

J A E R I - M

83-108

高温ガス炉中間熱交換器用新開発超耐熱合金のヘリウム中熱サイクル下の腐食挙動

1983年7月

新藤雅美・鈴木富男・近藤達男

日本原子力研究所  
Japan Atomic Energy Research Institute

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。  
入手の問合せは、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 横高野高速印刷

高温ガス炉中間熱交換器用新開発超耐熱合金の  
ヘリウム中熱サイクル下の腐食挙動

日本原子力研究所東海研究所燃料工学部  
新藤雅美・鈴木富男・近藤達男

(1983年6月20日受理)

高温ガス炉の中間熱交換器用の新しい超耐熱合金である 113MA 合金と KSN 合金は、原子力製鉄技術研究組合 (ERANS) によって開発され、そして選ばれた合金である。

この二つの合金を高温ガス炉冷却材近似のヘリウム中で室温と 900°C, 室温と 1000°C の間の熱サイクル下の腐食試験を行い、腐食挙動を評価した。得られた結果は：

- (1) KSN 合金の酸化量は 113MA 合金より少ない。
- (2) 1000°C における、Cr 欠乏層深さの進行速度から求めた放物線速度定数は 113MA が  $5.66 \mu\text{m}^2/\text{hr}$  で、KSN が  $3.64 \mu\text{m}^2/\text{hr}$  であった。
- (3) 酸化膜の密着性は 900°C では KSN が、1000°C では 113MA がすぐれていた。
- (4) 両合金とも結晶粒界酸化が観察され、KSN の粒界酸化物は Al と Ti および Cr, 113MA は Ti の酸化物である。
- (5) 両合金ともはく離酸化物中への Co の移行は無視できるほど少ない。
- (6) KSN は 900°C と 1000°C ともに浸炭傾向を示したが、113MA は 900°C では浸炭、1000°C では脱炭傾向を示した。この挙動は 113MA 中の炭素活量が高いことに起因している。

Corrosion behavior of new superalloys developed for intermediate heat exchanger during exposure in simulated VHTR environment under thermal cycling

Masami SHINDO, Tomio SUZUKI and Tatsuo KONDO

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

(Received June 20, 1983)

Evaluation of corrosion resistance of new developmental alloys was attempted through cycling tests. Two materials, i.e. KSN and 113MA examined were developed and selected for application to the intermediate heat exchanger tubes by the ERANS\* program.

Corrosion tests were carried out with simulated VHTR helium environment under thermal cycling between R.T. and 900°C and 1000°C up to 3000 hr.

The results obtained are summarized as follows:

- (1) The oxidation rate of KSN alloy showed lower values than 113MA alloy at 900°C and 1000°C.
- (2) The parabolic rate constant of these two alloys at 1000°C were  $5.66\mu\text{m}^2/\text{hr}$  (113MA) and  $3.64\mu\text{m}^2/\text{hr}$  (KSN), respectively.
- (3) Better oxide film adherence was noted in KSN at 900°C, while 113MA looked better at 1000°C.
- (4) The tendency of intergranular oxidation were observed in both alloys. It was considered to be due to the selective oxidation of Al, Ti and Cr in KSN and Ti in case of 113MA.
- (5) The release of Co through oxide spallation was negligible in both alloys.
- (6) KSN showed carburization at 900°C and 1000°C, while 113MA showed carburization and decarburization at lower and higher temperature, respectively. This was interpreted as due to the higher carbon activity in the latter material.

\*ERANS : Engineering Research Association of Nuclear Steelmaking

Keywords : KSN Alloy, 113MA Alloy, VHTR, Helium, Corrosion Oxidation, Carburization, Decarburization, Inetrgranular Oxidation, Neutron Activation Analysis, Thermal Cycle, Very High Temperature, Intermediate Heat Exchanger

## 目 次

1. 緒言.....	1
2. 実験方法.....	1
2.1 供試材料.....	1
2.2 試験雰囲気.....	1
2.3 試験装置と加熱条件.....	1
2.4 実験手順.....	2
2.5 腐食挙動の評価方法.....	2
3. 実験結果.....	2
3.1 酸化挙動.....	2
3.1.1 酸化膜の表面状態.....	2
3.1.2 重量変化.....	3
3.1.3 Cr欠乏層深さ.....	3
3.1.4 局部侵食.....	4
3.1.5 酸化膜の構成と層構造.....	4
3.1.6 はく離酸化物の放射化分析.....	4
3.2 脱浸炭挙動.....	5
4. 考察.....	5
4.1 酸化挙動.....	5
4.2 浸炭挙動.....	7
5. まとめ.....	7
謝辞.....	8
参考文献.....	8

## CONTENTS

1. INTRODUCTION .....	1
2. EXPERIMENTAL METHODS .....	1
2.1 Materials .....	1
2.2 Test Environment .....	1
2.3 Apparatus and Test Conditions .....	1
2.4 Test Procedure .....	2
2.5 Evaluation Methods of Corrosion Behavior .....	2
3. EXPERIMENTAL RESULTS .....	2
3.1 Oxidation Behavior .....	2
3.1.1 Surface Condition of Oxide Film .....	2
3.1.2 Weight Gain .....	3
3.1.3 Depth of Cr Depleted Zone .....	3
3.1.4 Intergranular Attack .....	4
3.1.5 Structure and Composition of Oxide Film .....	4
3.1.6 Neutron Activation Analysis of Spalled Oxide .....	4
3.2 Carburization Behavior .....	5
4. DISCUSSION .....	5
4.1 Oxidation Behavior .....	5
4.2 Carburization Behavior .....	7
5. SUMMARY .....	7
ACKNOWLEDGMENT .....	8
REFERENCES .....	8

## 1. 緒 言

通商産業省工業技術院の「高温還元ガス利用による直接製鉄技術」に関する第1期の研究開発の中で中間熱交換器伝熱管用の耐熱合金の開発が行われ、最終的にNi-Cr-W系合金の113MAとKSN合金が選ばれた。<sup>(1)(2)</sup>

これら2合金のヘリウム中の恒温下における腐食特性はこれまでに十分調べられている。<sup>(2)</sup>

一般に酸化膜の密着性の評価を長期的な耐久性の観点で検討するに当たっては恒温試験の他に熱サイクル下の試験が有効である。

実際に中間熱交換器伝熱管として長期間にわたって使用する場合を想定しても、原子炉の起動停止などに伴う熱サイクルを受けると考えられるために実用上も必要な知見である。

本報は113MA合金とKSN合金の900°Cと1000°Cにおける熱サイクル酸化下の挙動を3,000 hrまで調べた結果である。

## 2. 実 験 方 法

### 2.1 供試材料

供試材料の化学組成をTable 1に示す。両合金ともNi-Cr-W系合金であるが、両合金を比較すると113MAのほうがCr含有量が多く、KSNはW含有量が多いのが特徴である。また一般に耐熱合金に含有すると考えられるTi, Alなどが僅かながら含まれている点も注目される。

### 2.2 試験雰囲気

試験に用いた雰囲気は、一連の試験で共通に使用されている、高温ガス炉冷却材を近似する目的で不純物を添加した不純ヘリウム（通称原研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。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。

### 2.3 試験装置と加熱条件

熱サイクル酸化試験に用いた試験装置の外観をPhoto.1に示す。電気炉は常時試験温度に保ち、手動で電気炉を上下に移動させることによって試験片に試験温度と室温間の熱サイクルを与えることができる。試験片は外径10mmφ，長さ250mmの石英管に一つづつ入れ、ヘリウム導入管につるす。なおヘリウムの導入管は試験片の近傍までできている。一つのテストセクション当たり試験片を入れる石英管は4本入れるようになっており、はく離した酸化膜はおののその石英管内に集められる。

試験温度は900°Cと1000°Cで3000 hrまで試験を行った。試験温度1000°Cの場合の

## 1. 緒 言

通商産業省工業技術院の「高温還元ガス利用による直接製鉄技術」に関する第1期の研究開発の中で中間熱交換器伝熱管用の耐熱合金の開発が行われ、最終的にNi-Cr-W系合金の113MAとKSN合金が選ばれた。<sup>(1)(2)</sup>

これら2合金のヘリウム中の恒温下における腐食特性はこれまでに十分調べられている。<sup>(2)</sup>

一般に酸化膜の密着性の評価を長期的な耐久性の観点で検討するに当たっては恒温試験の他に熱サイクル下の試験が有効である。

実際に中間熱交換器伝熱管として長期間にわたって使用する場合を想定しても、原子炉の起動停止などに伴う熱サイクルを受けると考えられるために実用上も必要な知見である。

本報は113MA合金とKSN合金の900°Cと1000°Cにおける熱サイクル酸化下の挙動を3,000hrまで調べた結果である。

## 2. 実 験 方 法

### 2.1 供試材料

供試材料の化学組成をTable 1に示す。両合金ともNi-Cr-W系合金であるが、両合金を比較すると113MAのはうがCr含有量が多く、KSNはW含有量が多いのが特徴である。また一般に耐熱合金に含有すると考えられるTi, Alなどが僅かながら含まれている点も注目される。

### 2.2 試験雰囲気

試験に用いた雰囲気は、一連の試験で共通に使用されている、高温ガス炉冷却材を近似する目的で不純物を添加した不純ヘリウム（通称原研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。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。

### 2.3 試験装置と加熱条件

熱サイクル酸化試験に用いた試験装置の外観をPhoto.1に示す。電気炉は常時試験温度に保ち、手動で電気炉を上下に移動させることによって試験片に試験温度と室温間の熱サイクルを与えることができる。試験片は外径10mmφ，長さ250mmの石英管に一つづつ入れ、ヘリウム導入管につるす。なおヘリウムの導入管は試験片の近傍までしている。一つのテストセクション当たり試験片を入れる石英管は4本入れるようになっており、はく離した酸化膜はおののその石英管内に集められる。

試験温度は900°Cと1000°Cで3000hrまで試験を行った。試験温度1000°Cの場合の

1サイクルの昇降温度曲線をFig.1に示す。この図で示した昇降温速度は、実際の炉の起動、停止などのそれと比較すると、合金にとってはかなり苛酷な条件であり、熱サイクルに関しては明らかに加速試験になる。熱サイクル条件は試験温度で1サイクル当たり100 hr の加熱を行った。したがって合計3,000 hr の加熱の場合は100 hr × 30サイクルとなる。

## 2.4 実験手順

試験片は $5 \times 10 \times 2\text{ mm}$ 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番エメリー紙で湿式研磨後、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。

試験片を石英反応炉に装入して、 $10^{-3}\text{ torr}$  程度まで真空排気後に試験雰囲気を導入した。加熱に先だって反応炉の出入口の水分濃度が同一値になるまで試験雰囲気でバージングを行った。ヘリウム流量は“down stream effect”が生じないように反応表面積1 cm<sup>2</sup>当たり150 cc/min を供給した。

## 2.5 腐食挙動の評価方法

腐食挙動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欠乏層深さの測定<sup>(3)</sup>、酸化膜のX線回折、炭素分析、はく離酸化物の放射化分析等を行い評価した。

次に炭素分析と放射化分析について詳細を述べる。腐食試験後の炭素分析は試験片表面をワイヤーブラシで研磨(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。

はく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用いた。照射条件は粉末状のはく離酸化物を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。CrとMnおよびCoの分析にはそれぞれ<sup>50</sup>Cr(n, γ)<sup>51</sup>Cr、<sup>55</sup>Mn(n, γ)<sup>56</sup>Mn、<sup>59</sup>Co(n, γ)<sup>60</sup>Coの核反応により生成される<sup>51</sup>Cr、<sup>56</sup>Mn、<sup>60</sup>Coのγ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ー(ORTEC社製4096ch)を用いて測定し、核種の同定および定量を行った。

## 3. 実験結果

### 3.1 酸化挙動

#### 3.1.1 酸化膜の表面状態

Photo.2に両合金の900°C、1000°Cにおける1000 hr、3000 hr 酸化後の試料表面のマクロ観察結果を示す。KSNの900°Cを除く全ての試料で酸化膜のはく離が観察された。

Photo.3はKSNの酸化膜表面の走査電顕観察結果である。900°Cと1000°Cとともに母材の結

1サイクルの昇降温度曲線をFig.1に示す。この図で示した昇降温速度は、実際の炉の起動、停止などのそれと比較すると、合金にとってはかなり苛酷な条件であり、熱サイクルに関しては明らかに加速試験になる。熱サイクル条件は試験温度で1サイクル当たり100 hr の加熱を行った。したがって合計3,000 hr の加熱の場合は100 hr × 30サイクルとなる。

## 2.4 実験手順

試験片は $5 \times 10 \times 2\text{ mm}$ 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番エメリー紙で湿式研磨後、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。

試験片を石英反応炉に装入して、 $10^{-3}\text{ torr}$  程度まで真空排気後に試験雰囲気を導入した。加熱に先だって反応炉の出入口の水分濃度が同一値になるまで試験雰囲気でバージングを行った。ヘリウム流量は“down stream effect”が生じないように反応表面積1 cm<sup>2</sup>当たり150 cc/min を供給した。

## 2.5 腐食挙動の評価方法

腐食挙動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欠乏層深さの測定<sup>(3)</sup>、酸化膜のX線回折、炭素分析、はく離酸化物の放射化分析等を行い評価した。

次に炭素分析と放射化分析について詳細を述べる。腐食試験後の炭素分析は試験片表面をワイヤーブラジで研磨(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。

はく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用いた。照射条件は粉末状のはく離酸化物を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。CrとMnおよびCoの分析にはそれぞれ<sup>50</sup>Cr(n, γ)<sup>51</sup>Cr、<sup>55</sup>Mn(n, γ)<sup>56</sup>Mn、<sup>59</sup>Co(n, γ)<sup>60</sup>Coの核反応により生成される<sup>51</sup>Cr、<sup>56</sup>Mn、<sup>60</sup>Coのγ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ー(ORTEC社製4096ch)を用いて測定し、核種の同定および定量を行った。

## 3. 実験結果

### 3.1 酸化挙動

#### 3.1.1 酸化膜の表面状態

Photo.2に両合金の900°C、1000°Cにおける1000 hr、3000 hr酸化後の試料表面のマクロ観察結果を示す。KSNの900°Cを除く全ての試料で酸化膜のはく離が観察された。

Photo.3はKSNの酸化膜表面の走査電顕観察結果である。900°Cと1000°Cとともに母材の結

晶粒界が優先的に酸化を受けていることがわかる。1000°Cでのはく離は粒界部で生じ、はく離部にボイドが見られた。

Photo.4は113MAの酸化膜表面の走査電顕観察結果である。900°Cと1000°Cともにはく離部にボイドが観察されている。

一般に合金と酸化膜の界面にボイドが存在すると、合金と酸化膜の界面の接合面積を減少させ、また冷却過程で発生した熱応力がその部分に集中して、酸化膜に割れを発生させるため、比較的小な応力でも酸化膜がはく離する原因となると言われている。

### 3.1.2 重量変化

Fig.2に遊離酸化物（はく離酸化物）の量と超音波洗浄後の試験片の重量の時間変化曲線を示す。900°Cでのはく離量は113MAの方が多く、1000°CではKSNの方が多い。この結果から1000°Cを例にとって、ハステロイXRと比較すると、KSNの2000 hr後のはく離量が1.2 mg/cm<sup>2</sup>、113MAでは0.6 mg/cm<sup>2</sup>、いっぽうハステロイXRでは5,000 hrで0.5 mg/cm<sup>(5)</sup><sup>2</sup>であった。このことから、これら2合金の酸化膜の密着性はハステロイXRより劣ると言うことができる。

Fig.2の下図は1000°Cにおける試験片だけの重量変化量であるが、この図に上図のはく離量を加えたものがFig.3である。Fig.3ははく離酸化物量を加えた酸化による重量増加量の時間変化曲線である。なお1000°C、3000 hrのはく離酸化物の回収は操作ミスにより一部しか回収できなかつたのでデータには加えていない。Fig.3から、重量変化量から評価した酸化速度は900°Cと1000°Cともに113MAの方がKSNよりも速いことがわかる。

### 3.1.3 Cr欠乏層深さ

今回の実験雰囲気のような低酸化ポテンシャルで、しかも1000°Cのような高温の場合、Crの蒸発が生じている可能性があり、重量変化曲線だけでは正しい耐酸化性の評価はできない。そこでCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の酸化膜形成とともに合金素地側のCrの欠乏状態を調べ耐酸化性の目安とした。

Fig.4は両合金の900°Cと1000°CにおけるCr欠乏層深さの時間変化曲線である。

Fig.5はFig.4の縦軸のCr欠乏層深さを自乗でプロットした図である。Cr欠乏層深さの自乗と時間の間には直線関係が成立している。

すなわち、

$$x^2 = k_p t + c \quad \dots \quad ①$$

の放物線速度則に従ってCr欠乏層は深くなる。ここでxはCr欠乏層深さ(μm)、k<sub>p</sub>は速度定数(μm<sup>2</sup>/hr)、tは時間(hr)、cは常数(μm<sup>2</sup>/hr)である。

Cr欠乏層深さの進行速度はKSNの900°Cと1000°Cでは、各々0.53 μm<sup>2</sup>/hrと3.64 μm<sup>2</sup>/hrであり、113MAの900°Cと1000°Cでは、各々0.84 μm<sup>2</sup>/hrと5.66 μm<sup>2</sup>/hrであった。900°C、1000°CとともにFig. の重量変化量同様、113MAのCr欠乏層深さの進行速度はKSNよりも速い。

同一条件下におけるハステロイXRのCr欠乏層深さの進行速度は900°Cで1.22 μm<sup>2</sup>/hr、1000°Cでは7.91 μm<sup>2</sup>/hrと両合金よりも速い点が注目される。これはCrの反応量だけでなく、Cr含有量の絶対値や合金素地中のCrの拡散速度なども関係しよう。

<sup>(3)</sup>

Fig.6は両合金のCr欠乏量(Cr欠乏量の面積)の時間変化曲線である。傾向はFig.5の結果と同様であった。

KSNと113MAのCr欠乏層深さの進行速度は900°C, 1000°CとともにハスティロイXRより遅かったが、Fig.6で示したようなCr欠乏量で比較するとハスティロイXRより多くなる。また、重量増加量でも両合金はハスティロイXRより多い。このことはKSN, 113MAともに酸化膜と合金の界面におけるCr濃度がハスティロイXRより低くなるためである。すなわち、合金中のCrの拡散速度がハスティロイX系合金に比較してこれらの合金では遅いことを示唆している。

### 3.1.4 局部侵食

局部侵食の状況を光学顕微鏡とXMAで観察した。

Photo.5はKSNの局部侵食状況である。900°Cでは3,000hr, 1,000°Cでは1,000hrと3,000hr酸化材に粒界侵食が観察された。

Photo.6は113MAの局部侵食状況である。900°C, 1000°Cとともに1,000hr, 3,000hr酸化材で粒界侵食が観察された。

これら両合金に形成された粒界酸化物の同定をXMAを用いて行った。

Photo.7はKSNの900°C, 3,000hr酸化材の粒界酸化物のXMAによる解析結果である。粒界侵食された部分の表面被膜が盛り上がっている結果はPhoto.3の表面からの観察結果と一致している。粒界酸化物としては表面近傍がCr, さらに深い部分でTi, Alであることが確認された。

Photo.8は113MAの900°C, 3,000hr酸化材の粒界酸化物のXMAによる解析結果である。粒界酸化物としてTiのみが検出された。

### 3.1.5 酸化膜の構成と層構造

酸化膜の解析方法として断面からのXMA解析と表面からのX線回折法を用いた。

Photo.9はKSNと113MAの1000°C, 3,000hr酸化後に形成された酸化膜断面をXMAで線分析した結果である。両合金ともに酸化膜はCrとTiの酸化物で構成されている。

Table 3は900°C, 1,000°Cで1,000hr酸化後の酸化膜表面からのX線回折結果である。X線回折の結果からはTiの酸化物は検出されず、全ての条件でCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>だけが検出された。Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の結晶構造は六方晶であるから(104)と(116)からCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の格子定数を求めた。KSNでは900°Cが4.949Å, 1,000°Cが4.992Åであり、113MAでは900°Cが4.968Å, 1,000°Cが5.023Åであった。両合金の格子定数は温度が高いほど大きく、また、113MAの格子定数は900°C, 1000°CともにKSNのそれより大きい。

### 3.1.6 はく離酸化物の放射化分析

1,000°Cで3,000hr酸化後に回収したはく離酸化物中のCrとMnおよびCoの分析を行った。

KSNでははく離酸化物中にCrが57.96%, Mnが0.04%であり、113MAではCrが58.53%, Mnが0.08%であった。CrはCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnはMnOとすると両合金の酸化物中のCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とMnOの占める割合はKSNが83.30%, 113MAが85.64%とほぼ同じであった。なお、残りの大部分は両合金ともXMAの結果から、Tiの酸化物であると判断される。Tiは<sup>50</sup>Ti

$(n, \gamma)^{51}\text{Ti}$  反応によって放射性核種の  $^{51}\text{Ti}$  を生成するが半減期が 5.8 分と非常に短かいので放射化分析法には不適当な元素である。

$\gamma$  線のエネルギーが大きく、半減期（5.2 年）も長い上、放射化したときの影響の大きい Co に関しては、両合金とも検出限界以下の濃度で検出されなかった。原子炉中性子照射による Co の分析感度は、ある照射条件では  $20 \times 10^{-9}\text{ g}$ <sup>(7)</sup> である。今回の照射条件は照射量が多いので、感度としては  $20 \times 10^{-9}\text{ g}$  より良いはずであるが、ここでは  $20 \times 10^{-9}\text{ g}$  を採用し、はく離酸化物の採取量を考慮すると、はく離酸化物中の Co 濃度は最大 0.007% ( $8.4 \times 10^{-5}\text{ mg/cm}^2$ ) となり、実質的に酸化膜中への Co の混入の問題はない。しかし酸化膜のはく離が多量に生じると、その主成分である Cr は  $^{50}\text{Cr}$  ( $n, \gamma$ )  $^{51}\text{Cr}$  の反応で比較的半減期（27.8 日）が長い  $^{51}\text{Cr}$  を生成するため、原則として、酸化膜のはく離は少なければ少ないと望ましい。

### 3.2 脱浸炭挙動

一定時間酸化後、試料全体の炭素分析を行い脱浸炭挙動を調べた。

Table 4 は 900°C, 1,000°C で 240 hr, 1,000 hr, 3,000 hr 酸化後の試料の炭素分析結果である。この表の炭素増加量 (mass of carbon increase, mg/cm<sup>2</sup>) は以下の式より求めた。

$$\text{炭素増加量} = \Delta c \times W_0 / A_0 \quad \dots \dots \dots \quad (8)$$

ここで、 $\Delta c$  は酸化前後の炭素含有量 (wt%) の差の 1/100,  $W_0$  は酸化前の試験片の重量 (mg),  $A_0$  は試験片の表面積 (cm<sup>2</sup>) である。

Fig. 7 は Table 4 の炭素増加量を時間の関数としてプロットしたものである。900°C では両合金とも浸炭傾向を示し、時間の増加とともに合金中の炭素量は増加する。1,000°C では KSN は脱炭傾向を示し、1,000 hr で合金中の炭素量はほぼ零になる。いっぽう、113MA は浸炭傾向を示すものの 240 hr 以降 3,000 hr まではほぼ同じ値であった。

## 4. 考 察

### 4.1 酸化挙動

最初に、熱サイクル酸化試験の必要性について述べる。恒温酸化試験と今回の熱サイクル酸化試験のガス組成が異なるため定量的な比較はできない。しかし、1,000°C における二つの条件で異なる点は、恒温酸化試験の場合、両合金とも 3,000 hr まで試験片の重量は時間とともに増加するが、熱サイクル酸化試験の場合は KSN が 1,000 hr から、113MA が 2,000 hr から試験片の重量は減少傾向を示すことである。恒温酸化試験において 3,000 hr まで試験片の重量が増加しているからと言って酸化膜のはく離が生じていないことにはならないが、少なくとも熱サイクル酸化試験の方が恒温酸化試験に比較して酸化膜がはく離し易い条件であると言ふことは出来る。防護性酸化膜がはく離すると①はく離酸化物による原子炉一次冷却系の汚染、②耐酸化性の低下、③炭素、トリチウム

(n,  $\gamma$ )<sup>51</sup>Ti 反応によって放射性核種の<sup>51</sup>Ti を生成するが半減期が 5.8 分と非常に短かいので放射化分析法には不適当な元素である。

$\gamma$ 線のエネルギーが大きく、半減期（5.2年）も長い上、放射化したときの影響の大きいCoに関しては、両合金とも検出限界以下の濃度で検出されなかった。原子炉中性子照射によるCoの分析感度は、ある照射条件では  $20 \times 10^{-9}$  g<sup>(7)</sup>である。今回の照射条件は照射量が多いので、感度としては  $20 \times 10^{-9}$  g より良いはずであるが、ここでは  $20 \times 10^{-9}$  g を採用し、はく離酸化物の採取量を考慮すると、はく離酸化物中のCo濃度は最大 0.007% ( $8.4 \times 10^{-5}$  mg/cm<sup>2</sup>) となり、実質的に酸化膜中へのCoの混入の問題はない。しかし酸化膜のはく離が多量に生じると、その主成分であるCrは<sup>50</sup>Cr(n,  $\gamma$ )<sup>51</sup>Crの反応で比較的半減期（27.8日）が長い<sup>51</sup>Crを生成するため、原則として、酸化膜のはく離は少なければ少ないと望ましい。

### 3.2 脱浸炭挙動

一定時間酸化後、試料全体の炭素分析を行い脱浸炭挙動を調べた。

Table 4は900°C, 1,000°Cで240 hr, 1,000 hr, 3,000 hr 酸化後の試料の炭素分析結果である。この表の炭素増加量 (mass of carbon increase, mg/cm<sup>2</sup>) は以下の式より求めた。

$$\text{炭素増加量} = \Delta c \times W_0 / A_0 \quad \dots \dots \dots \quad (8)$$

ここで、 $\Delta c$ は酸化前後の炭素含有量 (wt%) の差の 1/100,  $W_0$  は酸化前の試験片の重量(mg),  $A_0$  は試験片の表面積 (cm<sup>2</sup>) である。

Fig. 7はTable 4の炭素増加量を時間の関数としてプロットしたものである。900°Cでは両合金とも浸炭傾向を示し、時間の増加とともに合金中の炭素量は増加する。1,000°CではKSNは脱炭傾向を示し、1,000 hr で合金中の炭素量はほぼ零になる。いっぽう、113MAは浸炭傾向を示すものの240 hr 以降3,000 hr まではほぼ同じ値であった。

## 4. 考 察

### 4.1 酸化挙動

最初に、熱サイクル酸化試験の必要性について述べる。恒温酸化試験と今回の熱サイクル酸化試験のガス組成が異なるため定量的な比較はできない。しかし、1,000°Cにおける二つの条件で異なる点は、恒温酸化試験の場合、両合金とも3,000 hrまで試験片の重量は時間とともに増加するが、熱サイクル酸化試験の場合はKSNが1000 hrから、113MAが2000 hrから試験片の重量は減少傾向を示すことである。恒温酸化試験において3000 hrまで試験片の重量が増加しているからと言って酸化膜のはく離が生じていないことにはならないが、少なくとも熱サイクル酸化試験の方が恒温酸化試験に比較して酸化膜がはく離し易い条件であると言うことは出来る。防護性酸化膜がはく離すると①はく離酸化物による原子炉一次冷却系の汚染、②耐酸化性の低下、③炭素、トリチ

ウムなどの物質移行の増大、などの問題が生じると考えられる。

後に述べるように、今回の実験範囲内では②、③に関しての熱サイクルの効果は明確ではなかったが、耐熱合金の酸化膜の密着性を問題にする場合、熱サイクル下の酸化試験が重要であることが再認識された。

両合金の耐酸化性を比較すると酸化速度は 113 MA のほうが速く、酸化膜の密着性は 1,000°C に限って言えば KSN の方が悪かった。酸化膜の組成を見ると両合金とも  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  と  $\text{TiO}_2$  で構成されていて、両合金間に大きな差はない。両合金の母材の組成を比較すると、耐酸化性に影響を与える可能性がある元素で大きく異なるものとして Cr が注目される。そこで以下に述べることは、単に KSN (1.5% Cr) と 113 MA (2.4% Cr) と言う特定の 2 合金の比較と言うより、Cr 含有量が異なった Ni-Cr-W 系合金の酸化挙動の比較と見ることができる。

高温ガス炉冷却材近似のヘリウム中での Cr 含有量と重量増加量から見た酸化速度の関係は、磯部らの行った Ni-Cr 二元系合金、また実用合金の Cr を 1.5% 含むハステロイ S と Cr を 2.2% 含むハステロイ X の比較においても、Cr 含有量が多いほど見かけの酸化速度が速くなることが明らかになっている。今回の実験結果の Cr 含有量が多い 113 MA の酸化速度が速かったと言う結果は、過去の実験事実からもうなづける。<sup>(9)</sup>

磯部らは Cr 含有量の増加にともなって酸化速度が速くなる一因として、形成される  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  の格子定数が Cr の増加にともなって大きくなることを指摘している。またスピネル酸化物ではあるが、その格子定数が大きいほどそれを通しての陽イオンの拡散が速くなると言う報告もある。<sup>(10)</sup> したがって今回の実験結果の Cr 含有量が多い 113 MA の酸化速度が速いのは格子定数が大きい  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  を形成することにも関係があろう。また表面に形成された酸化膜の防護性を無視すれば、単にヘリウム中で酸化反応が可能な元素の含有量が多いほど酸化反応が速いともできる。<sup>(11)</sup>

次に、酸化膜の密着性に注目してみる。酸化膜の密着性は種々の要因が関与して単純には論じられない。しかし今回の実験に関しては、両合金の酸化膜の組成がほとんど同じであり、密着性に重要な役割を果たすと考えられる Si もそれに影響を与えるほど含まれていない、したがって酸化膜の密着性は被膜の形態に依存すると考えた。すなわち、Photo.3, Photo.7 を見ると、Cr 含有量が少なく、酸化速度の遅い KSN では Cr が母材の粒界を優先的に外側へ拡散して、母材の粒界上に厚い酸化膜が形成される。冷却時に発生する応力は酸化膜に圧縮応力として加わり、そのため粒界上に形成された厚い酸化膜の部分に応力集中が生じ易く、その部分がはく離する。それに対して、Cr 含有量が多く、酸化速度の速い 113 MA の長時間側で形成される被膜は厚いが比較的均一であるため応力集中が起こりにくい。ただし 113 MA でも 1,000°C の短時間側や 900°C では、1,000°C の KSN の長時間側と同じような被膜の形態をしており、酸化膜ははく離し易い。

酸化速度が異なるため、温度や酸化時間によってはく離量に差が生じるが、両合金に共通して言えることは、母材の結晶粒が大きい (ASTM No.0.5) ため、粒界上に厚い酸化膜が形成され易い。これが両合金の酸化膜の密着性が劣る一因であろう。

次に両合金の比較ではないが酸化速度と酸化膜のはく離の関係について述べる。一般に強酸化性雰囲気では酸化膜がはく離すると、はく離部の母材の Cr 濃度が低下していることによって酸化が加速されることが知られている。しかしヘリウム中の両合金の酸化速度は、はく離が生じているにもかかわらず、Fig.5 の Cr 欠乏層深さの進行直線から一定の速度則に従って酸化が進行していることがわかる。この理由の詳細は別報に委ねるが、それを要約すると以下のようになる。ヘリウム中では

Cr含有量が低いほど酸化速度が遅いので、はく離部が低Cr故に大気中のような加速酸化は生じない。はく離部分の面積は反応総面積に比較すれば僅かなものである。これらのことから酸化膜のはく離が生じても実質的に酸化速度の変化には現われない。

#### 4.2 浸炭挙動

この二合金の900°Cと1,000°Cの挙動を見ると、浸炭量は必ずしも温度の上昇とともに多くなるわけではない。特にKSNでは900°Cで浸炭、1,000°Cで脱炭傾向を示した。ある温度を境にして<sup>(14)</sup>浸炭から脱炭傾向に移行する現象はハステロイX系合金、<sup>(15)</sup>インコネル617でも確認されている。なおハステロイXRでは900°C、1,000°Cともに浸炭傾向を示すが、1050°Cでは脱炭傾向を示した。<sup>(5)(14)</sup>これらの現象は合金中の炭素活量と高温ガス炉近似ヘリウム中の炭素活量の差に起因している。すなわち、低温側では雰囲気中の炭素活量が合金中のそれより高いため浸炭が起こり、高温側では逆になり脱炭が生じる。合金中と雰囲気中の炭素活量の温度変化曲線がある温度で交叉するものであれば、113MAの場合、今実験雰囲気でも1,000°Cより高温側で脱炭傾向を示すという可能性も当然予想される。

ここでCr含有量の少ないKSNとCr含有量の多い113MAの挙動を比較してみる。900°Cでは有意な差はないが、1,000°CではKSNは脱炭、113MAは浸炭傾向を示した。この1,000°Cの結果から判断するとKSNより113MAのほうが浸炭し易い合金であると言うことができる。<sup>(16)</sup>高温ガス炉近似のヘリウム中におけるNi-Cr-W系合金、<sup>(17)</sup>Ni-Cr-Mo-W系合金、あるいはNa中の低合金鋼<sup>(18)</sup>でもCr含有量の増加にともなって脱炭から浸炭へ移行するという報告がある。これらのことから113MAとKSNの脱浸炭挙動の差は両合金中のCr含有量の差に依存する、すなわちCr含有量の増加は合金中の炭素活量を下げる結果、浸炭し易くなると考えることができる。<sup>(19)</sup>

また脱浸炭速度は酸化膜の有無に左右され、当然酸化膜のはく離が生じればその部分での炭素の出入りは容易になり脱浸炭速度は速くなるはずである。しかし今回の実験の範囲内のみからは、酸化膜のはく離と脱浸炭挙動の関係を明らかにすることはできなかった。

#### 5. まとめ

中間熱交換器伝熱管用に開発されたKSNと113MAのヘリウム中熱サイクル下の腐食挙動を900°C、1,000°Cで3,000hrまで調べた結果、以下の結論を得た。

- (1) Cr欠乏層深さの進行速度から求めた酸化速度は、KSNの900°Cが $0.53\text{ }\mu\text{m}^2/\text{hr}$ 、1,000°Cが $3.64\text{ }\mu\text{m}^2/\text{hr}$ 、113MAの900°Cが $0.84\text{ }\mu\text{m}^2/\text{hr}$ 、1,000°Cが $5.66\text{ }\mu\text{m}^2/\text{hr}$ であり、Cr含有量の多い113MAの方が酸化速度は速い。
- (2) 熱サイクル下の酸化膜のはく離量は、KSNの900°C、3,000hrで $0.15\text{ mg/cm}^2$ 、1,000°C、2,000hrで $1.2\text{ mg/cm}^2$ 、113MAの900°C、3,000hrで $0.02\text{ mg/cm}^2$ 、1,000°C、2,000hrで $0.6\text{ mg/cm}^2$ であり、酸化膜の密着性は900°CではKSNが1,000°Cでは113MAの方が優れている。
- (3) 局部侵食は両合金に観察され、粒界酸化物としてKSNではCr、Al、Tiが、113MAで

Cr含有量が低いほど酸化速度が遅いので、はく離部が低Cr故に大気中のような加速酸化は生じない。はく離部分の面積は反応総面積に比較すれば僅かなものである。これらのことから酸化膜のはく離が生じても実質的に酸化速度の変化には現われない。

#### 4.2 浸炭挙動

この二合金の900°Cと1,000°Cの挙動を見ると、浸炭量は必ずしも温度の上昇とともに多くなるわけではない。特にKSNでは900°Cで浸炭、1,000°Cで脱炭傾向を示した。ある温度を境にして<sup>(14)</sup>浸炭から脱炭傾向に移行する現象はハステロイX系合金、<sup>(15)</sup>インコネル617でも確認されている。なおハステロイXRでは900°C、1,000°Cともに浸炭傾向を示すが、1050°Cでは脱炭傾向を示した。<sup>(5)(14)</sup>これらの現象は合金中の炭素活量と高温ガス炉近似ヘリウム中の炭素活量の差に起因している。すなわち、低温側では雰囲気中の炭素活量が合金中のそれより高いため浸炭が起こり、高温側では逆になり脱炭が生じる。合金中と雰囲気中の炭素活量の温度変化曲線がある温度で交叉するものであれば、113MAの場合、今実験雰囲気でも1,000°Cより高温側で脱炭傾向を示すという可能性も当然予想される。

ここでCr含有量の少ないKSNとCr含有量の多い113MAの挙動を比較してみる。900°Cでは有意な差はないが、1,000°CではKSNは脱炭、113MAは浸炭傾向を示した。この1,000°Cの結果から判断するとKSNより113MAのほうが浸炭し易い合金であると言うことができる。<sup>(16)</sup>高温ガス炉近似のヘリウム中におけるNi-Cr-W系合金、<sup>(17)</sup>Ni-Cr-Mo-W系合金、あるいはNa中の低合金鋼<sup>(18)</sup>でもCr含有量の増加にともなって脱炭から浸炭へ移行するという報告がある。これらのことから113MAとKSNの脱浸炭挙動の差は両合金中のCr含有量の差に依存する、すなわちCr含有量の増加は合金中の炭素活量を下げる結果、浸炭し易くなると考えることができる。<sup>(19)</sup>

また脱浸炭速度は酸化膜の有無に左右され、当然酸化膜のはく離が生じればその部分での炭素の出入りは容易になり脱浸炭速度は速くなるはずである。しかし今回の実験の範囲内のみからは、酸化膜のはく離と脱浸炭挙動の関係を明らかにすることはできなかった。

#### 5. まとめ

中間熱交換器伝熱管用に開発されたKSNと113MAのヘリウム中熱サイクル下の腐食挙動を900°C、1,000°Cで3,000hrまで調べた結果、以下の結論を得た。

- (1) Cr欠乏層深さの進行速度から求めた酸化速度は、KSNの900°Cが $0.53\text{ }\mu\text{m}^2/\text{hr}$ 、1,000°Cが $3.64\text{ }\mu\text{m}^2/\text{hr}$ 、113MAの900°Cが $0.84\text{ }\mu\text{m}^2/\text{hr}$ 、1,000°Cが $5.66\text{ }\mu\text{m}^2/\text{hr}$ であり、Cr含有量の多い113MAの方が酸化速度は速い。
- (2) 熱サイクル下の酸化膜のはく離量は、KSNの900°C、3,000hrで $0.15\text{ mg/cm}^2$ 、1,000°C、2,000hrで $1.2\text{ mg/cm}^2$ 、113MAの900°C、3,000hrで $0.02\text{ mg/cm}^2$ 、1,000°C、2,000hrで $0.6\text{ mg/cm}^2$ であり、酸化膜の密着性は900°CではKSNが1,000°Cでは113MAの方が優れている。
- (3) 局部侵食は両合金に観察され、粒界酸化物としてKSNではCr、Al、Tiが、113MAで

では Tiが検出された。

- (4) 両合金の酸化膜のはく離によるCoの放出量は、1,000°C, 2,000 hrまででは最大でも  $8.4 \times 10^{-5}$  mg/cm<sup>2</sup> 程度であり、実質的に問題はない。
- (5) KSNは900°C, 1000°Cともに浸炭、113MAは900°Cで浸炭、1,000°Cで脱炭傾向が認められた。1,000°CにおけるKSNと113MAの差は合金中の炭素活量の差によるものと判断された。

### 謝 詞

試験用素材を提供された原子力製鉄技術研究組合(ERANS), ならびにKSN, 113MA合金を製作された(株)神戸製鋼所, 日立金属(株)に感謝の意を表す。

また、X線回折に便宜を計っていただいた倉沢利昌氏に感謝の意を表す。

### 参 考 文 献

- (1) 田中, 松尾: 鉄と鋼, 68 (1982) p.226
- (2) 通商産業省工業技術院, 科学技術庁金属材料技術研究所, 高温還元ガス利用による直接製鉄技術の研究開発「超耐熱合金の研究開発」—最終成果報告書—(昭和56年3月)
- (3) 新藤, 近藤: JAERI-M 8770 (1980)
- (4) 鈴木, 新藤, 近藤: JAERI-M 83-093 (1983)
- (5) 新藤, 鈴木, 近藤: 未発表
- (6) 新藤, 鈴木, 近藤: 学振123委員会研究報告, 22 (1981) p.131
- (7) 環境調査と放射化分析 (社)日本アイソトープ協会理工学部会環境物質放射化分析専門委員会編
- (8) G.Y. Lal and W.R. Johnson: GA-A15790 (1980)
- (9) 磯部, 近藤: 学振123委員会研究報告, 20 (1979) p.93
- (10) 小川, 新藤: JAERI-M 9949 (1982)
- (11) J.M. Francis: JISI, 204 (1966) p.910
- (12) 新藤, 近藤: 鉄と鋼, 68 (1982) p.1628
- (13) 例え D.L. Deadmore and C.E. Lowell, Oxid. Metals, 11 (1977) p.91
- (14) 新藤, 塚田, 鈴木, 近藤: JAERI-M 投稿中
- (15) 坂本, 田辺, 鈴木, 吉田: 鉄と鋼, 69 (1983) p.1006
- (16) 行俊, 楠木, 吉川: 鉄と鋼, 65 (1979) p.994
- (17) 柳原, 中沢, 島田, 細井: 鉄と鋼, 68 (1982) S571
- (18) K. Matsumoto, et al., Nucl. Technol., 28 (1976) p.452
- (19) 田村, 近藤: JAERI-M 9948 (1982)

では Tiが検出された。

- (4) 両合金の酸化膜のはく離による Co の放出量は、1,000°C, 2,000 hrまででは最大でも  $8.4 \times 10^{-5}$  mg/cm<sup>2</sup> 程度であり、実質的に問題はない。
- (5) KSN は 900°C, 1000°Cともに浸炭、113MA は 900°Cで浸炭、1,000°Cで脱炭傾向が認められた。1,000°CにおけるKSNと113MAの差は合金中の炭素活量の差によるものと判断された。

### 謝 詞

試験用素材を提供された原子力製鉄技術研究組合(ERANS), ならびにKSN, 113MA合金を製作された(株)神戸製鋼所, 日立金属(株)に感謝の意を表す。

また、X線回折に便宜を計っていただいた倉沢利昌氏に感謝の意を表す。

### 参 考 文 献

- (1) 田中, 松尾: 鉄と鋼, 68 (1982) p.226
- (2) 通商産業省工業技術院, 科学技術庁金属材料技術研究所, 高温還元ガス利用による直接製鉄技術の研究開発「超耐熱合金の研究開発」—最終成果報告書—(昭和56年3月)
- (3) 新藤, 近藤: JAERI-M 8770 (1980)
- (4) 鈴木, 新藤, 近藤: JAERI-M 83-093 (1983)
- (5) 新藤, 鈴木, 近藤: 未発表
- (6) 新藤, 鈴木, 近藤: 学振123委員会研究報告, 22 (1981) p.131
- (7) 環境調査と放射化分析 (社)日本アイソトープ協会理工学部会環境物質放射化分析専門委員会編
- (8) G.Y. Lal and W.R. Johnson : GA-A15790 (1980)
- (9) 磯部, 近藤: 学振123委員会研究報告, 20 (1979) p.93
- (10) 小川, 新藤, 近藤: JAERI-M 9949 (1982)
- (11) J.M. Francis : JISI, 204 (1966) p.910
- (12) 新藤, 近藤: 鉄と鋼, 68 (1982) p.1628
- (13) 例えば D.L. Deadmore and C.E. Lowell, Oxid. Metals, 11 (1977) p.91
- (14) 新藤, 塚田, 鈴木, 近藤: JAERI-M 投稿中
- (15) 坂本, 田辺, 鈴木, 吉田: 鉄と鋼, 69 (1983) p.1006
- (16) 行俊, 楠木, 吉川: 鉄と鋼, 65 (1979) p.994
- (17) 柿原, 中沢, 島田, 細井: 鉄と鋼, 68 (1982) S571
- (18) K. Matsumoto, et al., Nucl. Technol., 28 (1976) p.452
- (19) 田村, 近藤: JAERI-M 9948 (1982)

では Tiが検出された。

- (4) 両合金の酸化膜のはく離による Co の放出量は、1,000°C, 2,000 hrまででは最大でも  $8.4 \times 10^{-5}$  mg/cm<sup>2</sup> 程度であり、実質的に問題はない。
- (5) KSNは900°C, 1000°Cともに浸炭、113MAは900°Cで浸炭、1,000°Cで脱炭傾向が認められた。1,000°CにおけるKSNと113MAの差は合金中の炭素活量の差によるものと判断された。

### 謝 詞

試験用素材を提供された原子力製鉄技術研究組合(ERANS), ならびにKSN, 113MA合金を製作された(株)神戸製鋼所, 日立金属(株)に感謝の意を表す。

また、X線回折に便宜を計っていただいた倉沢利昌氏に感謝の意を表す。

### 参 考 文 献

- (1) 田中, 松尾: 鉄と鋼, 68 (1982) p.226
- (2) 通商産業省工業技術院, 科学技術庁金属材料技術研究所, 高温還元ガス利用による直接製鉄技術の研究開発「超耐熱合金の研究開発」—最終成果報告書—(昭和56年3月)
- (3) 新藤, 近藤: JAERI-M 8770 (1980)
- (4) 鈴木, 新藤, 近藤: JAERI-M 83-093 (1983)
- (5) 新藤, 鈴木, 近藤: 未発表
- (6) 新藤, 鈴木, 近藤: 学振123委員会研究報告, 22 (1981) p.131
- (7) 環境調査と放射化分析 (社)日本アイソトープ協会理工学部会環境物質放射化分析専門委員会編
- (8) G.Y. Lal and W.R. Johnson: GA-A15790 (1980)
- (9) 磯部, 近藤: 学振123委員会研究報告, 20 (1979) p.93
- (10) 小川, 新藤, 近藤: JAERI-M 9949 (1982)
- (11) J.M. Francis: JISI, 204 (1966) p.910
- (12) 新藤, 近藤: 鉄と鋼, 68 (1982) p.1628
- (13) 例えば D.L. Deadmore and C.E. Lowell, Oxid. Metals, 11 (1977) p.91
- (14) 新藤, 塚田, 鈴木, 近藤: JAERI-M 投稿中
- (15) 坂本, 田辺, 鈴木, 吉田: 鉄と鋼, 69 (1983) p.1006
- (16) 行俊, 楠木, 吉川: 鉄と鋼, 65 (1979) p.994
- (17) 柿原, 中沢, 島田, 細井: 鉄と鋼, 68 (1982) S571
- (18) K. Matsumoto, et al., Nucl. Technol., 28 (1976) p.452
- (19) 田村, 近藤: JAERI-M 9948 (1982)

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

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	W	Ti	Zr	Fe	Al	Nb	Ta	Co
113MA	0.05	0.05	0.01	0.002	0.002	Bal.	23.60	18.40	0.54	0.030	0.09	0.003	NiI.	NiI.	0.02
KSN	0.029	0.028	0.008	0.003	0.002	Bal.	15.02	25.31	-	0.053	-	-	0.41	-	-

Table 2 Levels of impurities of test environment ( $\mu\text{atm}$ ).

Impurity	$\text{H}_2$	$\text{H}_2\text{O}$	CO	$\text{CO}_2$	$\text{CH}_4$
Specification	200	1	100	2	5
Analysis *	190-210	0.8-1.2	90-110	2-3	5-6

\* Values at inlet and outlet were equal.

Table 3 Results of X-ray diffraction analysis  
of oxide films on KSN and 113MA alloys  
after exposure 1000 hr.  
(Cu  $\text{K}\alpha$ -line at 40 KV, 20mA)

Material	Temp. (°C)	d(A)	I/I <sub>1</sub>	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	Matrix
KSN	900	2.6764	75	(1 0 4)	
		2.4912	33	(1 1 0)	
		2.0781	100		(1 1 1)
		1.7942	27		(2 0 0)
		1.6785	36	(1 1 6)	
		1.0807	31		(3 1 1)
	1000	2.6826	100	(1 0 4)	
		2.5050	58	(1 1 0)	
		2.0744	57		(1 1 1)
		1.6836	77	(1 1 6)	
113MA	900	2.6806	100	(1 0 4)	
		2.0676	45		(1 1 1)
		1.7949	23		(2 0 0)
		1.6816	49	(1 1 6)	
		1.3036	14	(1 0 10)	
		1.0800	15		(3 1 1)
	1000	2.6774	100	(1 0 4)	
		1.6819	42	(1 1 6)	
		1.3044	29	(1 0 10)	

Table 4 Results of bulk carbon analysis on specimens.

Material	Test Temperature (°C)	Test Time (hr)	Percent of Carbon Content(wt%)	Mass of Carbon Increase (mg/cm²)
KSN	900	0	0.033	0
		240	0.038	0.030
		1000	0.038	0.029
		3000	0.046	0.080
	1000	240	0.014	-0.112
		1000	0.000	-0.196
		3000	0.001	-0.191
113MA	900	0	0.057	0
		240	0.059	0.016
		1000	0.061	0.028
		3000	0.067	0.065
	1000	240	0.061	0.028
		1000	0.062	0.033
		3000	0.061	0.028

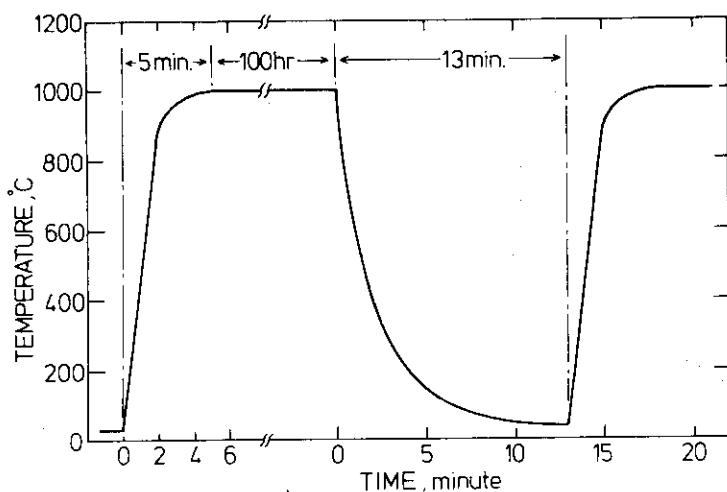


Fig. 1 Temperature profile of heating and cooling rates at each cycle.

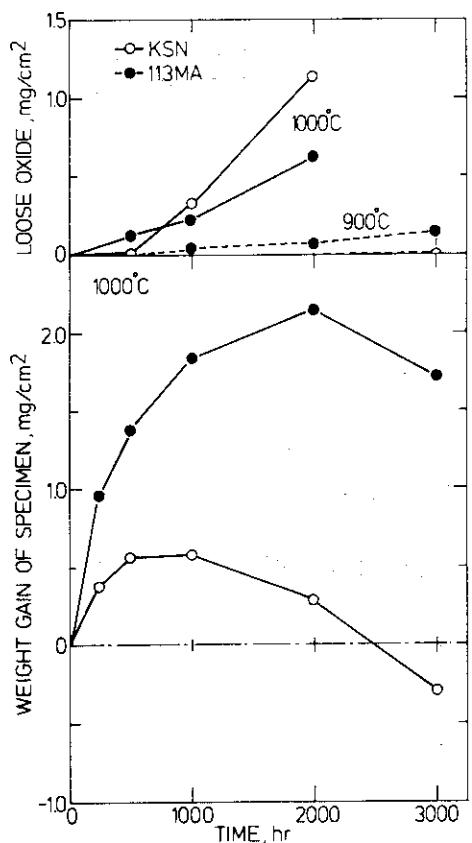


Fig. 2 Loose oxide formation and weight change of specimens vs. time curves of two alloys.

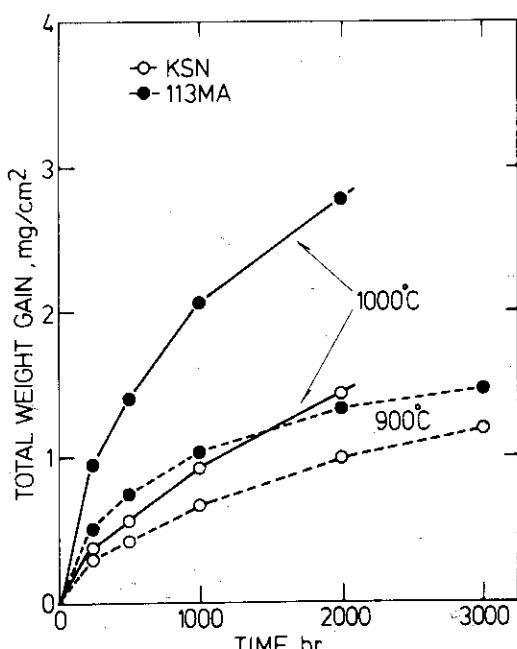


Fig. 3 Total weight gain vs. time curves of two alloys.

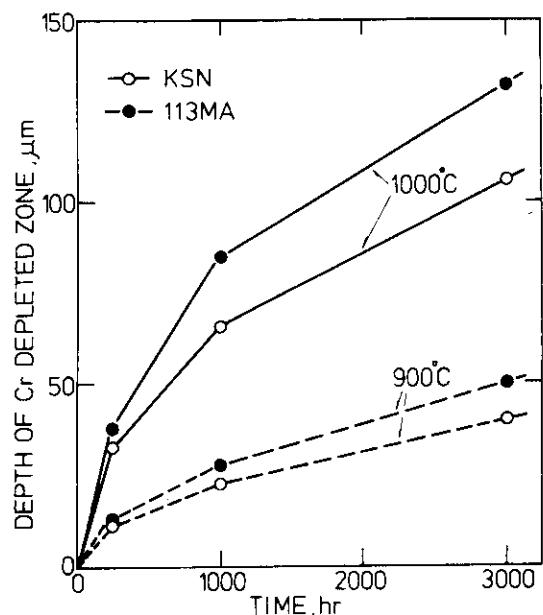


Fig. 4 Depth of Cr-depleted zone vs. time curves of two alloys.

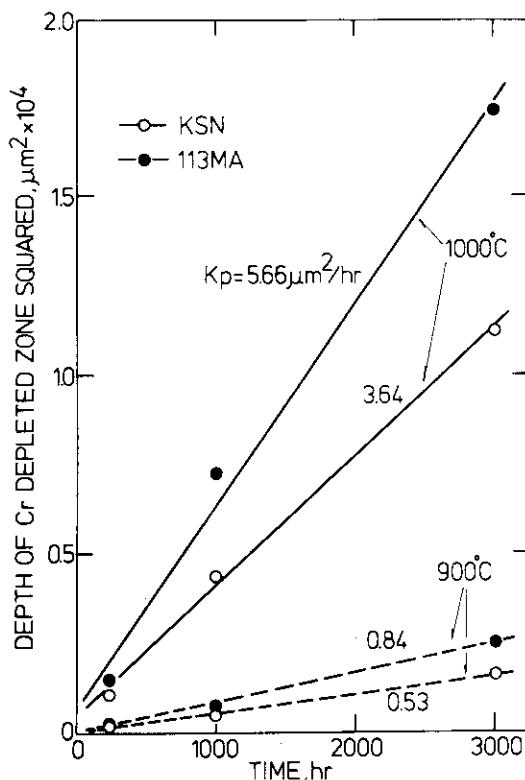


Fig. 5 Depth of Cr-depleted zone as parabolic functions of time.

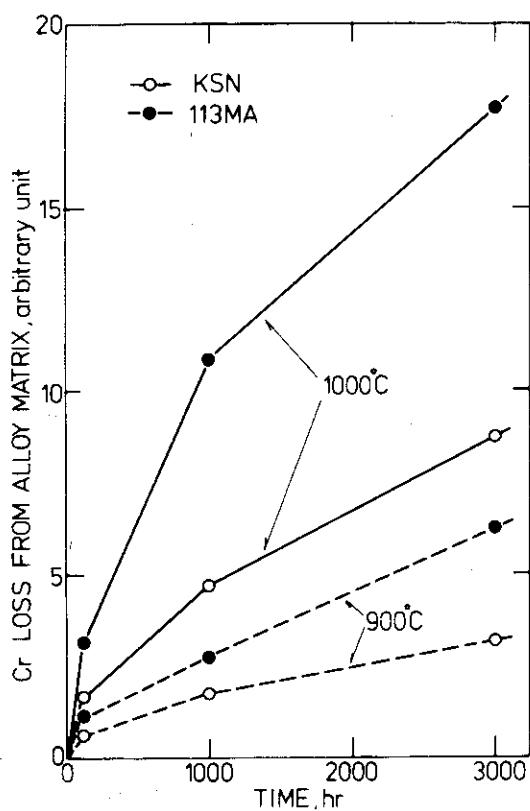


Fig. 6 Cr loss from alloy matrix vs. time curves of two alloys.

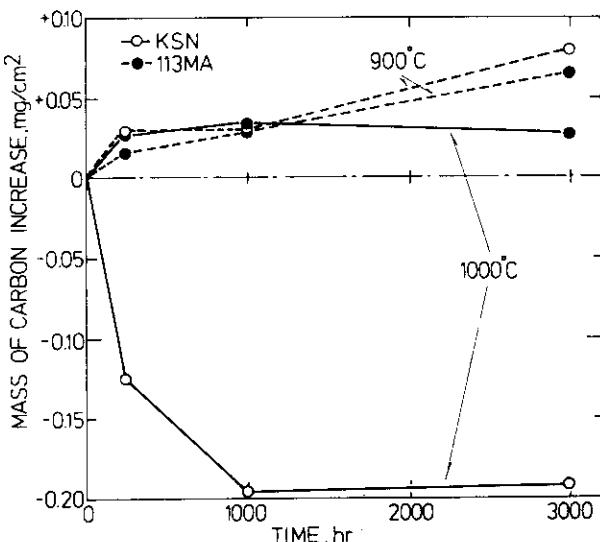


Fig. 7 Results of bulk carbon analysis (Summarized diagram of Table 4).

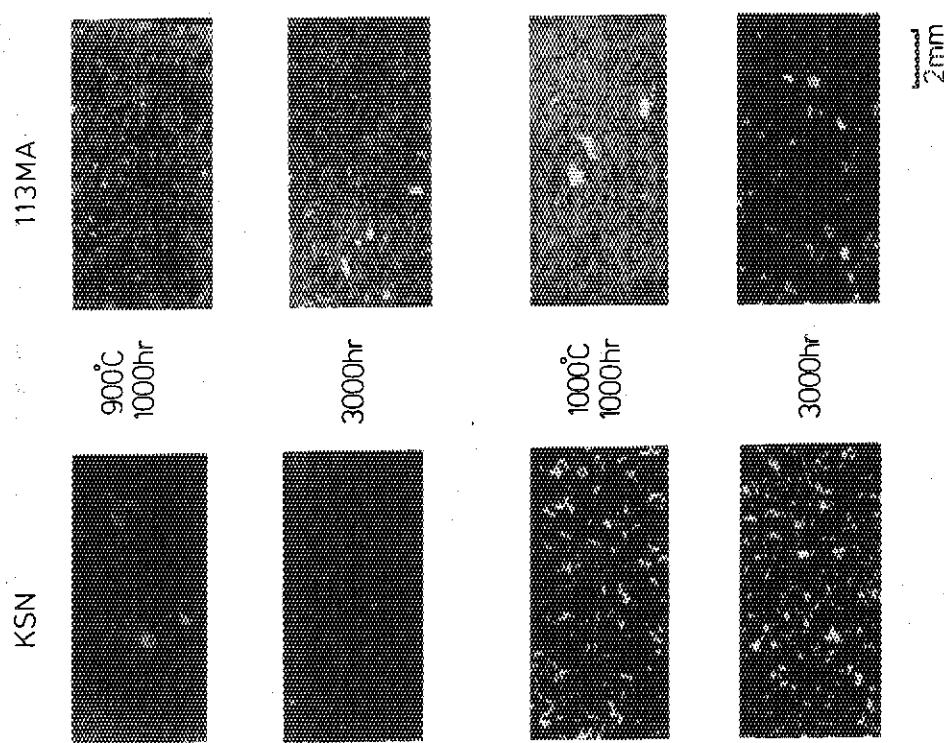


Photo. 1 General view of cyclic oxidation testing apparatus.

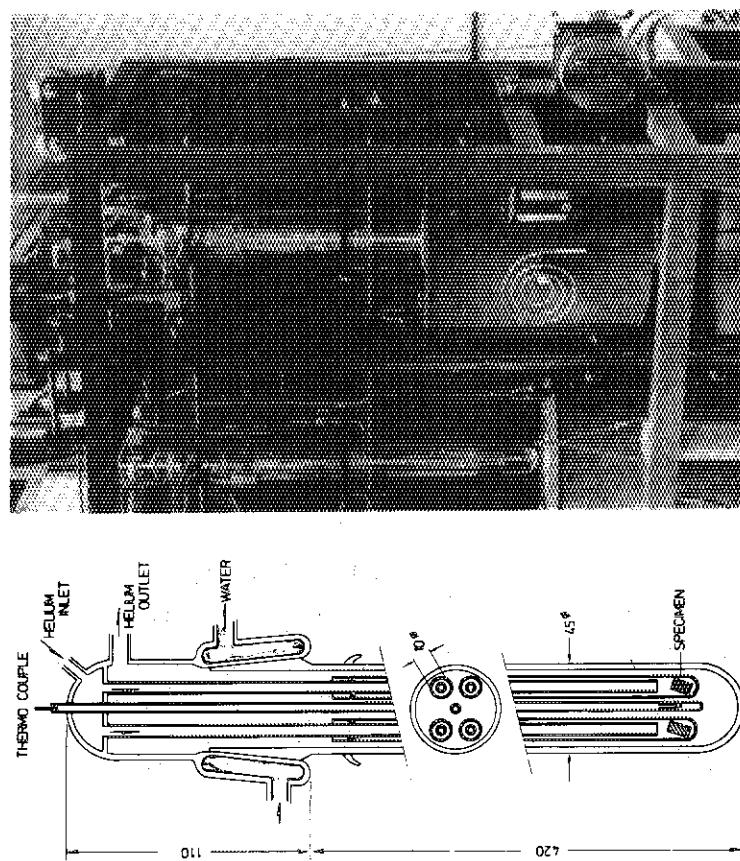


Photo. 2 Macroographies of oxide films of KSN and 113MA alloys.

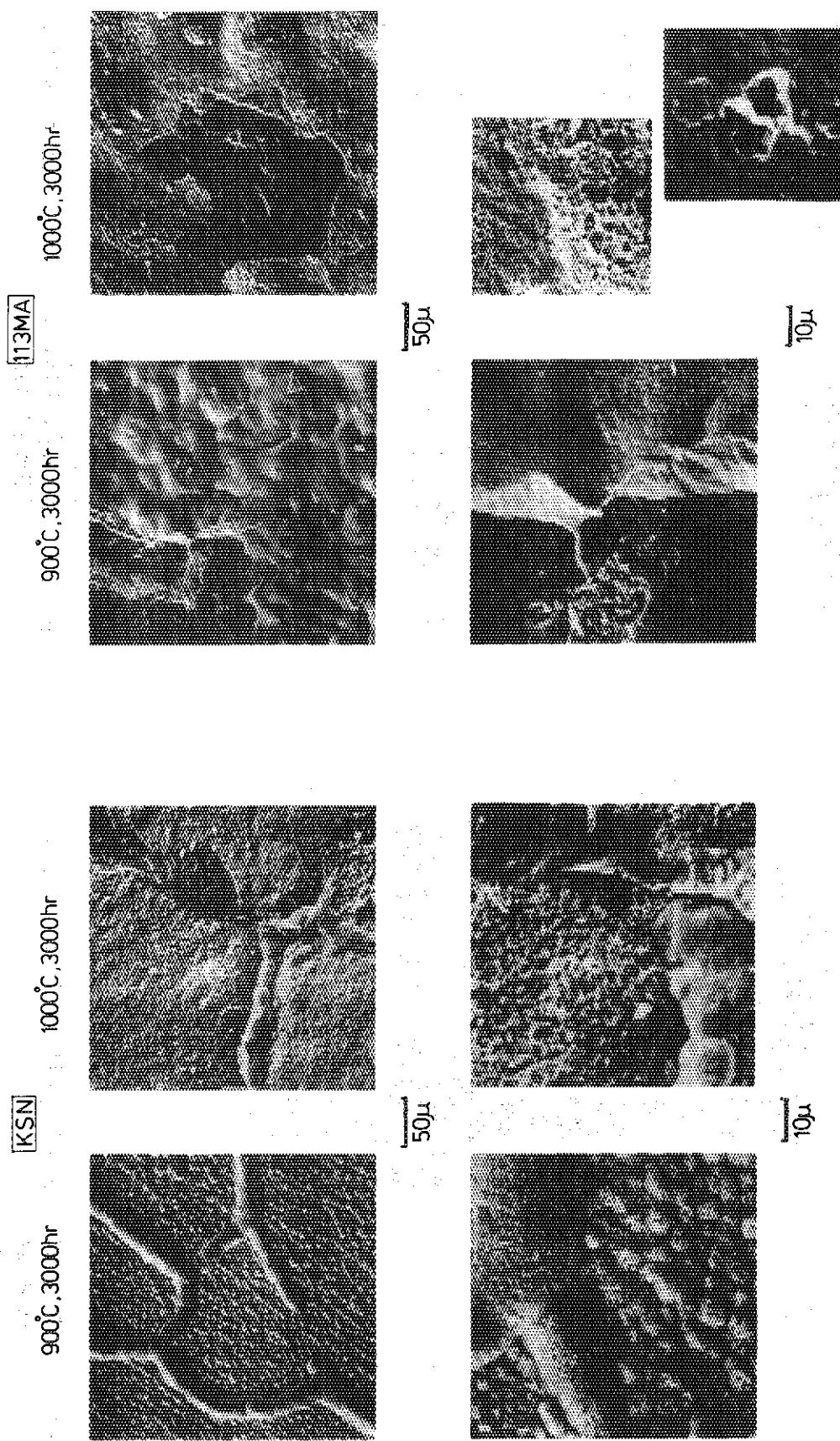


Photo. 3 Surface topographies of KSN alloy exposed at 900°C and 1000°C for 3000 hr.

Photo. 4 Surface topographies of 113MA alloy exposed at 900°C and 1000°C for 3000 hr.

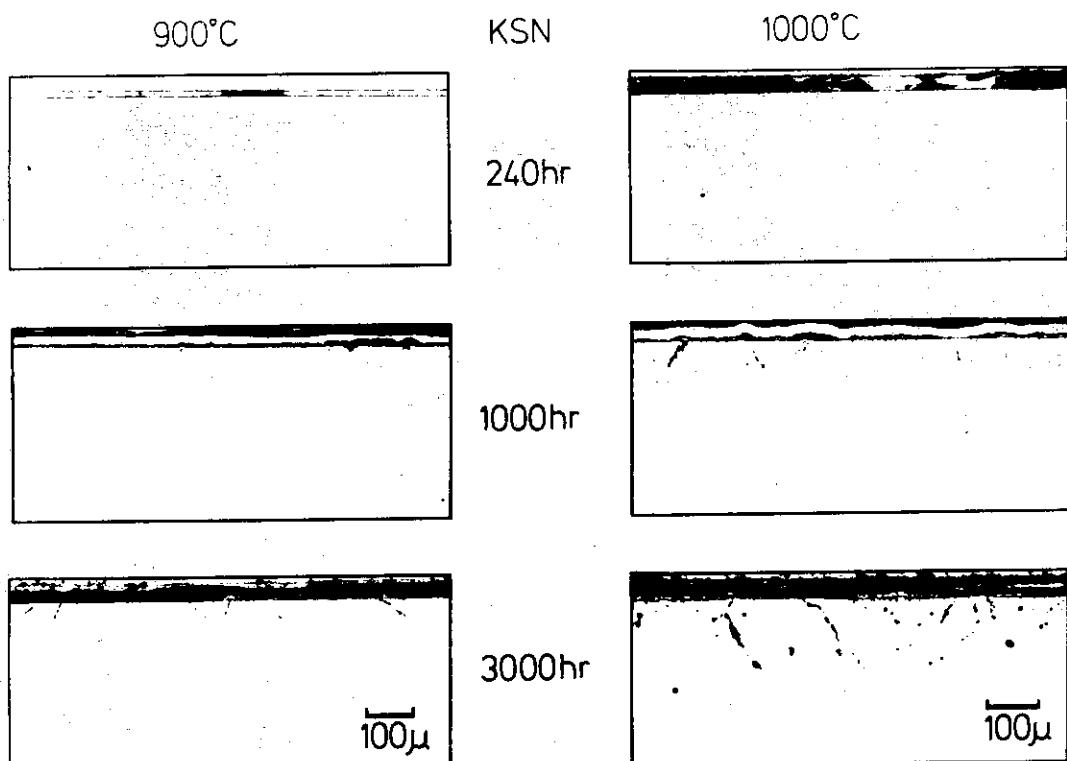


Photo. 5 Cross-sectional views of KSN alloy matrix underneath oxide film.

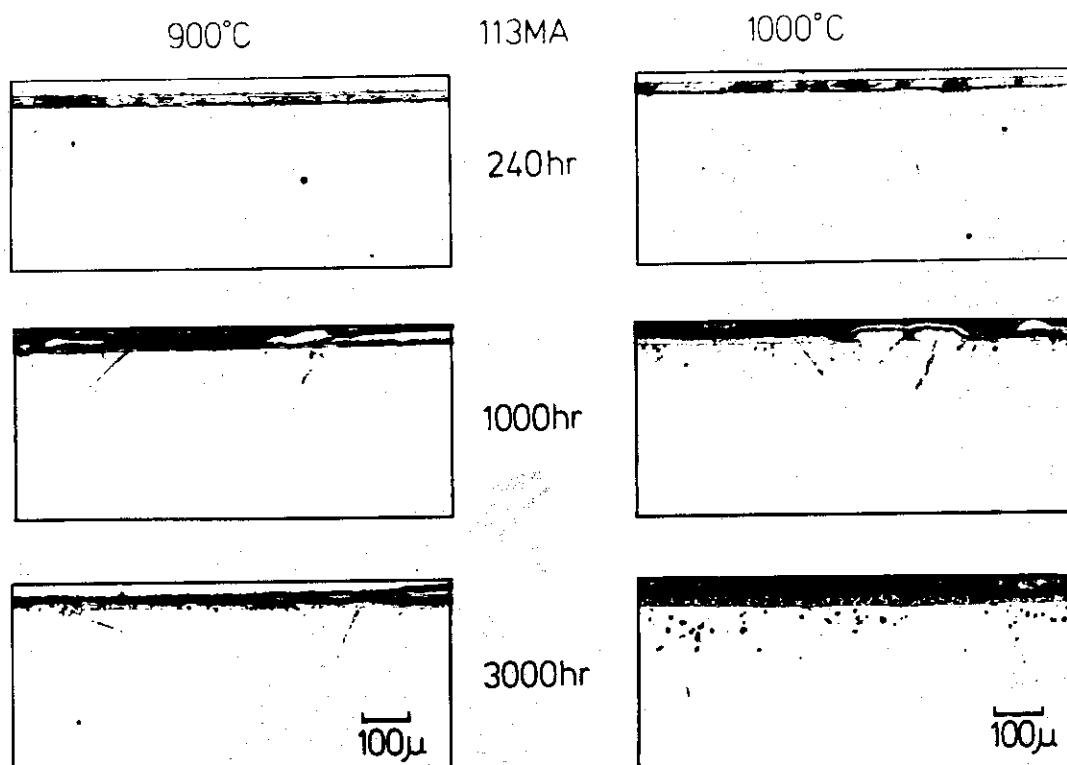


Photo. 6 Cross-sectional views of 113MA alloy matrix underneath oxide film.

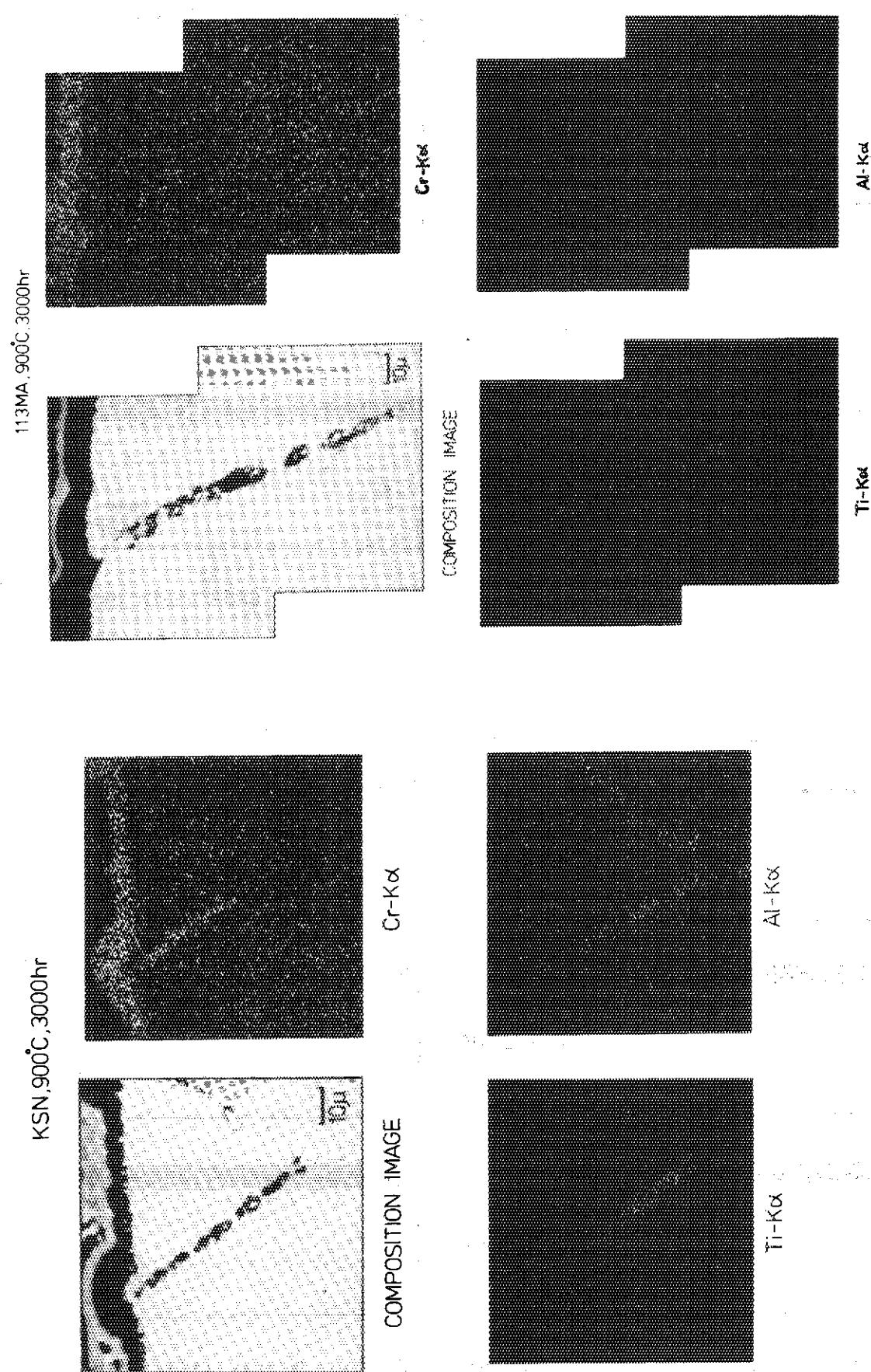


Photo. 7 Characteristic X-ray images of intergranular oxidation of KSN alloy exposed at 900°C for 3000 hr.

Photo. 8 Characteristic X-ray images of intergranular oxidation of 113MA alloy exposed at 900°C for 3000 hr.

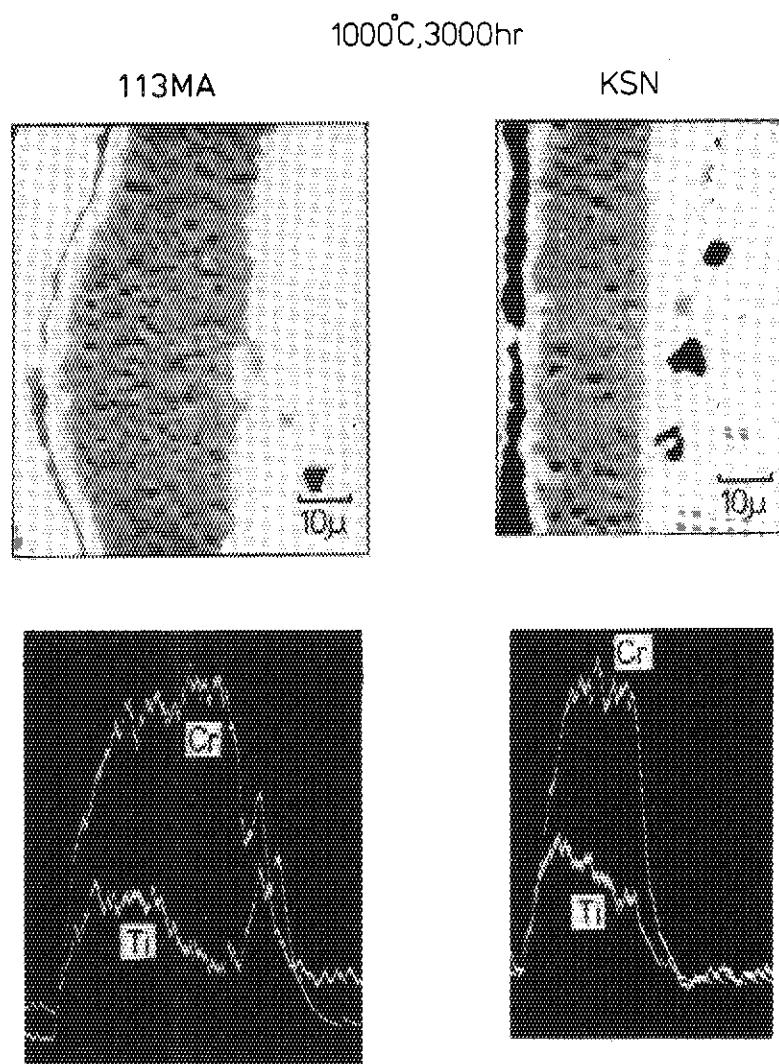


Photo. 9 Concentration profiles of Cr and Ti through cross-section of oxide film formed on KSN and 113MA alloys exposed at 1000°C for 3000 hr.