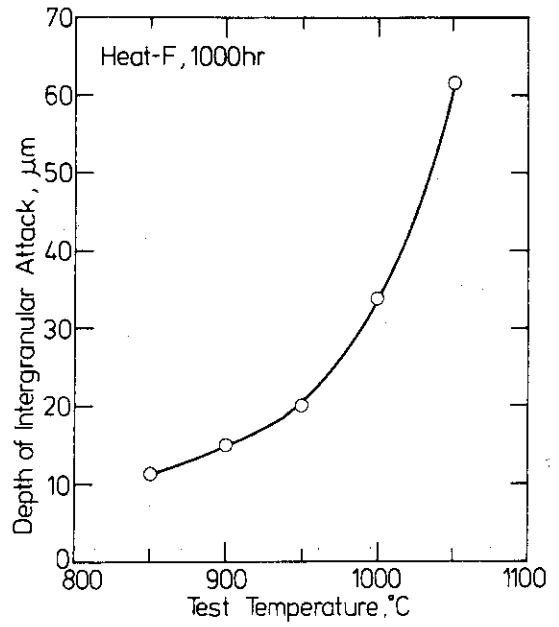


Fig. 6 Depth of intergranular attack of Heat-F as a function of test temperature.

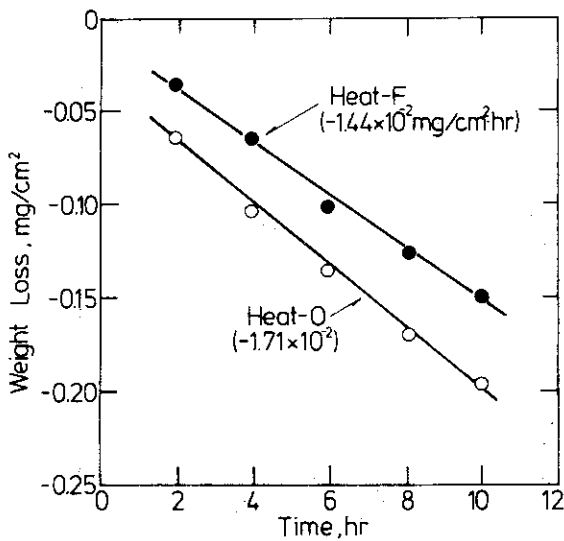


Fig. 7 Weight loss curves of Heat-0 and Heat-F in vacuum.

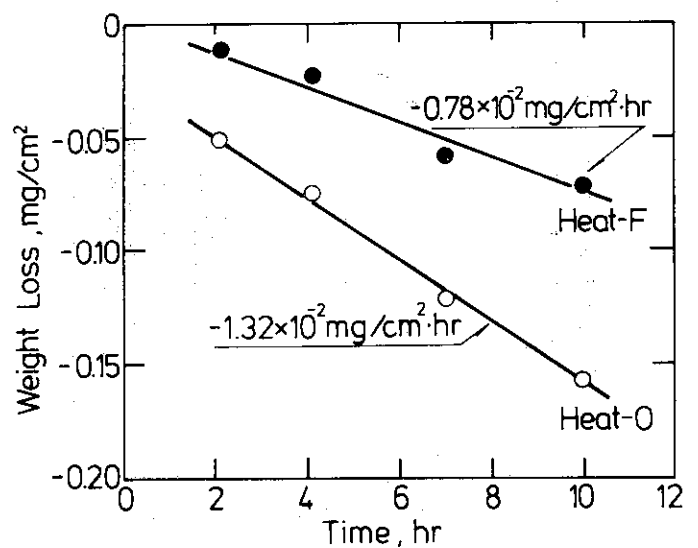


Fig. 8 Effect of oxide film on evaporation of Heat-0 and Heat-F in vacuum.

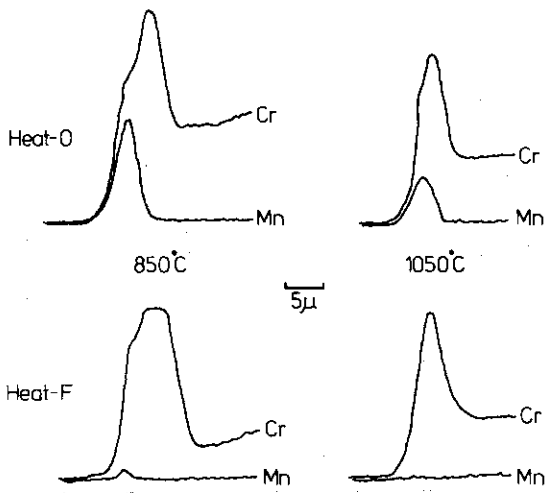


Fig.9 Concentration profiles of Cr and Mn through oxide film on Heat-0 and Heat-F exposed 1000 hr.

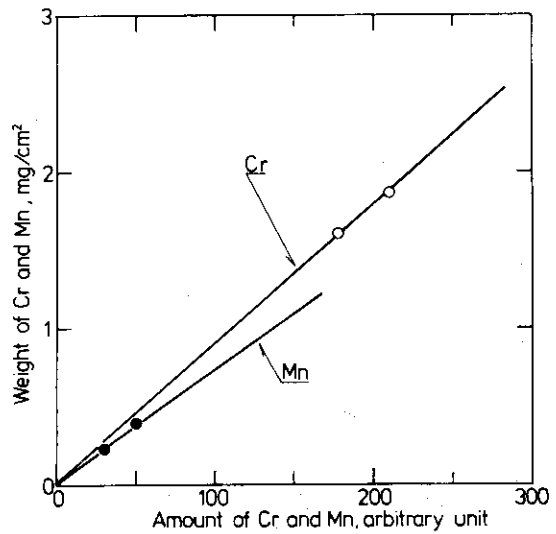


Fig.10 Relationship between weight of Cr and Mn ( $\text{mg}/\text{cm}^2$ ) and amount of Cr and Mn (arbitrary unit).

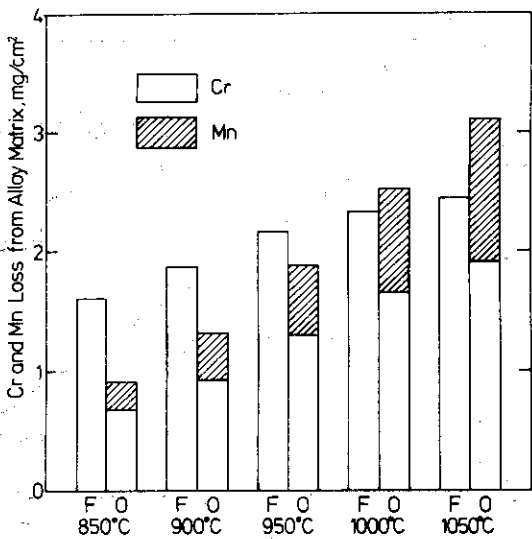


Fig.11 Comparison of weight of Cr and Mn lost from alloy matrix of Heat-0 and Heat-F.

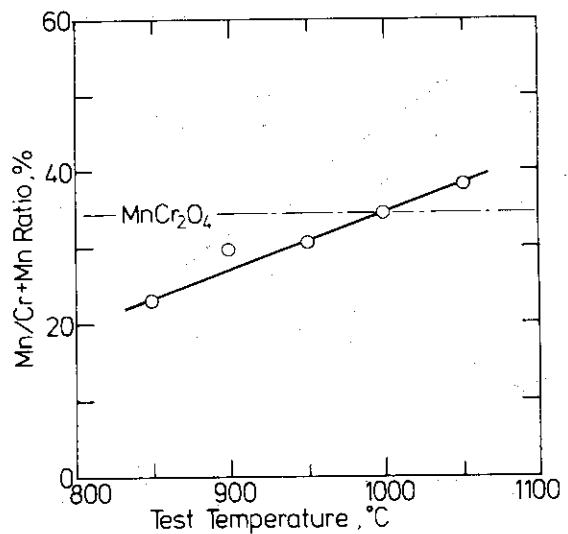


Fig.12 Effect of test temperature on Mn/Cr+Mn ratio of Cr and Mn consumption weight from Heat-0 matrix.

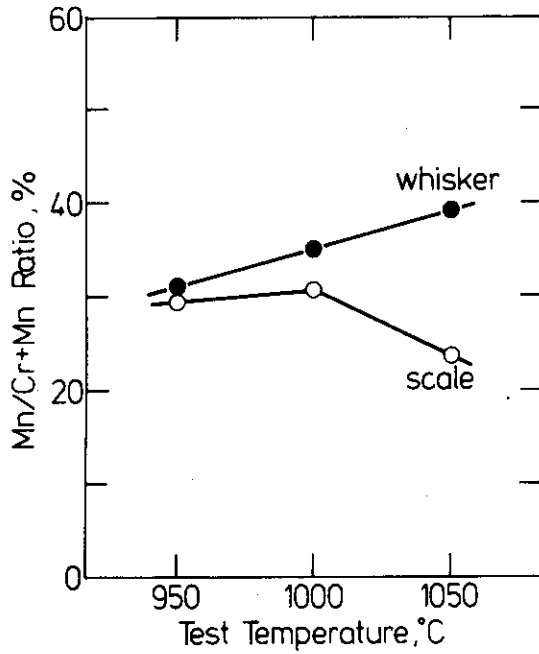


Fig. 13 Effect of test temperature on Mn/Cr+Mn ratio in whisker and oxide film on Heat-0 measured by neutron activation analysis.

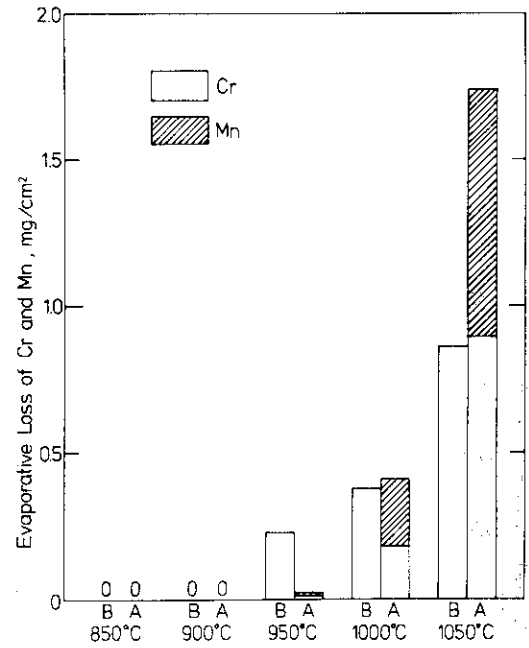


Fig. 14 Evaporation loss of Cr and Mn from Heat-0 and Heat-F at various temperatures.

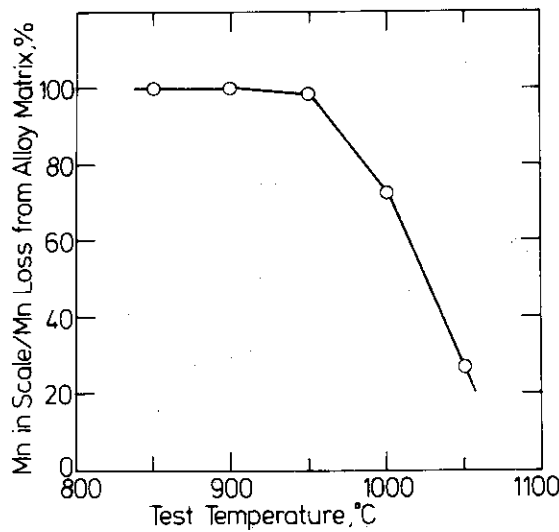


Fig. 15 Formation of Mn oxide plotted against test temperature.



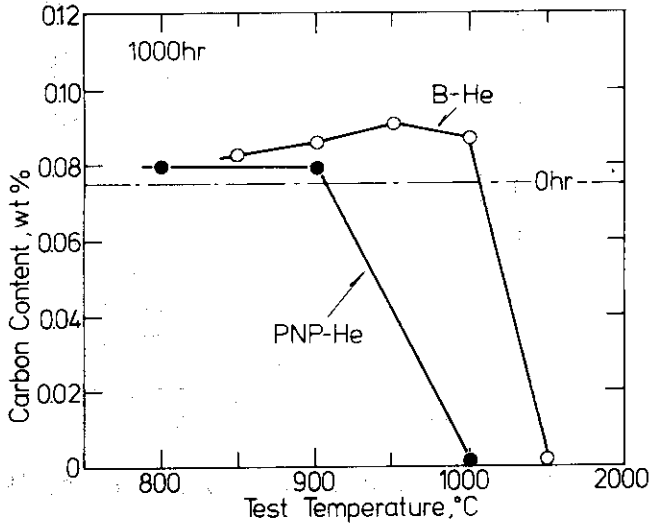


Fig.16 Carbon content change on Heat-0 plotted against test temperature.

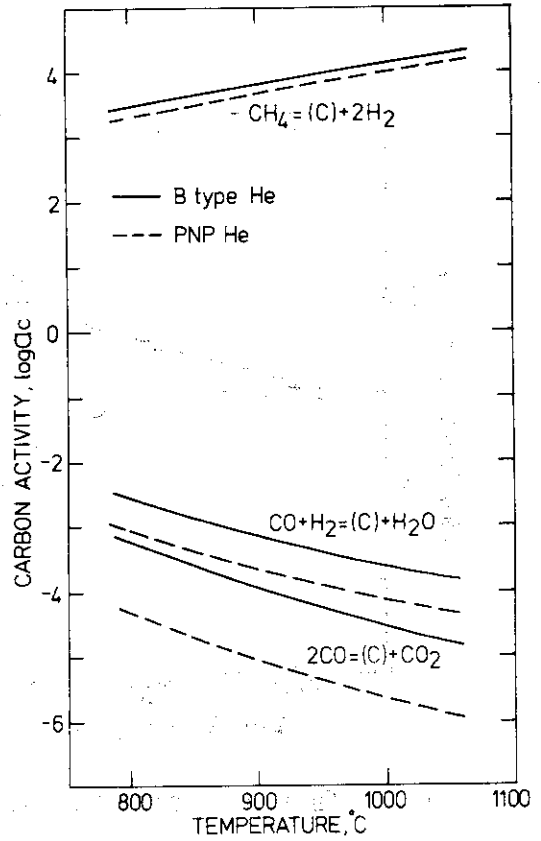


Fig.17 Calculated carbon activities for various temperatures based on the reactions:  $CH_4 = (C) + 2H_2$ ,  $CO + H_2 = (C) + H_2O$ , and  $2CO = (C) + CO_2$ .

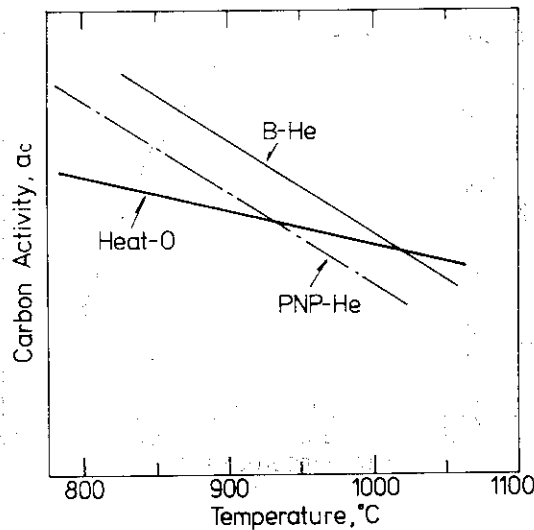
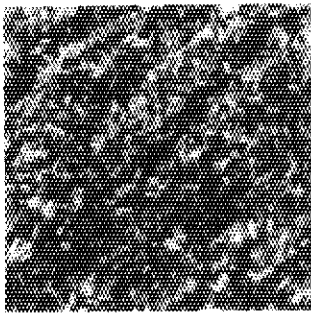
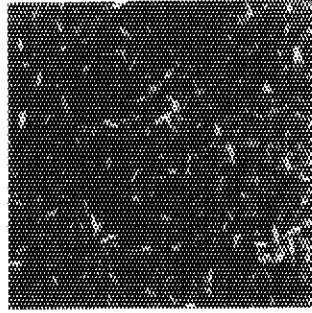


Fig.18 Schematic showing interaction of carbon activities in Heat-0 and helium environments.

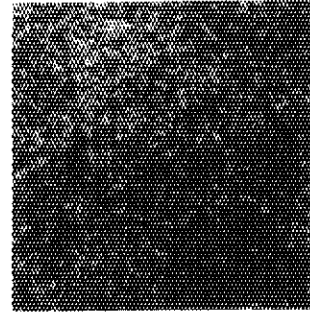
Heat-O, 1000hr



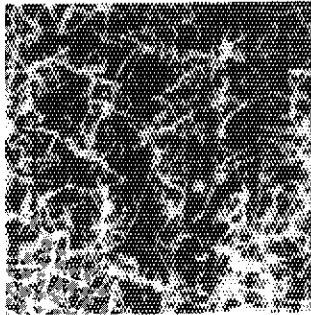
850°C



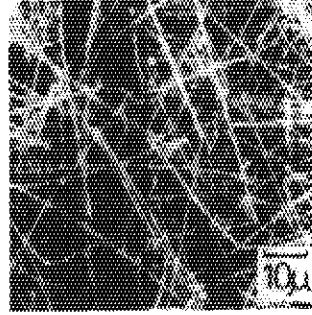
900°C



950°C



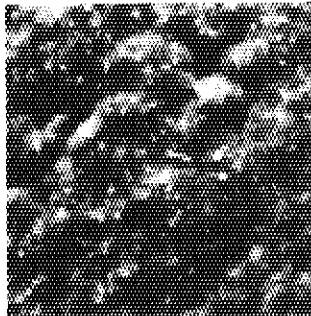
1000°C



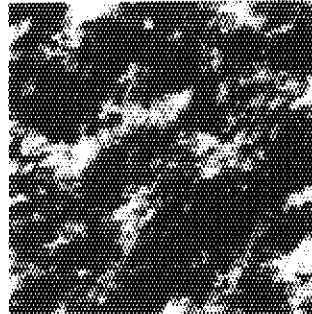
1050°C

Photo. 1 Surface topographies of Heat-O exposed for 1000 hr.

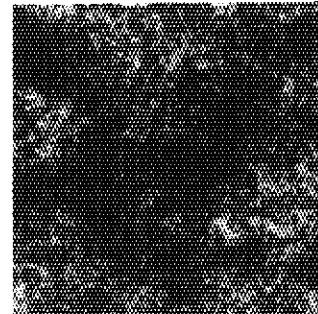
Heat-F, 1000hr



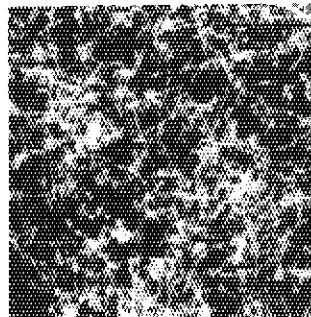
850°C



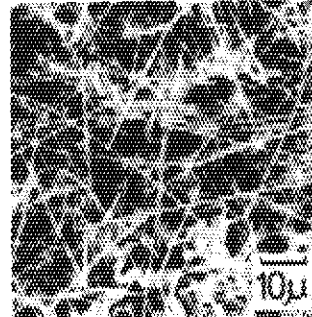
900°C



950°C



1000°C



1050°C

Photo. 2 Surface topographies of Heat-F exposed for 1000 hr.

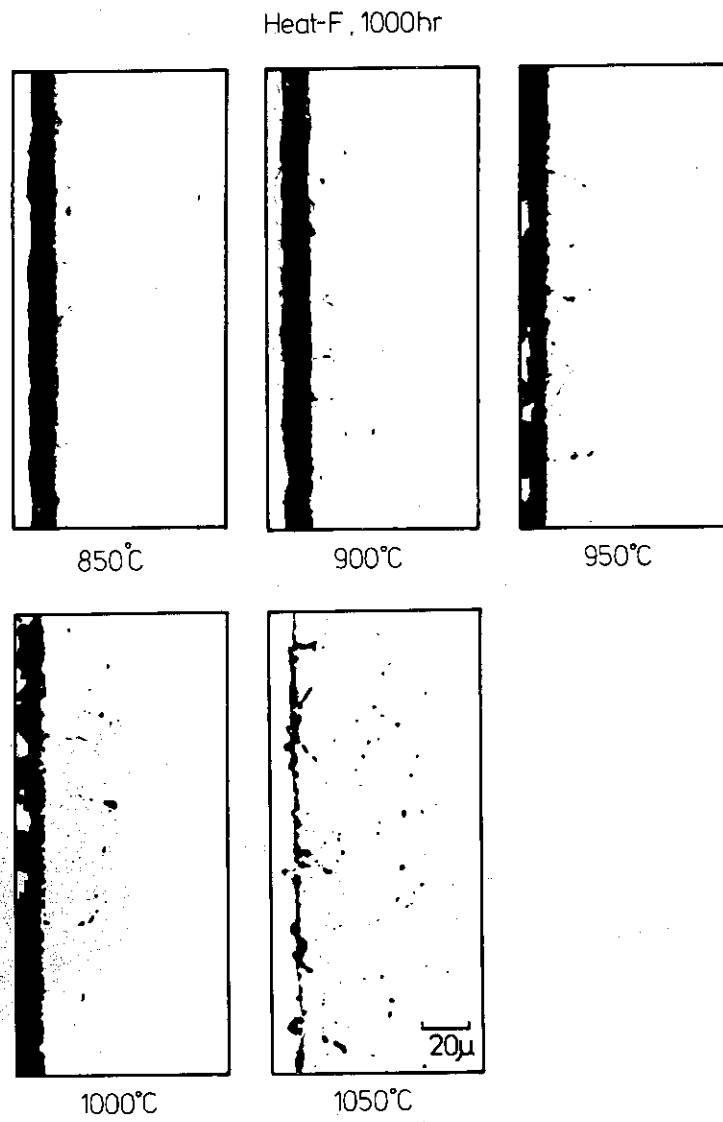


Photo. 3 Cross-sectional views of Heat-F after exposure for 1000 hr.

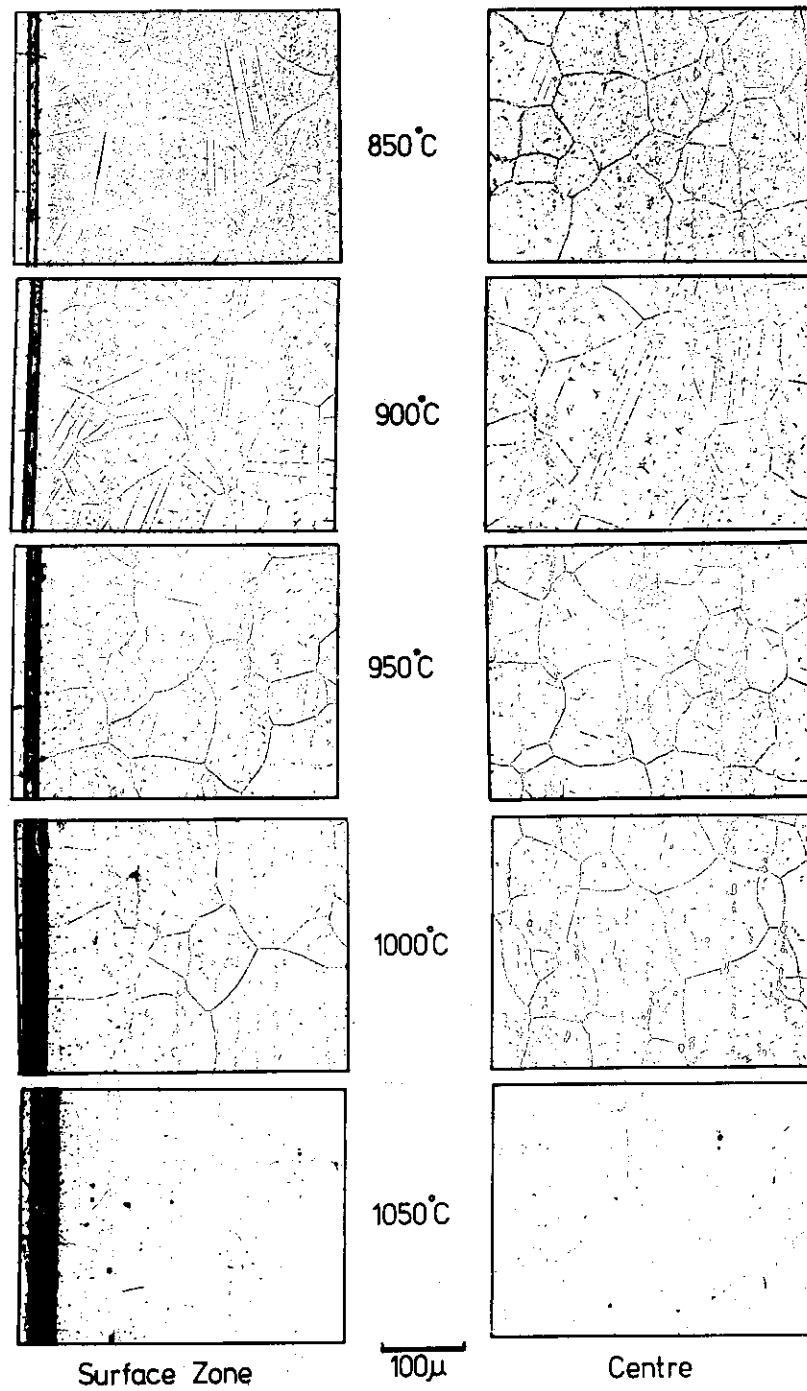


Photo. 4 Microstructures of Heat-0 exposed to JAERI type B helium for 1000 hr.

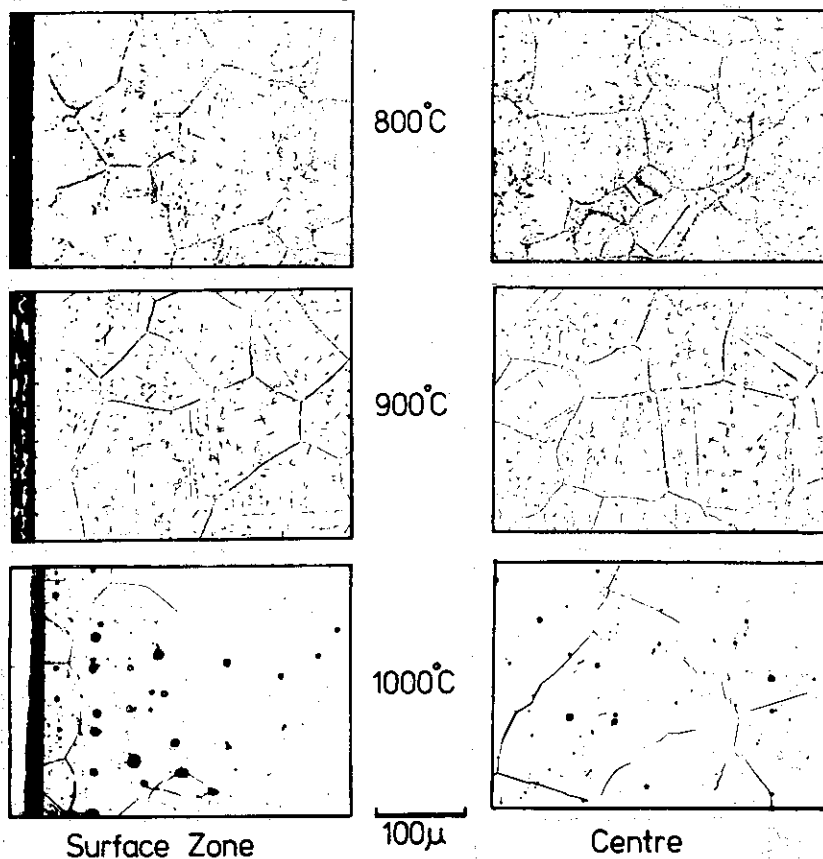


Photo. 5 Microstructures of Heat-0 exposed to PNP helium for 1000 hr.