

JAERI - M  
85-053

Ni基耐熱合金のヘリウム中腐食挙動に  
及ぼす昇温速度の影響

1985年4月

倉田 有司・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 Division  
Department of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-  
mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-11, Japan.

©Japan Atomic Energy Research Institute, 1985

編集兼発行 日本原子力研究所  
印刷 いばらき印刷㈱

Ni 基耐熱合金のヘリウム中腐食挙動に及ぼす昇温速度の影響

日本原子力研究所東海研究所燃料工学部

倉田有司・近藤達男

(1985年3月28日受理)

酸化初期の造膜反応と浸炭の関係に注目して、高温ガス炉用 Ni 基耐熱合金のヘリウム中腐食挙動に及ぼす昇温速度の影響を調べた。試験は多目的高温ガス炉の候補材料であるホウ素 (B) 含有量の異なる 2 種類の Hastelloy XR と中間熱交換器伝熱管用に開発された 113 MA および KSN 合金を対象とした。試験温度までの昇温速度を  $80^{\circ}\text{C}/\text{min}$  と  $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$  の 2 種類とし、 $900^{\circ}\text{C}$  で高温ガス炉一次冷却系を近似した原研 B 型ヘリウム中での腐食試験を行った。昇温速度が速い場合には、耐酸化性は 2.8 ppm B および 40 ppm B を含む 2 種類の Hastelloy XR が最もよく、続いて KSN, 113 MA の順であった。40 ppm B を含む Hastelloy XR, KSN, 113 MA の耐酸化性は、昇温速度の違いによりほとんど変化しなかったが、2.8 ppm B を含む Hastelloy XR は、昇温速度が遅い場合耐酸化性が悪くなった。脱浸炭挙動は昇温速度の違いにより明らかな相違が認められた。昇温速度が速い場合には、初期に著しい浸炭が起り、その後はゆるやかに浸炭が進んだが、昇温速度が遅い場合には、ゆるやかな浸炭のみが認められた。これらの結果から、高温ガス炉雰囲気での浸炭は初期の酸化による造膜反応との競合が大きく関係していることがわかった。浸炭量は 40 ppm B を含む中ホウ素 Hastelloy XR が最も多く、続いて 2.8 ppm B を含む低ホウ素 Hastelloy XR であり、113 MA および KSN の浸炭はわずかであった。合金間の浸炭量の差は主に合金内の炭素活量あるいは炭化物の析出形態、析出し易さ等の差によっていると考えられた。

JAERI-M 85-053

Influence of heating rate on corrosion behavior of Ni-base heat resistant alloys in simulated VHTR helium environment

Yuji KURATA and Tatsuo KONDO

Department of Fuels and Materials Research  
Tokai Research Establishment, JAERI

( Received March 28, 1985 )

The influence of heating rate on corrosion and carbon transfer was studied for Ni-base heat resistant alloys exposed to simulated VHTR (very high temperature reactor) coolant environment. Special attention was focused to relationship between oxidation and carburization at early stage of exposure. Tests were conducted on two heats of Hastelloy XR with different boron (B) content and the developmental alloys, 113MA and KSN. Two kinds of heating rates, i.e. 80°C/min and 2°C/min, were employed. Corrosion tests were carried out at 900°C up to 500 h in JAERI Type B helium, one of the simulated VHTR primary coolant specifications. Under higher heating rate, oxidation resistance of both heats of Hastelloy XR (2.8 ppmB and 40 ppmB) were equivalent and among the best, then KSN and 113MA followed in the order. Under lower heating rate only alloy, i.e. Hastelloy XR with 2.8 ppmB, showed some deteriorated oxidation resistance while all others being unaffected by the heating rate. On the other hand the carbon transfer behavior showed strong dependence on the heating rate. In case of higher heating rate, significant carburization occurred at early stage of exposure and thereafter the progress of carburization was slow in all the alloys. On the other hand only slow carburization was the case throughout the exposure in case of lower heating rate. The carburization in VHTR helium environment was interpreted as to be affected by oxide film formation in the early stage of exposure. The carbon pick-up was largest in Hastelloy XR with 40 ppmB and it was followed by Hastelloy XR with 2.8 ppmB. 113MA and KSN were carburized only slightly. The observed difference of carbon pick-up among the alloys tested was interpreted to be attributed mainly to the difference of the carbon activity, the carbide precipitation characteristics among the alloys tested.

Keywords: Corrosion, Oxidation, Carburization, Heating Rate, VHTR Helium, Carbon Pick-up, Oxide Film, Carbon Activity, Hastelloy XR, Temperature Dependence

## 目 次

1. 緒 言 .....	1
2. 実験方法 .....	2
2.1 供試材料 .....	2
2.2 試験方法 .....	2
3. 実験結果 .....	3
3.1 酸化挙動 .....	3
3.2 表面酸化膜の外観およびEPMA観察 .....	4
3.3 脱浸炭挙動 .....	5
4. 討 論 .....	6
4.1 酸化挙動 .....	6
4.2 脱浸炭挙動 .....	7
5. 結 言 .....	9
謝 辞 .....	9
参考文献 .....	10

## CONTENTS

1. Introduction .....	1
2. Experimental Methods .....	2
2.1 Materials .....	2
2.2 Test Procedure .....	2
3. Results .....	3
3.1 Oxidation Behavior .....	3
3.2 Surface and EPMA Observation of Oxide Film .....	4
3.3 Carburization or Decarburization Behavior .....	5
4. Discussion .....	6
4.1 Oxidation Behavior .....	6
4.2 Carburization or Decarburization Behavior .....	7
5. Conclusions .....	8
Acknowledgement .....	8
References .....	10

## 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多目的高温ガス炉では、耐熱金属材料は、800～1000°Cという高温の流動1次ヘリウム冷却材と長期に両立しなければならない。このような高温のヘリウムガス環境中では、酸化や脱浸炭（脱炭あるいは浸炭のことをいう）、蒸発といった表面現象が起り、長期間には構造材料の機械的性質にも影響を与えることが予測される。そのため、高温ガス炉ヘリウム中での耐熱金属材料の腐食等表面現象の研究として、合金成分の選択やヘリウム中の不純物ガス成分の評価、腐食の及ぼす機械的性質への影響等、幅広い検討が行われている。

高温ガス炉は、炉心に多量の黒鉛を内包しているため、冷却材として用いている一次系ヘリウム中には、不純物として微量の $H_2$ 、 $CO$ 、 $H_2O$ 、 $CO_2$ 、 $CH_4$ 等が含まれ、低酸化ポテンシャル下での酸化および脱浸炭が高温ガス炉雰囲気の特徴となっている。現在まで行われてきている高温ガス炉近似ヘリウム中での腐食研究では、腐食挙動に影響を与える因子として、環境側では、ヘリウム中の不純物ガス組成<sup>(1)(2)</sup>やガス流速<sup>(3)(4)</sup>、金属材料側では、合金成分<sup>(5)(6)</sup>や加工熱履歴<sup>(7)</sup>等が明らかになっている。

高温ガス炉雰囲気中での腐食挙動の中で、脱浸炭は機械的性質に与える影響が大きいにもかかわらず、得られている実験データのばらつきが大きく<sup>(4)(8)(9)</sup>、合金の長期挙動予測をする上で困難な点の一つとなっている。脱浸炭データのばらつきは異なる研究機関の間での違いのみならず、同一の研究者の発表においても、たとえば同一の試験条件で浸炭量が1桁異なるという結果<sup>(8)</sup>も報告されている。高温ガス炉雰囲気での脱浸炭は、同時に酸化が起るような複雑な過程を含んでいるため、その挙動に影響を与える因子も数多く考えられる。ヘリウムガス流速が遅い場合には、表面反応の結果、試験片の置かれている場所いかんでガス組成が異なり、従って反応そのものが変わってくるといういわゆるdownstream効果が起り、その効果は脱浸炭データのばらつきの原因の一つであるとされている<sup>(4)</sup>。金属はその表面が酸化膜で覆われていない時には、環境中の浸炭性ガス（たとえば $CO$ 、 $CH_4$ ）とより激しく反応すると考えられるので、酸化初期の酸化膜形成と浸炭との関係を明らかにすることも、このような環境での脱浸炭現象を解析する上で重要である。そのような初期酸化と脱浸炭の関係は、腐食試験において異なる昇温速度を採用することによって調べることができる。

腐食試験、特に熱サイクル試験では、高温に保持した電気炉を上下することにより、非常に速い速度の昇降温（たとえば900°Cの試験温度に10分程度で到達する。）が行われている<sup>(10)(11)</sup>。一方、ヘリウム中クリープ試験等では、以下に示すような理由で、昇温には半日から1日かけた遅い速度で昇温が行われている。JISのクリープ試験法に関する規定では、試験温度以上への加熱を 방지、クリープ測定データへの影響を一定にする等の目的から試験温度まで数時間かけて昇温することになっている。また、ヘリウム中クリープ試験機では、石英製ヘリウム槽が大きく、槽内の高温部には試験片のみでなく、チャックやプルロッド、伸び測定治具等が入っているため昇温途中で放出される水分量が多く、そのため昇温は水分放出の程度を見ながらゆっくり行われ

る。腐食試験機で行った速い昇温速度での試験と、ヘリウム中クリープ試験機にクリープ試験片と同時に装架した腐食試験片による昇温速度の遅い試験とでは、特に比較的短時間での浸炭量に明らかな違いが認められている<sup>(12)</sup>。そこで、このような違いの原因を明らかにする上でも、腐食挙動に及ぼす昇温速度の影響を調べておく必要がある。

本研究では、多目的高温ガス炉高温部構造材料の候補材料である Hastelloy XR と工業技術院大型プロジェクトで開発された SSS 113 MA および KSN 合金を用いて、高温ガス炉近似ヘリウム中での腐食挙動に及ぼす昇温速度の影響を、特に酸化初期の造膜反応と浸炭の関係に注目して調べた。このような観点での解析は、腐食やヘリウム中クリープ試験技術上のみならず、材料の長期挙動解析上の原点の問題としても重要と考えられる。

## 2. 実験方法

### 2.1 供試材料

供試材は、ホウ素含有量の異なる 2 種類の Hastelloy XR と工業技術院大型プロジェクトで開発された SSS 113 MA (以下 113 MA) および KSN 合金であり、その化学組成を Table 1 に示す。Hastelloy XR は、Hastelloy X を高温ガス炉雰囲気での耐食性を高めるように成分調整したものであり、Mn: 0.8 ~ 1.0 (%), Si: 0.2 ~ 0.5 (%), Al ≤ 0.05 (%), Co ≤ 1.0 (%) の範囲に調整されている。ここでは、ホウ素 (B) を 2.8 ppm 含む通常のもの (以後低ホウ素材と称す) のほか、クリープ強さを高めた 40 ppm B を含むもの (以後中ホウ素材と称す) の 2 種類の Hastelloy XR を用いた。一方 113 MA および KSN は、1000 °C 5 万時間のクリープ破断強さが 1 kgf/mm<sup>2</sup> (9.8 MPa) 以上のクリープ強度の高い Ni-Cr-W 合金であり、両合金は主に Cr 含有量の違いにより耐食性が異なることが知られている。試料は低ホウ素 Hastelloy XR は 3 mm 厚の圧延板、中ホウ素 Hastelloy XR は 2 mm 厚の圧延板より切出した。また、113 MA は φ 15 mm の丸棒、KSN は 10 mm 厚の圧延板より試料を切出し同一形状の試験片とした。Hastelloy XR および KSN は固溶化処理状態で、113 MA は疲労特性を改善するため固溶化処理の後 1250 °C × 1 h 水冷の熱処理を施したものを試験に供した。

### 2.2 試験方法

試験雰囲気は高温ガス炉一次冷却系を近似した標準仕様 (原研 B 型ヘリウム) で、その不純物組成を 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 および PANAMETRIC HYGROMETER)、その他は HID 検出器付ガスクロマトグラフ (柳本 1800-H 型) を用いた。試験には、高温部が全て石英製となっている腐食試験機 (Photo. 1) を使用し、ヘリウム流量は反応物質の酒濁による downstream 効果の発生を防ぐため試験片の反応表面積 1 cm<sup>2</sup> 当り 150 cc/min 以上を保つようにした。試験温度は 900 °C で、昇温速度は 80 °C/min の速い昇温速度と 2 °C/min の遅い昇温速度を採用

る。腐食試験機で行った速い昇温速度での試験と、ヘリウム中クリープ試験機にクリープ試験片と同時に装架した腐食試験片による昇温速度の遅い試験とでは、特に比較的短時間での浸炭量に明らかな違いが認められている<sup>(12)</sup>。そこで、このような違いの原因を明らかにする上でも、腐食挙動に及ぼす昇温速度の影響を調べておく必要がある。

本研究では、多目的高温ガス炉高温部構造材料の候補材料である Hastelloy XR と工業技術院大型プロジェクトで開発された SSS 113 MA および KSN 合金を用いて、高温ガス炉近似ヘリウム中での腐食挙動に及ぼす昇温速度の影響を、特に酸化初期の造膜反応と浸炭の関係に注目して調べた。このような観点での解析は、腐食やヘリウム中クリープ試験技術上のみならず、材料の長期挙動解析上の原点の問題としても重要と考えられる。

## 2. 実験方法

### 2.1 供試材料

供試材は、ホウ素含有量の異なる 2 種類の Hastelloy XR と工業技術院大型プロジェクトで開発された SSS 113 MA (以下 113 MA) および KSN 合金であり、その化学組成を Table 1 に示す。Hastelloy XR は、Hastelloy X を高温ガス炉雰囲気での耐食性を高めるように成分調整したものであり、Mn : 0.8 ~ 1.0 (%)、Si : 0.2 ~ 0.5 (%)、Al ≤ 0.05 (%)、Co ≤ 1.0 (%) の範囲に調整されている。ここでは、ホウ素 (B) を 2.8 ppm 含む通常のもの (以後低ホウ素材と称す) のほか、クリープ強さを高めた 40 ppm B を含むもの (以後中ホウ素材と称す) の 2 種類の Hastelloy XR を用いた。一方 113 MA および KSN は、1000 °C 5 万時間のクリープ破断強さが 1 kgf/mm<sup>2</sup> (9.8 MPa) 以上のクリープ強度の高い Ni-Cr-W 合金であり、両合金は主に Cr 含有量の違いにより耐食性が異なることが知られている。試料は低ホウ素 Hastelloy XR は 3 mm 厚の圧延板、中ホウ素 Hastelloy XR は 2 mm 厚の圧延板より切出した。また、113 MA は φ 15 mm の丸棒、KSN は 10 mm 厚の圧延板より試料を切出し同一形状の試験片とした。Hastelloy XR および KSN は固溶化処理状態で、113 MA は疲労特性を改善するため固溶化処理の後 1250 °C × 1 h 水冷の熱処理を施したものを試験に供した。

### 2.2 試験方法

試験雰囲気は高温ガス炉一次冷却系を近似した標準仕様 (原研 B 型ヘリウム) で、その不純物組成を 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 および PANAMETRIC HYGROMETER)、その他は HID 検出器付ガスクロマトグラフ (柳本 1800-H 型) を用いた。試験には、高温部が全て石英製となっている腐食試験機 (Photo. 1) を使用し、ヘリウム流量は反応物質の潤渇による downstream 効果の発生を防ぐため試験片の反応表面積 1 cm<sup>2</sup> 当り 150 cc/min 以上を保つようにした。試験温度は 900 °C で、昇温速度は 80 °C/min の速い昇温速度と 2 °C/min の遅い昇温速度を採用



した。80°C/minの昇温速度は原研における熱サイクル腐食試験で用いている昇温速度に対応し、2°C/minの昇温速度はヘリウム中クリープ試験や高温ガス炉で通常考えられる昇温速度を考慮して決めたものである。900°Cでの試験時間は最長500時間であるが、昇温後は恒温に保ち、熱サイクルは与えなかった。

試験片は5×10×2mmの板状とし、1200番までのエメリー湿式研磨後、特級アセトン中で超音波洗浄し、真空乾燥を行った。その後、試験片は精密天秤で秤量し、直ちに腐食試験に供した。試験片は一つずつ内径6mm、長さ30mmの透明石英管に入れ、石英製の反応容器に取付けて、10<sup>-3</sup>Torr程度まで真空排気後に試験ヘリウムを導入した。Photo. 1に示されているように、ヘリウムはヘリウム導入管を通して各々の石英管内の試験片に直接吹きつけられた。加熱に先立って、室温で試験ヘリウムを流し約20時間の水分のパージングを行った。

腐食試験後の解析は、全試料に対して重量変化量の測定と炭素分析を行った。炭素分析は、二つに切断した試験片の一方について全炭素量を酸素気流中燃焼-赤外線吸収測定法により測定した。さらに酸化膜の表面観察、X線回折、EPMAによる酸化膜近傍の元素分析および金相観察もあわせて行った。

### 3. 実験結果

#### 3.1 酸化挙動

Table 3は、ここで述べる酸化挙動に対応した重量増加と、後に述べる脱浸炭に関する実験結果をまとめて示したものである。80°C/minおよび2°C/minで昇温したときの重量増加と900°Cでの腐食時間との関係をFig. 1およびFig. 2に示す。昇温速度が速い場合、約100時間を越えると、重量増加は中ホウ素H-XR(H-XRはハステロイXRの略称)≒低ホウ素H-XR<KSN<113MAの順であり、新藤らが同じ不純物組成のヘリウム中でNi基耐熱合金の腐食挙動を調べた結果<sup>(10)(13)</sup>と同等であった。昇温速度が遅い場合には、低ホウ素ハステロイXRを除いては、重量増加は昇温速度が速い場合に比べて、差はわずかであった。しかしながら、低ホウ素ハステロイXRは、昇温速度の遅い場合は昇温速度の速い場合と比べて、重量増加は著しく大きくなった。

Fig. 3およびFig. 4は、それぞれ80°C/minおよび2°C/minで昇温した場合の重量増加の二乗を時間に対してプロットしたものである。その結果は、重量増加は両方の昇温速度で試験した4合金に対して、ほぼ放物線則に従っていると判断できる。各合金間および低ホウ素ハステロイXRでみられた昇温速度の違いによる重量変化の相異は、主にFig. 3, 4の各直線の傾きである放物線速度定数の違いによっていると見える。

高温ガス炉近似ヘリウム中での腐食による重量変化は酸化による重量増加と合金元素の蒸発損失および脱浸炭の寄与によっていると考えられる。新藤ら<sup>(13)</sup>によれば、ここで調べられているようなNi基耐熱合金の高温ガス炉近似ヘリウム中での合金元素の蒸発は、主に蒸気圧の高いCr, Mnを主体として起り、950°C以上になると無視できなくなると報告されている。ここでは試験

した。80°C/minの昇温速度は原研における熱サイクル腐食試験で用いている昇温速度に対応し、2°C/minの昇温速度はヘリウム中クリープ試験や高温ガス炉で通常考えられる昇温速度を考慮して決めたものである。900°Cでの試験時間は最長500時間であるが、昇温後は恒温に保ち、熱サイクルは与えなかった。

試験片は5×10×2mmの板状とし、1200番までのエメリー湿式研磨後、特級アセトン中で超音波洗浄し、真空乾燥を行った。その後、試験片は精密天秤で秤量し、直ちに腐食試験に供した。試験片は一つずつ内径6mm、長さ30mmの透明石英管に入れ、石英製の反応容器に取付けて、10<sup>-3</sup>Torr程度まで真空排気後に試験ヘリウムを導入した。Photo. 1に示されているように、ヘリウムはヘリウム導入管を通して各々の石英管内の試験片に直接吹きつけられた。加熱に先立って、室温で試験ヘリウムを流し約20時間の水分のパージングを行った。

腐食試験後の解析は、全試料に対して重量変化量の測定と炭素分析を行った。炭素分析は、二つに切断した試験片の一方について全炭素量を酸素気流中燃焼-赤外線吸収測定法により測定した。さらに酸化膜の表面観察、X線回折、EPMAによる酸化膜近傍の元素分析および金相観察もあわせて行った。

### 3. 実験結果

#### 3.1 酸化挙動

Table 3は、ここで述べる酸化挙動に対応した重量増加と、後に述べる脱浸炭に関する実験結果をまとめて示したものである。80°C/minおよび2°C/minで昇温したときの重量増加と900°Cでの腐食時間との関係をFig. 1およびFig. 2に示す。昇温速度が速い場合、約100時間を越えると、重量増加は中ホウ素H-XR(H-XRはハステロイXRの略称)≒低ホウ素H-XR<KSN<113MAの順であり、新藤らが同じ不純物組成のヘリウム中でNi基耐熱合金の腐食挙動を調べた結果<sup>(10)(13)</sup>と同等であった。昇温速度が遅い場合には、低ホウ素ハステロイXRを除いては、重量増加は昇温速度が速い場合に比べて、差はわずかであった。しかしながら、低ホウ素ハステロイXRは、昇温速度の遅い場合は昇温速度の速い場合と比べて、重量増加は著しく大きくなった。

Fig. 3およびFig. 4は、それぞれ80°C/minおよび2°C/minで昇温した場合の重量増加の二乗を時間に対してプロットしたものである。その結果は、重量増加は両方の昇温速度で試験した4合金に対して、ほぼ放物線則に従っていると判断できる。各合金間および低ホウ素ハステロイXRでみられた昇温速度の違いによる重量変化の相異は、主にFig. 3, 4の各直線の傾きである放物線速度定数の違いによっていると見える。

高温ガス炉近似ヘリウム中での腐食による重量変化は酸化による重量増加と合金元素の蒸発損失および脱浸炭の寄与によっていると考えられる。新藤ら<sup>(13)</sup>によれば、ここで調べられているようなNi基耐熱合金の高温ガス炉近似ヘリウム中での合金元素の蒸発は、主に蒸気圧の高いCr, Mnを主体として起り、950°C以上になると無視できなくなると報告されている。ここでは試験

温度は 900 °C であるので、Cr, Mn の蒸発による重量変化は無視することができる。また、後に述べるように、原研B型ヘリウム中でこれらの合金は浸炭傾向を示すが、その浸炭量はわずかであり、重量変化への寄与も無視することができた。そこで、ここで調べられた重量変化は、酸化による重量増加とみなすことができ、これらの合金の酸化が放物線則に従っているといえることができる。

### 3.2 表面酸化膜の外観および EPMA 観察

腐食試験後の試験片の外観写真を Photo. 2, 3, 4 に示す。Photo. 2 は低ホウ素ハステロイ XR について、昇温速度が速い場合と遅い場合および 900 °C での試験時間 24 h と 500 h を比較してある。ここでは、昇温速度の遅い 24 h の試験片は他と比較して緑色がかっており色調が異っていた。Photo. 3 は中ホウ素ハステロイ XR の外観写真の比較であり、Photo. 2 と同様に、昇温速度の遅い 24 h の試験片は他と色調が異っている。昇温速度の速い 24 h の試験片の一部分にも色調が変化している部分が認められる。一方、Photo. 4 に示したように、113 MA および KSN は、ハステロイ XR でみられたような昇温速度の違いによる表面酸化膜の色調の差は認められなかった。

Photo. 5 および Photo. 6 は低ホウ素ハステロイ XR の 24 h 腐食試験片の EPMA 観察結果を、それぞれ両方の昇温速度について示している。昇温速度が遅い Photo. 6 の場合には、昇温速度が速い Photo. 5 の場合に比べて、酸化膜の Cr の濃度が高く、また表面皮膜が厚くなっているために Ni の濃度は低い。Photo. 7 および Photo. 8 は中ホウ素ハステロイ XR の 24 h 腐食試験片の EPMA 観察結果を示したものであり、前者が昇温速度が速い場合、後者が昇温速度が遅い場合である。ここでも、昇温速度が遅い場合には、酸化膜表面に Cr の富化が認められ、また、先ほどの低ホウ素材の結果 (Photo. 6) と比べると酸化膜表面は平滑である。

ハステロイ XR の腐食試験片について、表面酸化皮膜近傍の断面を EPMA 観察した結果が Photo. 9 および Photo. 10 である。耐酸化性を測定する手段の一つとして、これまで脱クロム層の深さの測定<sup>(6)(13)</sup>が行われてきたが、腐食試験温度が 900 °C で、試験時間も最長 500 h と短い本実験では、短時間試験での脱クロム層深さの測定は困難であった。そのため、ここでは 500 h の腐食試験片の表面酸化膜近傍の EPMA 観察の結果を示した。Photo. 9 は低ホウ素ハステロイ XR の両昇温速度の試験片の EPMA 観察の比較である。酸化膜は従来の研究<sup>(6)(13)</sup>で示されたものと同様に、両昇温速度で外側に Mn の多い  $MnCr_2O_4$  スピネル酸化物があり、内側が  $Cr_2O_3$  となっているが、昇温速度が遅い場合、酸化皮膜も厚くなっている。Photo. 10 は中ホウ素ハステロイ XR の EPMA 観察の結果であり、この場合も Photo. 9 と同様に、両方の昇温速度で酸化膜は外側が  $MnCr_2O_4$  内側が  $Cr_2O_3$  からなっている。しかしながら、Photo. 9 および Photo. 10 で Cr と Mn の線分析結果を比較すると、昇温速度が遅い場合には、昇温速度が速い場合と比較して、表面酸化皮膜中で Cr に対する Mn の濃度が低い傾向がうかがえる。このことは先ほどの酸化膜表面の EPMA 観察の結果とも一致し、昇温速度が遅い場合には、昇温過程で Mn より Cr の酸化が優先し、Photo. 2 および Photo. 3 で認められた昇温速度の違いによる表面酸化膜の色調の差の原因となっていると考えられる。

Photo. 11～14は、それぞれ腐食試験を行った4合金の酸化膜表面のSEM観察写真を示している。Photo. 11およびPhoto. 12の低ホウ素あるいは中ホウ素ハステロイXRでは、24時間の試験で、酸化膜は母相の金属結晶粒界上に盛り上っている傾向があるが、試験時間が長くなるに従って、そのような盛り上りは消えていき、酸化膜表面は平滑となっている。一方、Photo. 13およびPhoto. 14の113MAおよびKSNでは、酸化初期に母相の金属結晶粒界上にできた酸化皮膜の盛り上りは、時間とともにさらに成長していき、場合によってはPhoto. 14にみられるように、そのような場所での酸化膜の剥離も起っている。

### 3.3 脱浸炭挙動

昇温から恒温保持を通じての合金中の炭素含有量の変化については、Table 3, Fig. 5およびFig. 6の結果が得られた。Fig. 5は昇温速度が速い場合、Fig. 6は昇温速度が遅い場合の結果である。たて軸は、浸炭量として試験片単位表面積当りの炭素含有量の変化を示している。Fig. 5の昇温速度が速い場合、合金間で浸炭量に差はあるものの、腐食初期に著しい浸炭が起り、浸炭が進む場合は、その後は徐々に進行していくことがわかる。腐食初期の著しい浸炭の直後、浸炭量が一度減少する傾向も認められるが、これは、初期浸炭と酸化の進行に伴う脱クロム層形成との相互作用によっているかもしれない。浸炭量の中ホウ素ハステロイXRが最も多く、続いて低ホウ素ハステロイXRであり、113MAおよびKSNは浸炭傾向を示すものの浸炭量はわずかである。一方、昇温速度の遅いFig. 6では、腐食初期での急激な浸炭といった現象はほとんど見られなくなり、4合金の中で最も浸炭量の多い中ホウ素ハステロイXRの場合でも、浸炭は最初から徐々に進行している。両方の昇温速度の場合を比較すると、明らかに昇温速度の速い場合に初期浸炭量が大きいが、約100時間後の定常状態達成以後は、両方で浸炭速度に大きな差は認められないようである。

これらのことは、昇温速度が速い場合に認められた腐食初期の著しい浸炭は、酸化による造膜反応と合金表面での浸炭反応が同時に起ったためにもたらされた結果であると考えられる。一方、昇温速度が遅い場合には、浸炭反応に比べて酸化反応が優先する低温に比較的長時間おかれるため、その間に表面に薄い酸化膜が形成され、900℃における浸炭はこの酸化膜を通して進行したと考えられる。また、両方の昇温速度で、定常状態達成以後は、すでに表面に形成された酸化膜を通して浸炭は進行しているとみることができる。

本実験で得られた結果では、浸炭量はハステロイXRの中ホウ素材、低ホウ素材が多く、113MAおよびKSNの浸炭量はわずかであった。新藤らの報告では<sup>(10)(13)</sup>、原研B型ヘリウム中でここで使用したのと同じ低ホウ素のハステロイXR(2.8ppmB)、113MA、KSNは900℃では浸炭し、浸炭量はH-XR > 113MA ≈ KSNであり、また1000℃では低ホウ素ハステロイXRおよび113MAは若干浸炭するが、KSNは脱炭していた。これらの挙動は基本的には雰囲気と合金間の炭素活量の相違によるとして説明されていた。ハステロイXRについてホウ素量と腐食挙動を調べた結果では、ホウ素は耐酸化性には影響を与えないが、ホウ素量を増すと浸炭量が増すといわれている<sup>(14)</sup>。ここで行った腐食試験では、耐酸化性は両方の昇温速度で、中ホウ素ハステロイXRが最もよく、ここで認められた各合金間の浸炭量の差は耐酸化性の違いによる

よりもむしろホウ素を添加した Type 316 鋼で指摘されている<sup>(15)</sup> ように合金の炭素活量等の違いによっていると考えられる。Photo. 15 および Photo. 16 は 900°C で 500 h 腐食試験を行った低ホウ素および中ホウ素ハステロイ XR の酸化皮膜およびその近傍の組織を表している。Photo. 15 は低ホウ素材、Photo. 16 は中ホウ素材のそれぞれ研磨したままの組織および A-II 腐食液（過塩素酸，n-ブチルセルゾルブ，水，エタノール，体積比；1:7:1:7）で電解腐食を行った金属組織である。Photo. 15 の低ホウ素材では，酸化皮膜はやや厚く，また粒界および粒内に塊状の炭化物が認められるだけでなく，粒内には板状あるいは針状の炭化物が数多く認められる。一方，Photo. 16 の中ホウ素材では，酸化皮膜は薄く，粒界および粒内には比較的大きな塊状の炭化物が認められるが，先ほど認められた粒内における板状あるいは針状の炭化物はほとんどみられなくなり，粒内には微細な粒状の炭化物が数多く認められている。ハステロイ XR の中ホウ素材の浸炭量が多い理由は，合金内の炭素活量の変化あるいは炭化物の析出形態，析出のし易さが変化したためであろうと考えられる。

## 4. 討 論

### 4.1 酸化挙動

昇温速度の違いによって，明らかに酸化挙動の違いがみられたのは，低ホウ素ハステロイ XR であり，中ホウ素ハステロイ XR，113 MA および KSN は相違はわずかであった。また，酸化皮膜の外観および EPMA 観察の結果では，二種のハステロイ XR のいずれでも，昇温速度が速い場合と比べて昇温速度が遅い場合に，酸化皮膜表面では Mn が少く Cr が多い酸化膜ができ，色調に差を生じていたが，それは低ホウ素材に特有の現象ではなかった。113 MA および KSN では昇温速度の違いによる酸化膜の色調の違いも認められなかった。

異なる溶製品のハステロイ XR について原研 B 型ヘリウム中での耐食性を比較した結果では，主要合金成分について同等とみなせる製品に対しても，耐酸化性に違いが認められる場合があり，耐酸化性の相違に関連のある因子として，表面に形成される  $MnCr_2O_4$  スピネル酸化膜の配向性あるいは合金の結晶粒度の違い等が指摘された<sup>(16)</sup>。そこで，本実験の試料についてもこの 2 点についての検討を行った。Fig. 7 はここで試験した二種類のハステロイ XR の 900°C, 500 h 腐食後の試験片について表面より X 線回折を行って  $MnCr_2O_4$  の回折ピーク高さの比較をしたものである。両合金とも酸化膜としては  $MnCr_2O_4$  と  $Cr_2O_3$  の回折ピークが認められたが，ここでは外側の酸化皮膜である  $MnCr_2O_4$  の各回折ピーク高さを比較している。昇温速度が遅い場合には，(220) 面や (440) 面からの回折ピークが高くなり，それらに比較して (311) 面からの回折ピークが低くなるという傾向が認められる。その傾向は (220)/(311) あるいは (440)/(311) のような回折ピーク高さの比をとったとき，特に低ホウ素材の場合に著しいといえ，先に述べた異なる溶製品のハステロイ XR の比較における耐酸化性が悪い場合の結果<sup>(16)</sup> と対応している。

また，合金の結晶粒度に関しては，ハステロイ XR の低ホウ素材および中ホウ素材の試験片は，

よりもむしろホウ素を添加した Type 316 鋼で指摘されている<sup>(15)</sup> ように合金の炭素活量等の違いによっていると考えられる。Photo. 15 および Photo. 16 は 900°C で 500 h 腐食試験を行った低ホウ素および中ホウ素ハステロイ XR の酸化皮膜およびその近傍の組織を表している。Photo. 15 は低ホウ素材、Photo. 16 は中ホウ素材のそれぞれ研磨したままの組織および A-II 腐食液（過塩素酸，n-ブチルセルゾルブ，水，エタノール，体積比；1:7:1:7）で電解腐食を行った金属組織である。Photo. 15 の低ホウ素材では，酸化皮膜はやや厚く，また粒界および粒内に塊状の炭化物が認められるだけでなく，粒内には板状あるいは針状の炭化物が数多く認められる。一方，Photo. 16 の中ホウ素材では，酸化皮膜は薄く，粒界および粒内には比較的大きな塊状の炭化物が認められるが，先ほど認められた粒内における板状あるいは針状の炭化物はほとんどみられなくなり，粒内には微細な粒状の炭化物が数多く認められている。ハステロイ XR の中ホウ素材の浸炭量が多い理由は，合金内の炭素活量の変化あるいは炭化物の析出形態，析出のし易さが変化したためであろうと考えられる。

## 4. 討 論

### 4.1 酸化挙動

昇温速度の違いによって，明らかに酸化挙動の違いがみられたのは，低ホウ素ハステロイ XR であり，中ホウ素ハステロイ XR，113 MA および KSN は相違はわずかであった。また，酸化皮膜の外観および EPMA 観察の結果では，二種のハステロイ XR のいずれでも，昇温速度が速い場合と比べて昇温速度が遅い場合に，酸化皮膜表面では Mn が少く Cr が多い酸化膜ができ，色調に差を生じていたが，それは低ホウ素材に特有の現象ではなかった。113 MA および KSN では昇温速度の違いによる酸化膜の色調の違いも認められなかった。

異なる溶製品のハステロイ XR について原研 B 型ヘリウム中での耐食性を比較した結果では，主要合金成分について同等とみなせる製品に対しても，耐酸化性に違いが認められる場合があり，耐酸化性の相違に関連のある因子として，表面に形成される  $MnCr_2O_4$  スピネル酸化膜の配向性あるいは合金の結晶粒度の違い等が指摘された<sup>(16)</sup>。そこで，本実験の試料についてもこの 2 点についての検討を行った。Fig. 7 はここで試験した二種類のハステロイ XR の 900°C, 500 h 腐食後の試験片について表面より X 線回折を行って  $MnCr_2O_4$  の回折ピーク高さの比較をしたものである。両合金とも酸化膜としては  $MnCr_2O_4$  と  $Cr_2O_3$  の回折ピークが認められたが，ここでは外側の酸化皮膜である  $MnCr_2O_4$  の各回折ピーク高さを比較している。昇温速度が遅い場合には，(220) 面や (440) 面からの回折ピークが高くなり，それらに比較して (311) 面からの回折ピークが低くなるという傾向が認められる。その傾向は (220)/(311) あるいは (440)/(311) のような回折ピーク高さの比をとったとき，特に低ホウ素材の場合に著しいといえ，先に述べた異なる溶製品のハステロイ XR の比較における耐酸化性が悪い場合の結果<sup>(16)</sup> と対応している。

また，合金の結晶粒度に関しては，ハステロイ XR の低ホウ素材および中ホウ素材の試験片は，

両方とも固溶化処理した薄い圧延板より切出され、結晶粒度は ASTM No 3~4 を目標に製造されたものである。Photo. 17 および Photo. 18 は低ホウ素ハステロイ XR の 24 h, 100 h, 500 h 腐食試験後の金属組織を、それぞれ昇温速度が速い場合と遅い場合について示している。また、Photo. 19 および Photo. 20 は同様に中ホウ素ハステロイ XR の結果である。中ホウ素材は低ホウ素材に比べて結晶粒はやや大きい。昇温速度の違いによって耐酸化性に違いの認められた低ホウ素材について、Photo. 17 および Photo. 18 の昇温速度の違う試験片を比較しても、結晶粒度の差は認められず、また混粒ともなっていない。従って、低ホウ素ハステロイ XR の結晶粒度は両方の昇温速度の試験片で同一であったということができ、ここで認められた昇温速度の違いによる耐酸化性の相違は、合金の結晶粒度に起因するものではないといえる。

酸化挙動に及ぼす昇温速度の影響については、低ホウ素ハステロイ XR に対して、昇温速度の違いによる耐酸化性の相違が認められ、 $MnCr_2O_4$  酸化膜の配向性が変化する傾向が認められた。ここでは、耐酸化性に寄与する因子についてまだ十分な解析ができていないため、はっきりした結論を出すことはできないが、現在進められている異なる溶製品のハステロイ XR に対する耐食性の比較試験の中で、耐酸化性に影響を与える因子が解明されていけば、ここで認められた昇温速度の違いによる耐酸化性の変化の原因も明らかになるであろう。

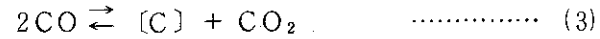
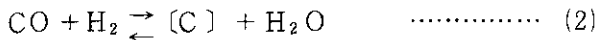
#### 4.2 脱浸炭挙動

昇温速度が非常に速い場合には、合金表面が酸化皮膜で覆われる前に、浸炭は酸化と同時に起り、そこでは短時間に著しい浸炭が起っている。また、昇温速度が遅い場合あるいは合金表面がすでに酸化膜で覆われている場合には、浸炭はこの酸化膜を通して徐々に進行しているとみられる。これらの結果は、高温ガス炉雰囲気での腐食挙動および材料の長期挙動解析の上で重要ないくつかの問題を示唆している。

合金が浸炭性雰囲気に置かれた場合、合金表面が直接浸炭性ガスに接していると著しい浸炭が起るのに対し、上記の実験結果より、高温ガス炉雰囲気中で形成される酸化皮膜は、障壁効果によってそのような著しい浸炭を抑えているということが出来る。ヘリウム中でのクリープや疲労により高温でき裂ができる場合、すでに形成している酸化皮膜が破れ、新しい合金素地が雰囲気ガスと直接接触するため、そこでは著しい浸炭が起ることが予測される。これは、すでに報告されているヘリウム中でのクリープ<sup>(17)(18)</sup>や疲労<sup>(19)</sup>における破断材の破断部近傍の浸炭量が多いという実験結果ともよく一致している。また、安定な酸化皮膜が形成されなかったり、皮膜の破壊が起るような場所がある場合には、そこで著しい浸炭が起ることが懸念される。高温ガス炉雰囲気中で形成される酸化皮膜は、合金素地が露出しているような場合での著しい浸炭を防ぐという効果があるが、ここで得られた実験結果からは、合金の炭素活量が低く浸炭しやすい合金については、酸化皮膜を通して徐々に浸炭は進行しており、このような雰囲気中で形成される酸化皮膜は完全に脱浸炭を防ぐようなものではないともいえる。今後、高温ガス炉雰囲気中で形成される酸化皮膜と脱浸炭の関係を明らかにするため、異なる酸素および炭素ポテンシャル雰囲気での試験や、長時間の脱浸炭挙動の解析等が必要であろう。

高温ガス炉雰囲気での脱浸炭に関与するガス反応として、たとえば次のような反応が考えられ

る\*。



これらの炭素活量は化学平衡論によれば、以下の式から求めることができる。

$$a_{\text{C}_1} = (P_{\text{CH}_4} / P_{\text{H}_2}^2) \cdot K_1 \quad \dots\dots\dots (4)$$

$$a_{\text{C}_2} = (P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2} / P_{\text{H}_2\text{O}}) \cdot K_2 \quad \dots\dots\dots (5)$$

$$a_{\text{C}_3} = (P_{\text{CO}}^2 / P_{\text{CO}_2}) \cdot K_3 \quad \dots\dots\dots (6)$$

ここで、 $K_1$ 、 $K_2$ 、 $K_3$  は各反応の平衡定数であり、標準自由エネルギー ( $\Delta G_T^0$ ) と次のように関係づけられる。

$$\ln K = - \frac{\Delta G_T^0}{RT} \quad \dots\dots\dots (7)$$

R は気体定数、T は絶対温度である。

(1)~(3)の反応の自由エネルギー<sup>(21)</sup>は、

$$(1)\text{式に対し } \Delta G_T^0 = 16520 - 12.25 T \log T + 15.62 T \quad \dots\dots\dots (8)$$

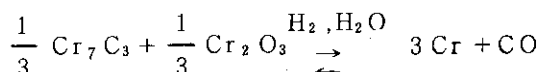
$$(2)\text{式に対し } \Delta G_T^0 = -30550 + 4.48 T \log T + 18.74 T \quad \dots\dots\dots (9)$$

$$(3)\text{式に対し } \Delta G_T^0 = -40800 + 41.7 T \quad \dots\dots\dots (10)$$

ここで実験されている高温ガス炉近似ヘリウム中での腐食では、熱的には非平衡状態にあるガスを高温で試験片と反応させているわけであるが、Collin ら<sup>(22)</sup>が行ったように(1)~(3)各々の反応式について独立に化学平衡を仮定して、原研B型ヘリウムの各反応による炭素活量を計算した結果がFig. 8である。式(1)の反応では原研B型ヘリウムは、計算上は炭素活量が1を越え、炭素の析出をもたらす。(2)および(3)式の反応では、ガスの炭素活量は800~1000°Cで $10^{-5}$ ~ $10^{-6}$ の範囲となっている。

高温ガス炉近似ヘリウム中で不純物ガス成分の量を変えて腐食試験を行った報告では、その浸炭挙動に $\text{CH}_4$ 量は影響しないという結果<sup>(23)(24)</sup>も得られている。また、Collin らは、まず $\text{CH}_4 - \text{H}_2$ の反応で鉄鋼を浸炭させて $\text{CH}_4 - \text{H}_2 - \text{N}_2$ 系での(1)式の反応速度を求め<sup>(25)</sup>、さらに $\text{CO} - \text{H}_2 - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{CH}_4 - \text{N}_2$ 系で(1)~(3)式の反応速度を検討し、後者の場合、(2)式の反応が浸炭の律速反応であるとしている<sup>(22)</sup>。高温ガス炉雰囲気は $\text{CO} - \text{H}_2 - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{CH}_4 - \text{He}$ 系であり、後者の系と一致しているが、Collin らの実験との大きな相違点は、Collin らの用いたFe-C合金は彼らの試験した雰囲気では酸化皮膜を形成しないのに対し、本実験で用いた合金は、ここで試験したヘリウム雰囲気でも表面に酸化皮膜を形成することである。従って、彼らの反応速度の検討結果を、直接本研究の結果にあてはめることはできない。本研究で用いた

\* 最近、高温ガス炉雰囲気では $\text{H}_2\text{O}$ と $\text{H}_2$ の存在下で次式のようなMicroclimate反応が起るとい報告<sup>(20)</sup>もあるが、ここではガスの持つ炭素活量を問題としているので省く。





合金に対しても、石英管中に水素封入することによって、合金表面に酸化膜を形成しない状態で、(1)式の $\text{CH}_4\text{-H}_2$ 系の反応が起り炭素の移行が生じることが確められている。

昇温速度を変えた実験およびそれらの浸炭速度の比較からは、合金素地が直接浸炭性雰囲気と接して著しい浸炭が起る場合と、表面酸化膜を通して徐々に浸炭が進行する場合があることが示されたが、このような明らかに異なる2つの浸炭過程が存在するという事は、それぞれの浸炭過程に参与している反応が異っているのではないかと推論される。どの浸炭過程にどのような反応が参与しているかは、今後さらに研究する必要があるが、たとえば合金素地が露出して著しい浸炭が起るような場合には、(1)の $\text{CH}_4$ が参与する反応も起るが、酸化皮膜を通して徐々に浸炭が起るような場合、 $\text{CO}$ あるいは $\text{H}_2$ が参与する(2)あるいは(3)のような反応が参与していたとも考えられる。

## 5. 結 言

ホウ素含有量の異なる2種類の Hasteloy XR と中間熱交換器伝熱管用に開発された SSS 113M A および KSN 合金のヘリウム中腐食挙動に及ぼす昇温速度の影響を調べた。試験温度までの昇温速度を  $80^\circ\text{C}/\text{min}$  と  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  の2種類とし、 $900^\circ\text{C}$  での原研B型ヘリウム中での腐食試験を行った結果、以下の知見を得た。

- (1) 昇温速度が速い場合、耐酸化性は Hasteloy XR (40 ppm B および 2.8 ppm B) が最もよく、続いて KSN, 113MA の順であり、従来の実験結果と一致した。
- (2) 昇温速度が遅い場合には、2.8 ppm B を含む低ホウ素 Hasteloy XR を除いては、昇温速度が速い場合と比べて耐酸化性の差はわずかであった。低ホウ素 Hasteloy XR については、昇温速度が遅い場合に、恒温保持の間にも耐酸化性が悪くなった。
- (3) 脱浸炭挙動は、各合金に共通して、昇温速度の違いにより明らかな相違が認められた。昇温速度が速い場合には、初期に著しい浸炭が起り、その後はゆるやかに浸炭が進むのに対し、昇温速度が遅い場合には、初期の著しい浸炭という現象がみられず、浸炭はゆるやかに進行した。これらの結果は、高温ガス炉雰囲気での浸炭挙動は、初期の酸化による造膜反応との競合が大きく関係していることを示している。
- (4) 浸炭量に関しては、40 ppm B を含む中ホウ素 Hasteloy XR が最も多く、続いて 2.8 ppm B を含む低ホウ素 Hasteloy XR であり、113MA および KSN は若干浸炭傾向を示すが、浸炭量としてはわずかであった。合金間の浸炭量の違いは、主に合金内の炭素活量あるいは炭化物の析出形態、析出のし易さ等の差に起因していると考えられた。

## 謝 辞

X線回折実験に際し便宜を計っていただいた斉藤保氏、EPMA観察で御協力いただいた菊地正彦氏さらに実験結果について討論していただいた塚田隆氏に感謝致します。

合金に対しても、石英管中に水素封入することによって、合金表面に酸化膜を形成しない状態で、(1)式の $\text{CH}_4\text{-H}_2$ 系の反応が起り炭素の移行が生じることが確められている。

昇温速度を変えた実験およびそれらの浸炭速度の比較からは、合金素地が直接浸炭性雰囲気と接して著しい浸炭が起る場合と、表面酸化膜を通して徐々に浸炭が進行する場合があることが示されたが、このような明らかに異なる2つの浸炭過程が存在するということは、それぞれの浸炭過程に関与している反応が異っているのではないかと推論される。どの浸炭過程にどのような反応が関与しているかは、今後さらに研究する必要があるが、たとえば合金素地が露出して著しい浸炭が起るような場合には、(1)の $\text{CH}_4$ が関与する反応も起るが、酸化皮膜を通して徐々に浸炭が起るような場合、 $\text{CO}$ あるいは $\text{H}_2$ が関与する(2)あるいは(3)のような反応が寄与していたとも考えられる。

## 5. 結 言

ホウ素含有量の異なる2種類の Hasteloy XR と中間熱交換器伝熱管用に開発された SSS 113M A および KSN 合金のヘリウム中腐食挙動に及ぼす昇温速度の影響を調べた。試験温度までの昇温速度を  $80^\circ\text{C}/\text{min}$  と  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  の2種類とし、 $900^\circ\text{C}$  での原研 B 型ヘリウム中での腐食試験を行った結果、以下の知見を得た。

- (1) 昇温速度が速い場合、耐酸化性は Hasteloy XR (40 ppm B および 2.8 ppm B) が最もよく、続いて KSN, 113MA の順であり、従来の実験結果と一致した。
- (2) 昇温速度が遅い場合には、2.8 ppm B を含む低ホウ素 Hasteloy XR を除いては、昇温速度が速い場合と比べて耐酸化性の差はわずかであった。低ホウ素 Hasteloy XR については、昇温速度が遅い場合に、恒温保持の間にも耐酸化性が悪くなった。
- (3) 脱浸炭挙動は、各合金に共通して、昇温速度の違いにより明らかな相違が認められた。昇温速度が速い場合には、初期に著しい浸炭が起り、その後はゆるやかに浸炭が進むのに対し、昇温速度が遅い場合には、初期の著しい浸炭という現象がみられず、浸炭はゆるやかに進行した。これらの結果は、高温ガス炉雰囲気での浸炭挙動は、初期の酸化による造膜反応との競合が大きく関係していることを示している。
- (4) 浸炭量に関しては、40 ppm B を含む中ホウ素 Hasteloy XR が最も多く、続いて 2.8 ppm B を含む低ホウ素 Hasteloy XR であり、113MA および KSN は若干浸炭傾向を示すが、浸炭量としてはわずかであった。合金間の浸炭量の違いは、主に合金内の炭素活量あるいは炭化物の析出形態、析出し易さ等の差に起因していると考えられた。

## 謝 辞

X線回折実験に際し便宜を計っていただいた齊藤保氏、EPMA観察で御協力いただいた菊地正彦氏さらに実験結果について討論していただいた塚田隆氏に感謝致します。

合金に対しても、石英管中に水素封入することによって、合金表面に酸化膜を形成しない状態で、(1)式の $\text{CH}_4\text{-H}_2$ 系の反応が起り炭素の移行が生じることが確められている。

昇温速度を変えた実験およびそれらの浸炭速度の比較からは、合金素地が直接浸炭性雰囲気と接して著しい浸炭が起る場合と、表面酸化膜を通して徐々に浸炭が進行する場合があることが示されたが、このような明らかに異なる2つの浸炭過程が存在するという事は、それぞれの浸炭過程に関与している反応が異っているのではないかと推論される。どの浸炭過程にどのような反応が関与しているかは、今後さらに研究する必要があるが、たとえば合金素地が露出して著しい浸炭が起るような場合には、(1)の $\text{CH}_4$ が関与する反応も起るが、酸化皮膜を通して徐々に浸炭が起るような場合、 $\text{CO}$ あるいは $\text{H}_2$ が関与する(2)あるいは(3)のような反応が寄与していたとも考えられる。

## 5. 結 言

ホウ素含有量の異なる2種類の Hastelloy XR と中間熱交換器伝熱管用に開発された SSS 113M A および KSN 合金のヘリウム中腐食挙動に及ぼす昇温速度の影響を調べた。試験温度までの昇温速度を  $80^\circ\text{C}/\text{min}$  と  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  の2種類とし、 $900^\circ\text{C}$  での原研 B 型ヘリウム中での腐食試験を行った結果、以下の知見を得た。

- (1) 昇温速度が速い場合、耐酸化性は Hastelloy XR (40 ppm B および 2.8 ppm B) が最もよく、続いて KSN, 113MA の順であり、従来の実験結果と一致した。
- (2) 昇温速度が遅い場合には、2.8 ppm B を含む低ホウ素 Hastelloy XR を除いては、昇温速度が速い場合と比べて耐酸化性の差はわずかであった。低ホウ素 Hastelloy XR については、昇温速度が遅い場合に、恒温保持の間にも耐酸化性が悪くなった。
- (3) 脱浸炭挙動は、各合金に共通して、昇温速度の違いにより明らかな相違が認められた。昇温速度が速い場合には、初期に著しい浸炭が起り、その後はゆるやかに浸炭が進むのに対し、昇温速度が遅い場合には、初期の著しい浸炭という現象がみられず、浸炭はゆるやかに進行した。これらの結果は、高温ガス炉雰囲気での浸炭挙動は、初期の酸化による造膜反応との競合が大きく関係していることを示している。
- (4) 浸炭量に関しては、40 ppm B を含む中ホウ素 Hastelloy XR が最も多く、続いて 2.8 ppm B を含む低ホウ素 Hastelloy XR であり、113MA および KSN は若干浸炭傾向を示すが、浸炭量としてはわずかであった。合金間の浸炭量の違いは、主に合金内の炭素活量あるいは炭化物の析出形態、析出し易さ等の差に起因していると考えられた。

## 謝 辞

X線回折実験に際し便宜を計っていただいた斉藤保氏、EPMA観察で御協力いただいた菊地正彦氏さらに実験結果について討論していただいた塚田隆氏に感謝致します。

## 参考文献

- (1) F.A.U. Huddle : Proc. Conf. Effects of Environment on Material Properties in Nuclear Systems, July 1-2, 1971, paper 17, British Nuclear Energy Society (1971).
- (2) R.A.U. Huddle : Proc. Conf. High Temperature Reactor and Process Applications, November 26-28, 1974, paper 40, British Nuclear Energy Society.
- (3) T. Kondo : Proc. Conf. Gas-Cooled Reactors Today, Bristol, England, September 20-24, 1982, paper 95, British Nuclear Society (1983).
- (4) H. Inouye : Nucl. Technol., 66 (1984) 392.
- (5) 新藤, 近藤 : 鉄と鋼, 62 (1976) 1540.
- (6) 新藤, 近藤 : 鉄と鋼, 68 (1982) 1628.
- (7) 田村, 近藤 : JAERI-M 9948 (1982).
- (8) A.V. Dean : KFA-IRW-1B-24/78, Kernforschungsanlage, Jülich (1978).
- (9) G.Y. Lai and W.R. Johnson : GA-A15790, General Atomic Company (1980).
- (10) 新藤, 鈴木, 近藤 : JAERI-M 83 - 108 (1983).
- (11) 鈴木, 新藤, 近藤 : JAERI-M 83 - 093 (1983).
- (12) 倉田, 近藤 : 未発表
- (13) 新藤, 塚田, 鈴木, 近藤 : JAERI-M 83 - 107 (1983).
- (14) 新藤 : 私信
- (15) 柚原 : 日本原子力学会誌, 23 (1981) 324.
- (16) 塚田 : 私信
- (17) Y. Kurata, Y. Ogawa and T. Kondo : Nucl. Technol., 66 (1984) 250.
- (18) M. Tamura et al. : Proc. Conf. Gas-Cooled Reactors Today, Bristol, England, September 20-24, 1982, paper 101, British Nuclear Energy Society (1983).
- (19) H. Tsuji and T. Kondo : Nucl. Technol., 66 (1984) 347.
- (20) K.G.E. Brenner and L.W. Graham : Nucl. Technol., 66 (1984) 404.
- (21) O. Kubaschewski and E. Evance : Metallurgical Thermochemistry, Pergamon Press, New York (1958).
- (22) R. Collin, S. Gunnarson and D. Thulin : Journal of The Iron and Steel Institute, 210 (1972) 777.
- (23) W.R. Johnson and L.D. Thompson : GA-A15565 (1979).
- (24) W.R. Johnson and M.T. Simnad : GA-A16462 (1982).
- (25) R. Collin, M. Brachaczek and D. Thulin : Journal of The Iron and Steel Institute, 207 (1969) 1122.

Table 1 Chemical composition of specimens (wt%).

	C	Si	Mn	Ni	Cr	W	Mo	Fe	Co	Al	Ti	Zr	B
H-XR	0.07	0.27	0.88	bal.	21.90	0.47	9.13	18.23	0.04	0.03	0.02	-	2.8*
H-XR	0.07	0.27	0.87	bal.	21.96	0.46	9.24	18.33	0.12	0.03	0.05	-	40*
113MA	0.033	0.03	0.01	bal.	22.96	18.08	-	0.04	0.02	0.002	0.51	0.03	-
KSN	0.03	0.042	0.009	bal.	15.26	25.26	-	0.72	0.005	0.11	0.26	0.029	-

\*:ppm

Table 2 Impurity levels in JAERI Type B helium ( $\mu\text{atm}$ ).

H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>
200 - 210	0.8 - 1.2	100 - 110	2 - 3	5 - 6

Table 3 Results of exposure tests at 900°C in JAERI Type B helium.

Material	Time at 900°C (h)	Higher heating rate		Lower heating rate	
		Weight gain (mg/cm <sup>2</sup> )	Carbon pick-up (mg/cm <sup>2</sup> )	Weight gain (mg/cm <sup>2</sup> )	Carbon pick-up (mg/cm <sup>2</sup> )
H-XR (2.8ppmB)	24	0.128	0.027	0.196	-0.008
	50	0.183	0.007	0.226	0.007
	100	0.210	0.021	0.352	-0.003
	237	0.277	0.035	0.509	0.016
	500	0.362	0.042	0.664	0.013
H-XR (40ppmB)	24	0.151	0.041	0.137	0.002
	50	0.173	0.034	0.173	0.007
	100	0.192	0.041	0.210	0.007
	237	0.283	0.054	0.333	0.015
	500	0.336	0.064	0.363	0.037
113MA	24	0.158	0.032	0.141	-0.008
	50	0.239	-0.003	0.187	0.002
	100	0.354	-0.003	0.347	-0.003
	237	0.493	0.019	0.569	0.003
	500	0.701	0.021	0.781	0.010
KSN	24	0.090	0.014	0.106	-0.003
	50	0.150	0.003	0.129	0.003
	100	0.230	-0.003	0.226	-0.008
	237	0.307	0.009	0.392	-0.003
	500	0.514	0.026	0.548	0.002

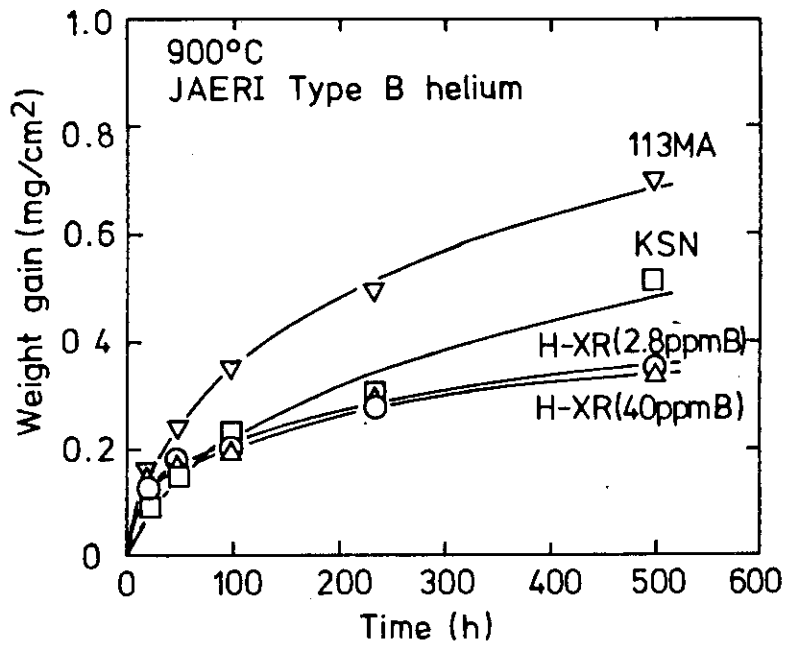


Fig. 1 Weight gain vs. time curves for higher heating rate specimens.

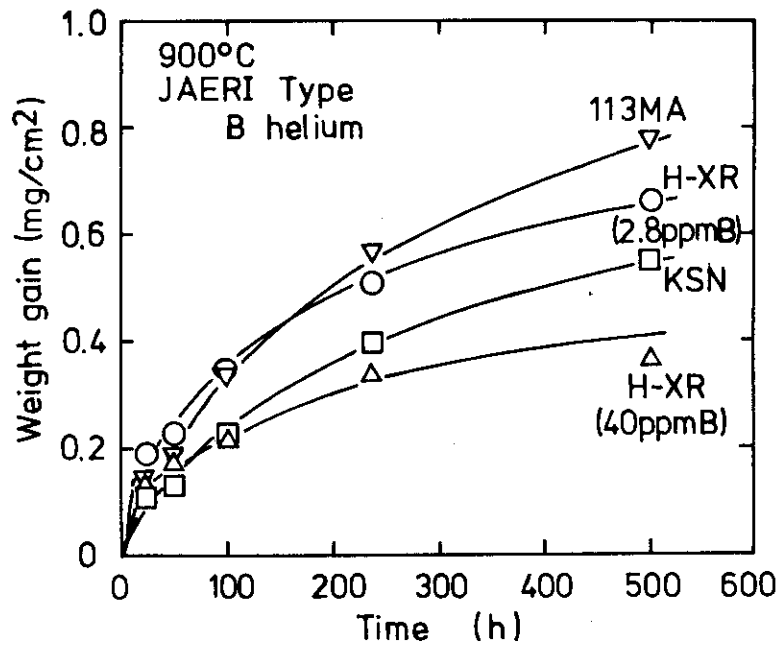


Fig. 2 Weight gain vs. time curves for lower heating rate specimens.

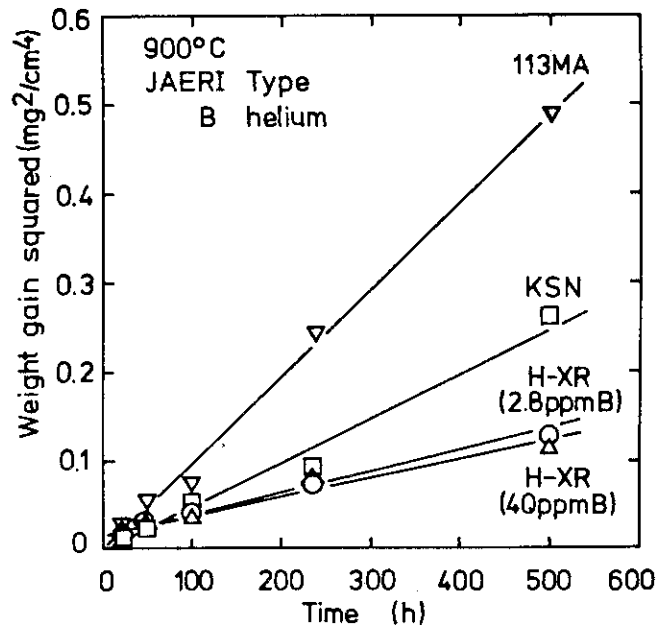


Fig. 3 Parabolic rate plots of weight gain for higher heating rate specimens.

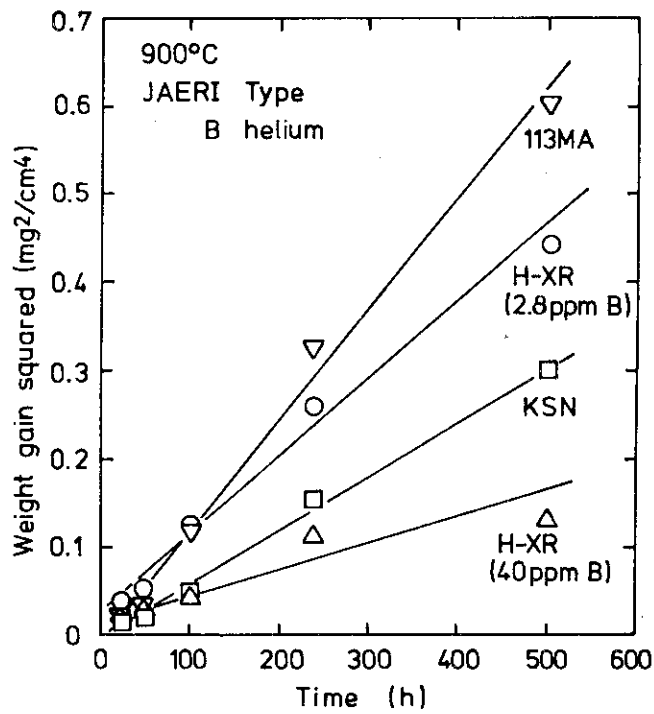


Fig. 4 Parabolic rate plots of weight gain for lower heating rate specimens.

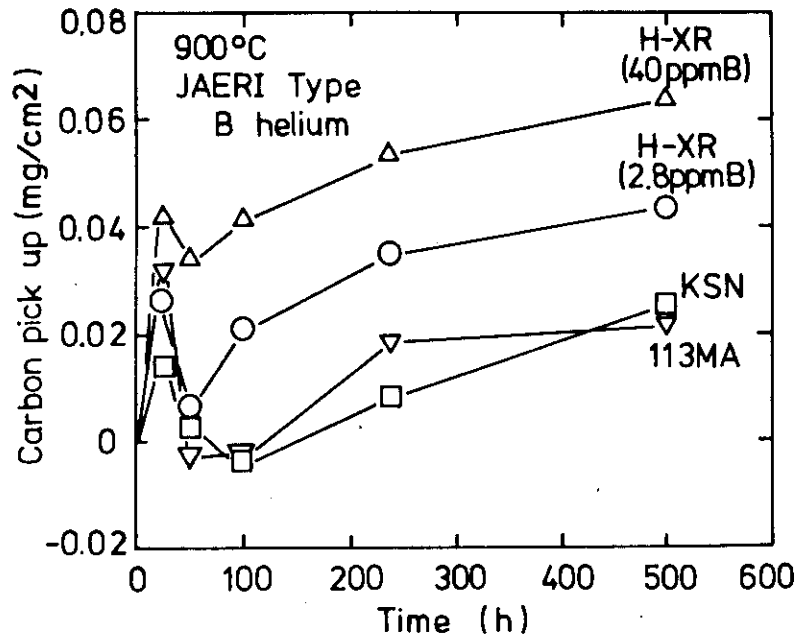


Fig. 5 Carbon increase for higher heating rate specimens at 900°C in JAERI Type B helium.

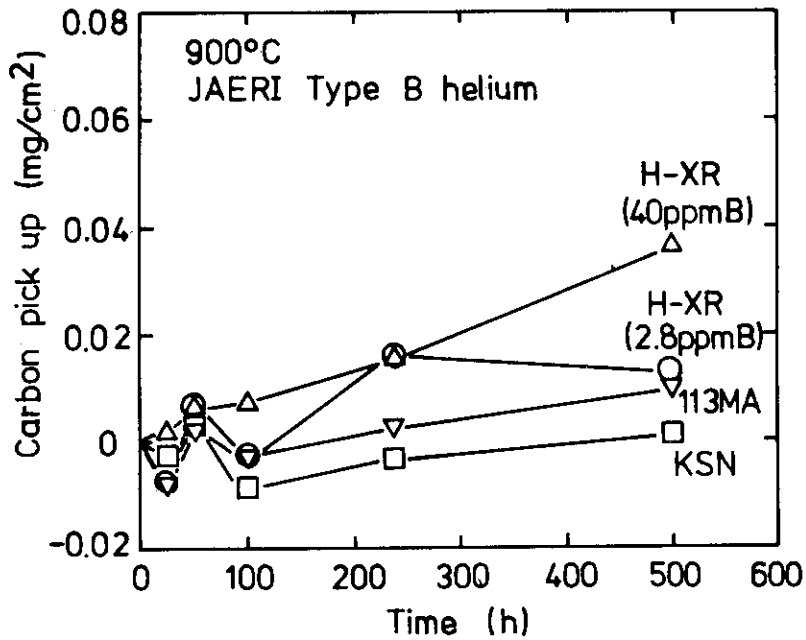


Fig. 6 Carbon increase for lower heating rate specimens at 900°C in JAERI Type B helium.



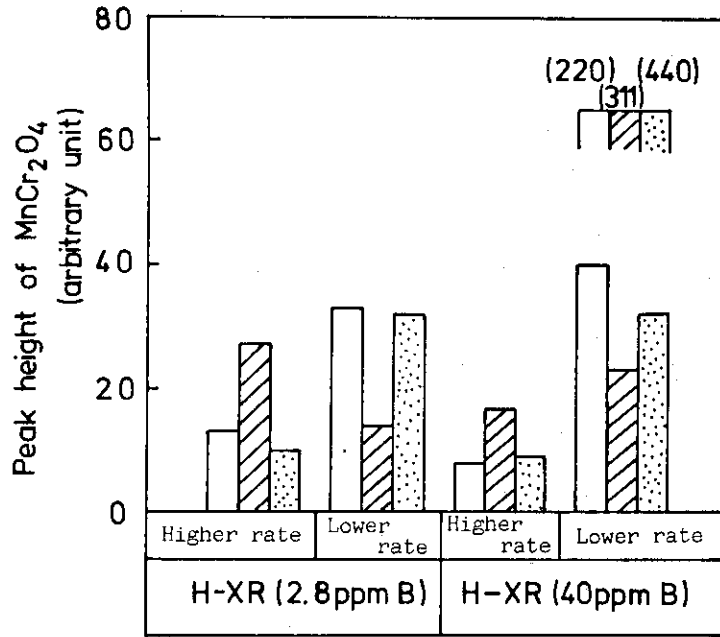


Fig. 7 Results of X-ray diffraction analysis of the oxide films formed on higher and lower heating rate Hastelloy -XR specimens after exposure for 500 h at 900°C.

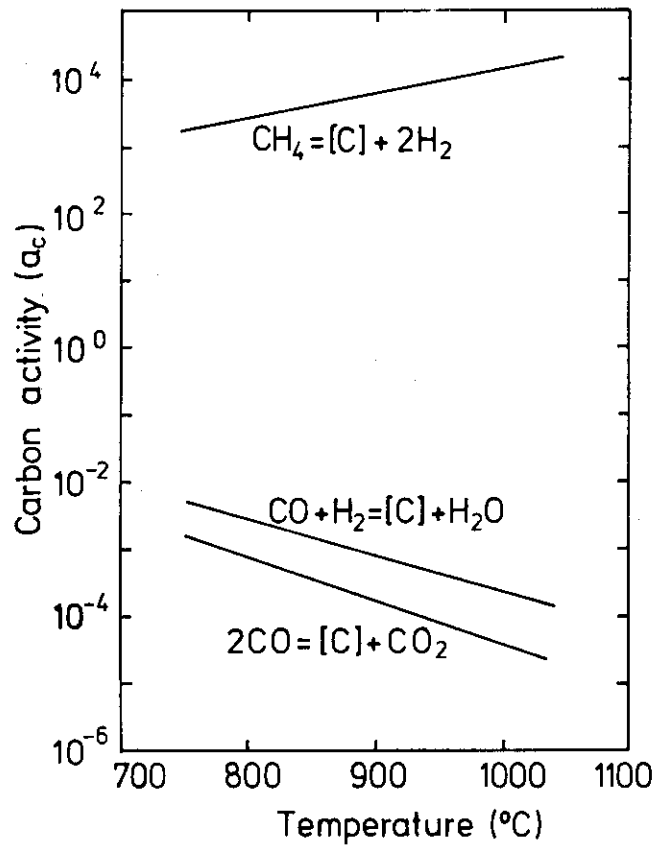


Fig. 8 Calculated carbon activities of JAERI Type B helium based on the reactions:  $CH_4 = [C] + 2H_2$ ,  $CO + H_2 = [C] + H_2O$  and  $2CO = [C] + CO_2$ .

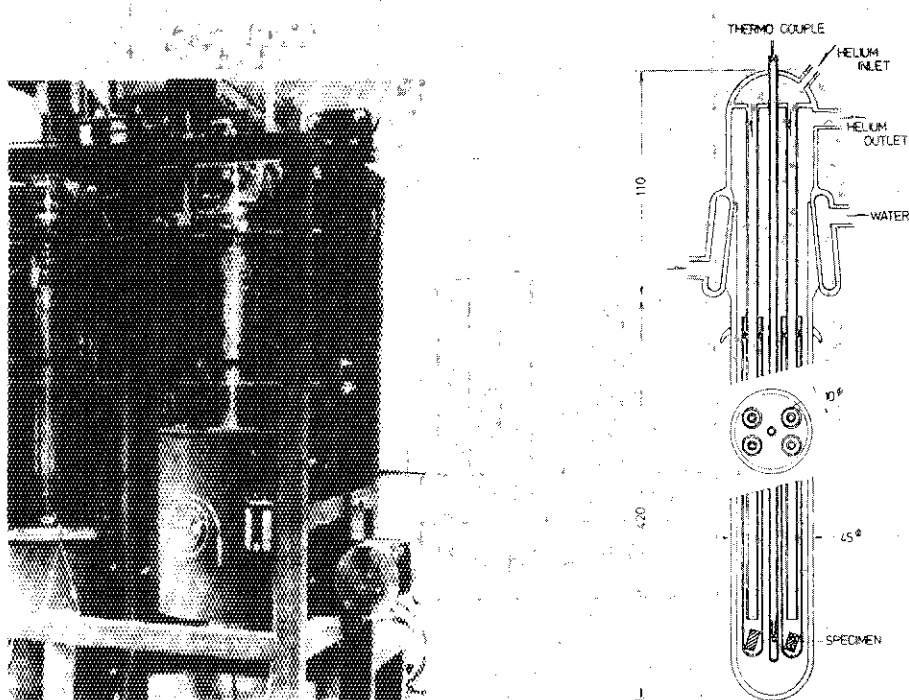


Photo. 1 General view of corrosion testing apparatus.

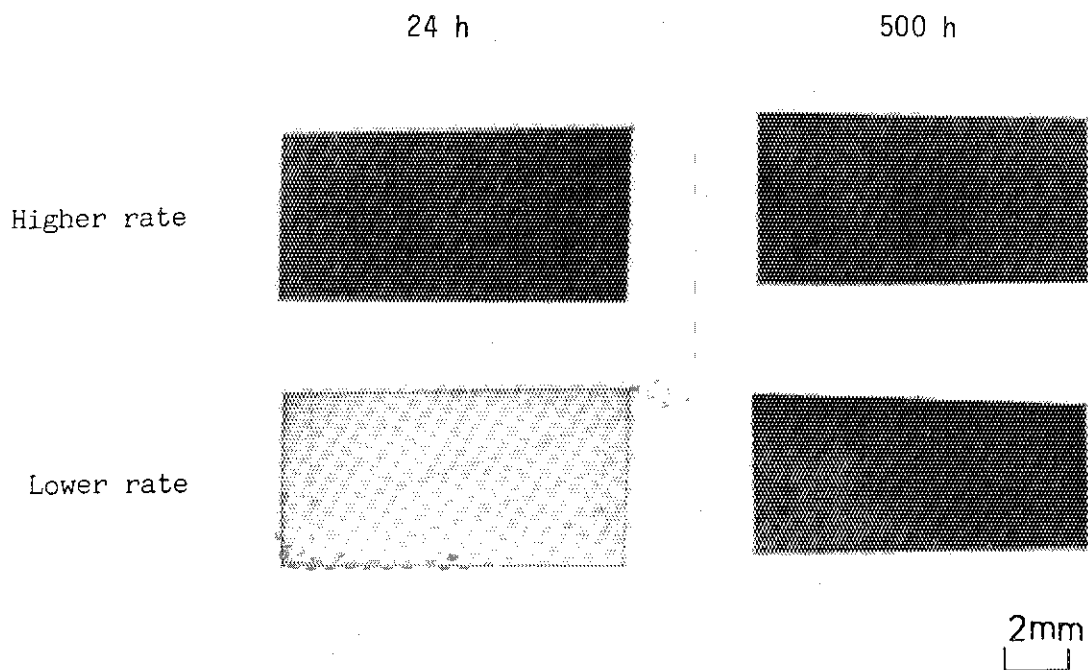


Photo. 2 Comparison of macrographs for higher and lower heating rate Hastelloy-XR(2.8 ppm B) specimens exposed to JAERI Type B helium at 900°C.

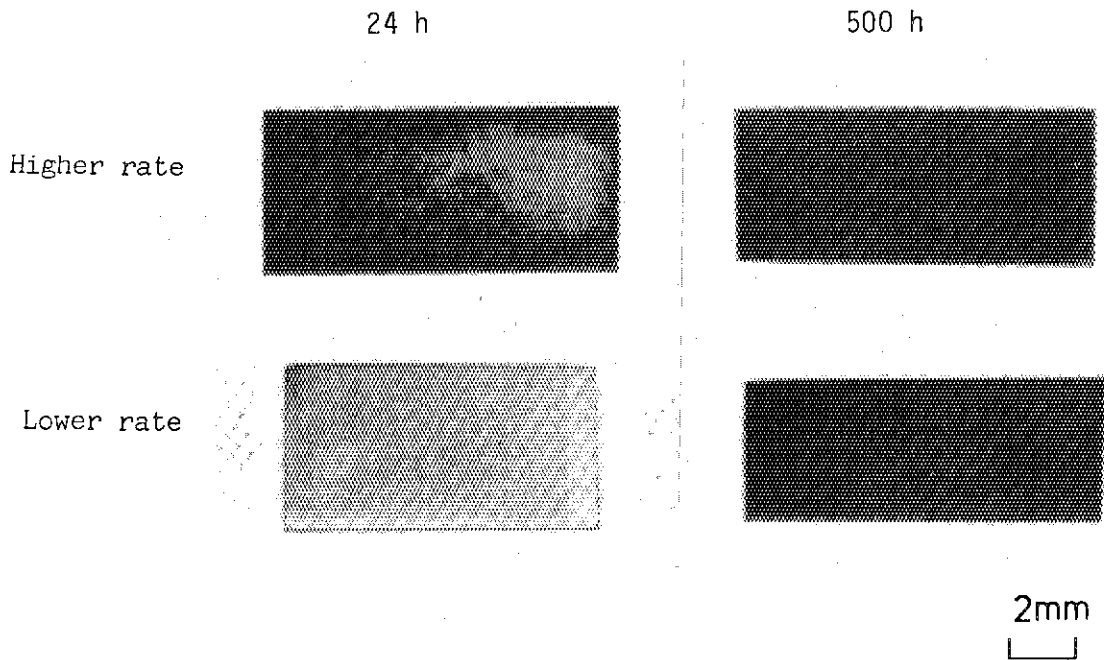


Photo. 3 Comparison of macrographs for higher and lower heating rate Hastelloy-XR(40 ppm B) specimens exposed to JAERI Type B helium at 900°C.

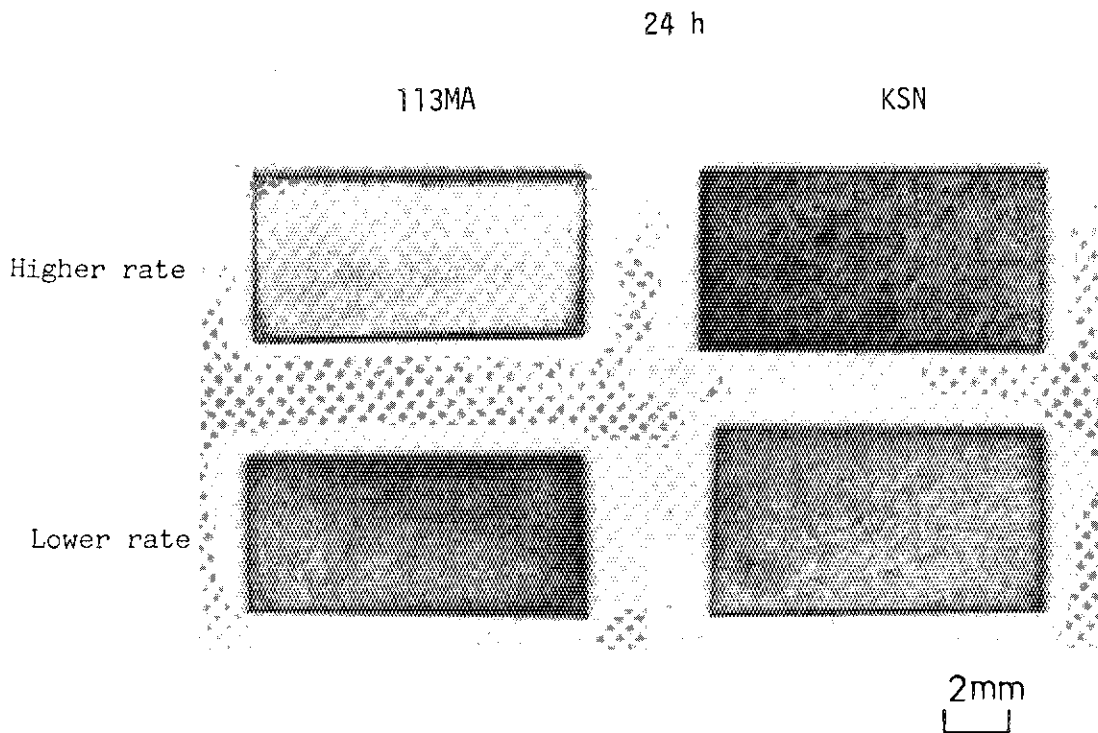


Photo. 4 Comparison of macrographs for higher and lower heating rate 113MA and KSN specimens exposed to JAERI Type B helium for 24 h at 900°C.

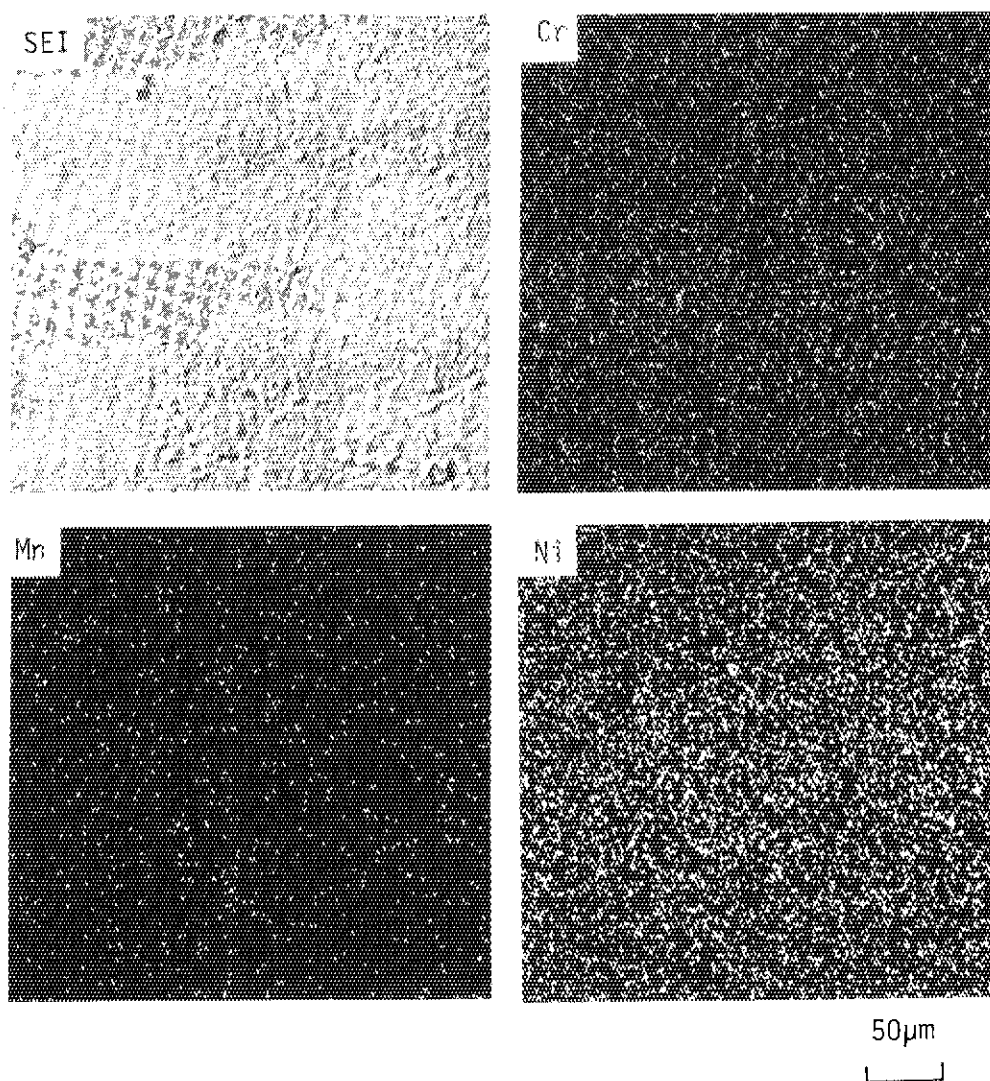


Photo. 5 Electron probe microanalysis of the higher heating rate Hastelloy-XR(2.8 ppm B) specimen exposed to JAERI Type B helium for 24 h at 900°C.

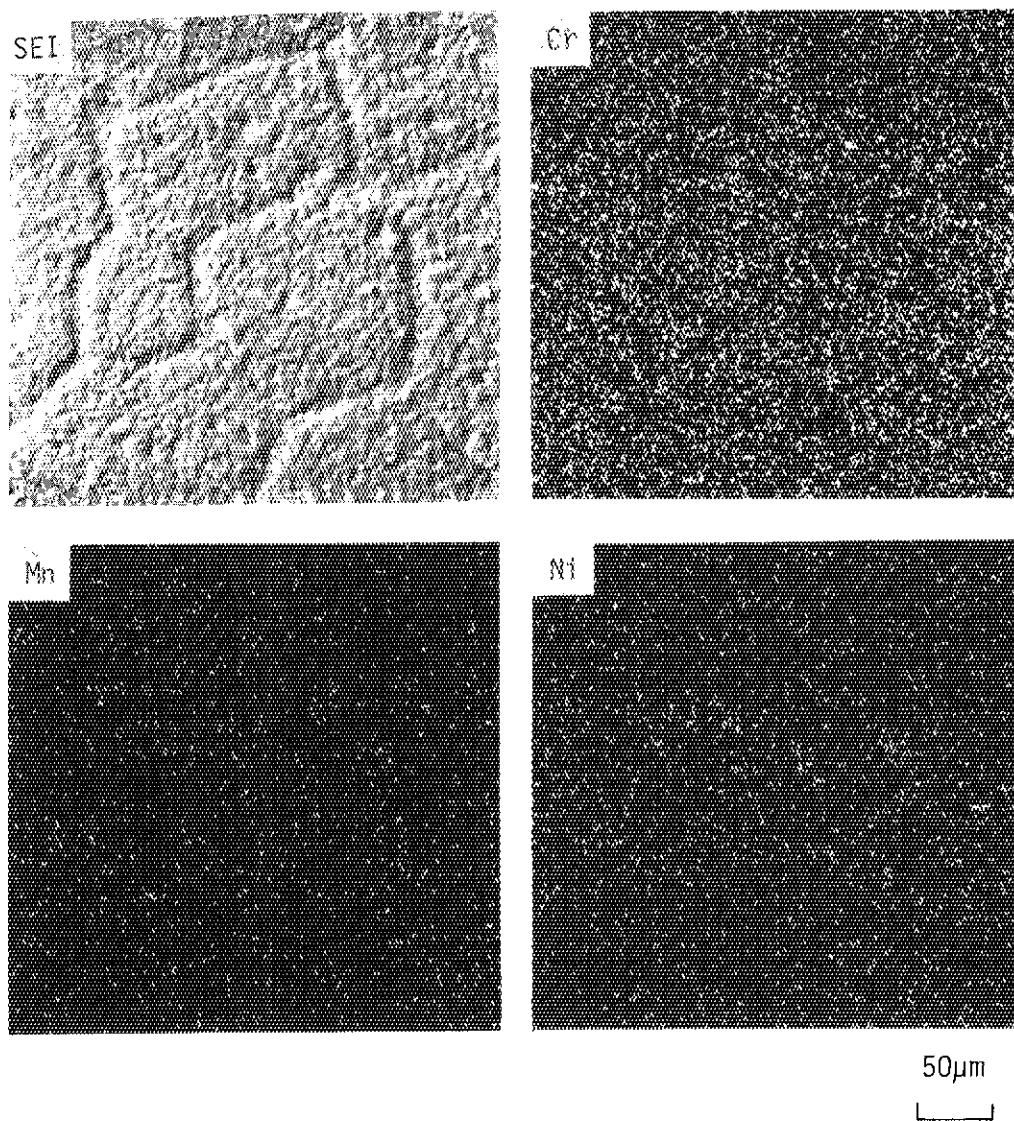


Photo. 6 Electron probe microanalysis of the lower heating rate Hastelloy-XR(2.8 ppm B) specimen exposed to JAERI Type B helium for 24 h at 900°C.

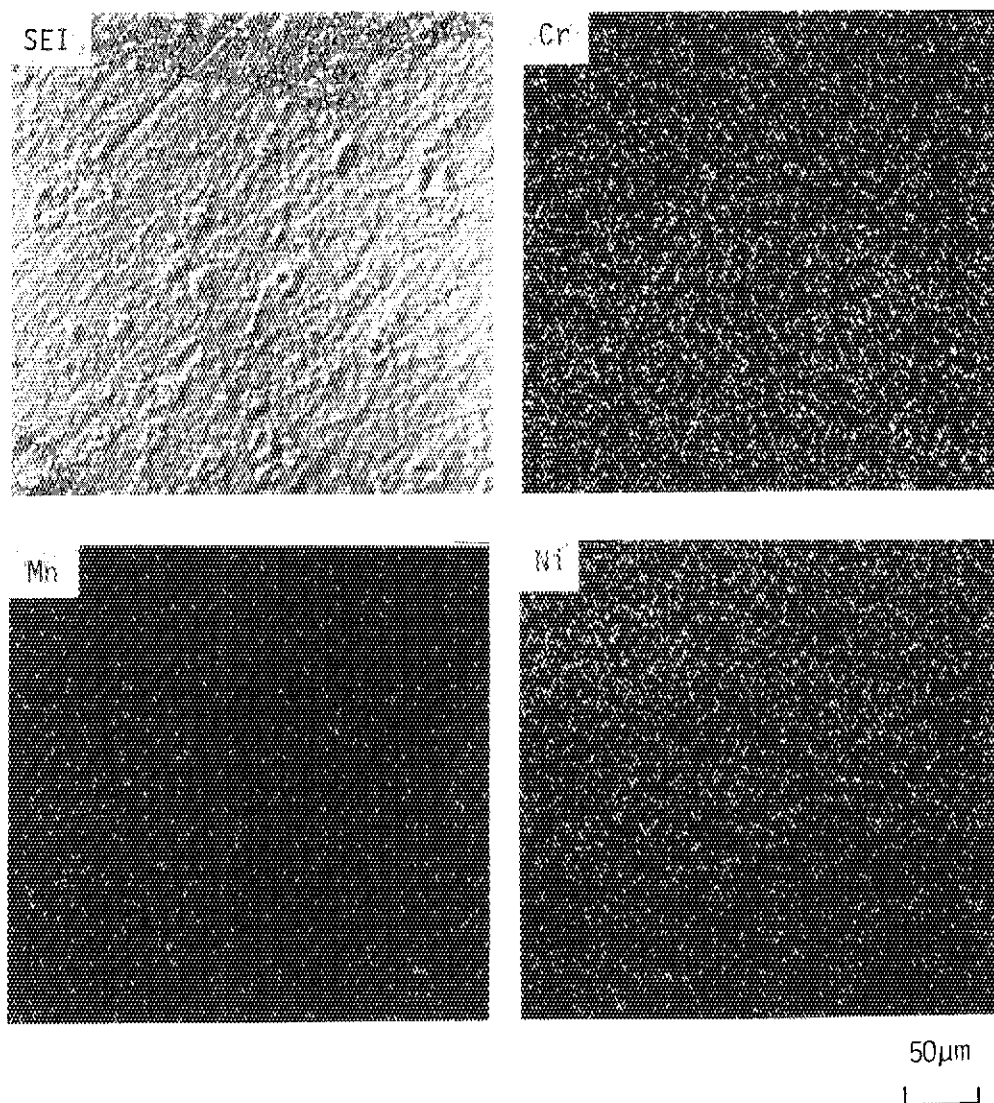


Photo. 7 Electron probe microanalysis of the higher heating rate Hastelloy-XR(40 ppm B) specimen exposed to JAERI Type B helium for 24 h at 900°C.

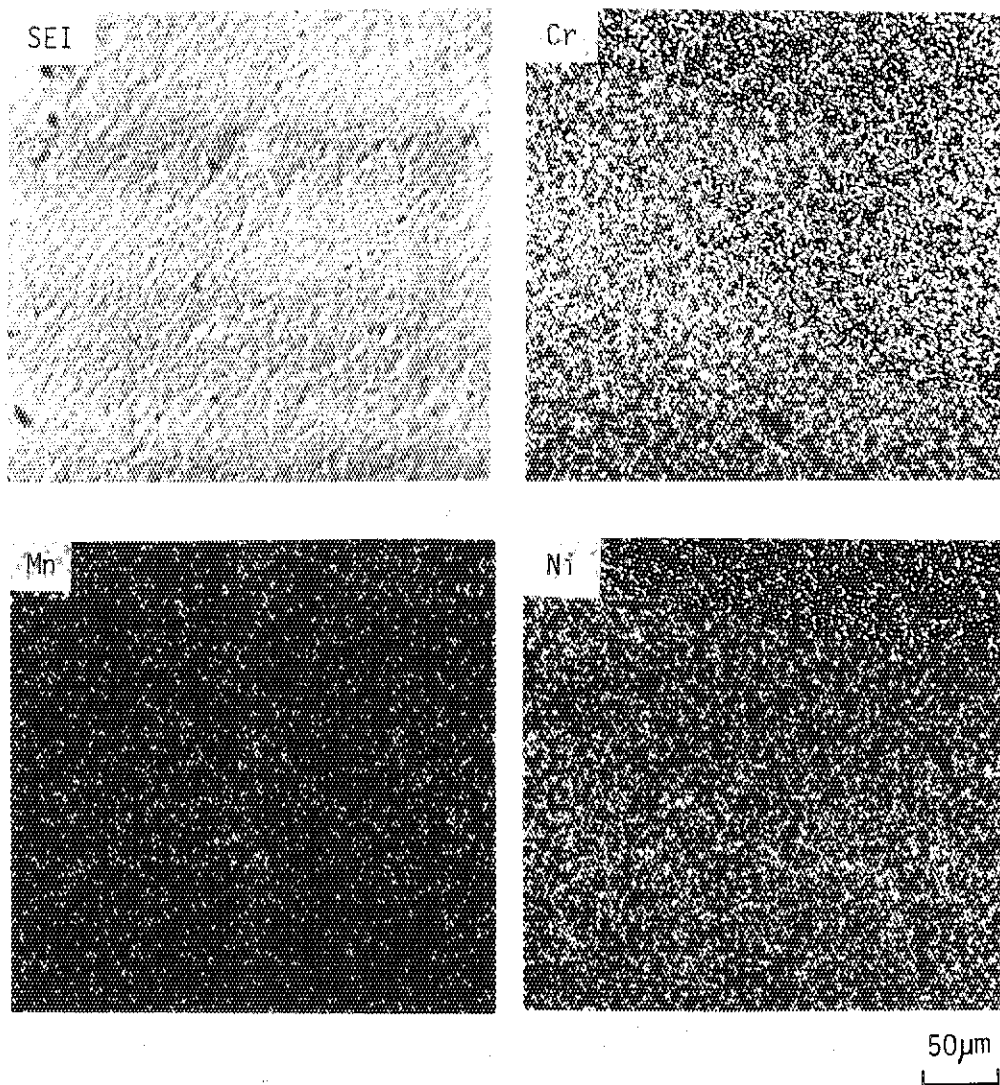


Photo. 8 Electron probe microanalysis of the lower heating rate Hastelloy-XR(40 ppm B) specimen exposed to JAERI Type B helium for 24 h at 900°C.

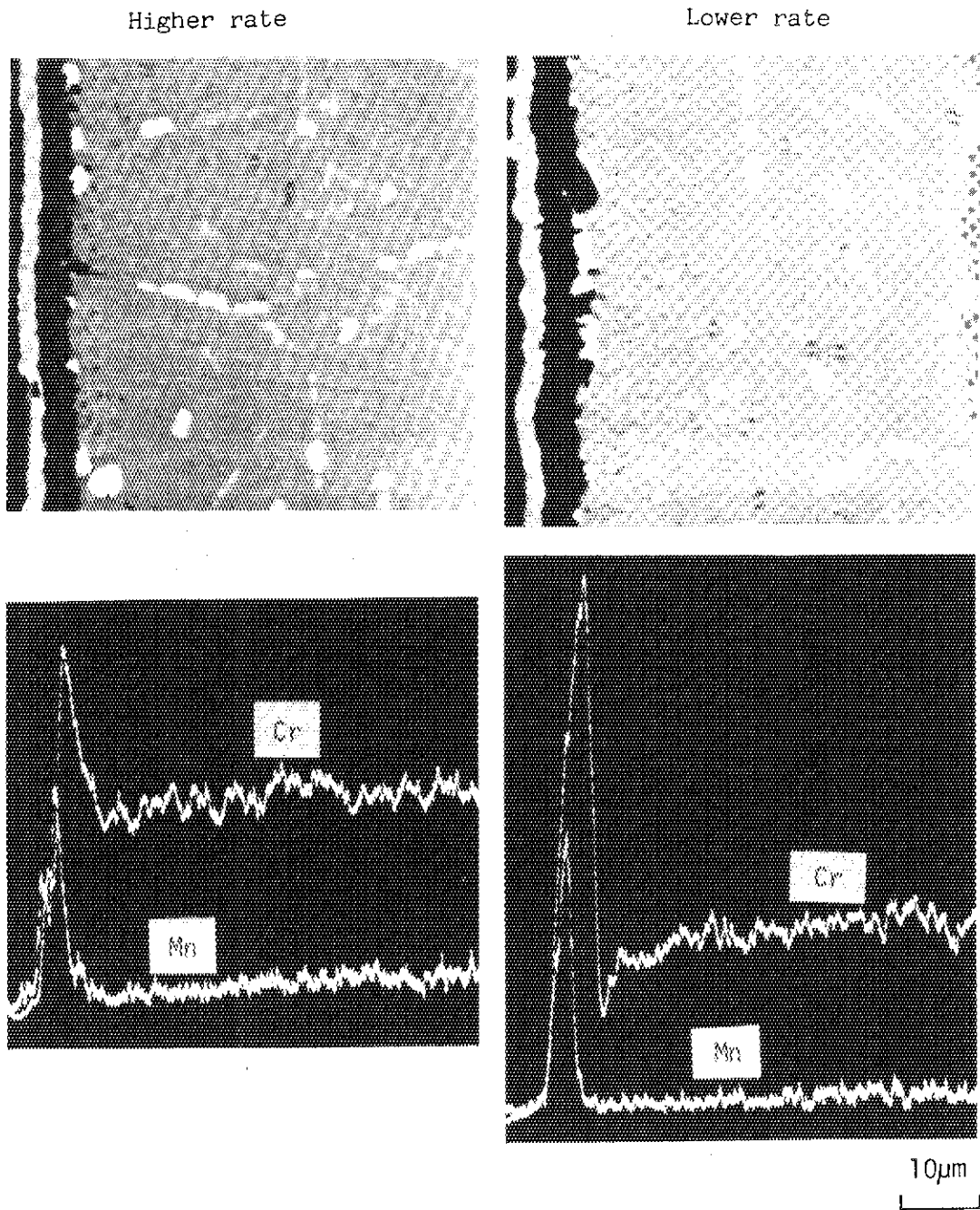


Photo. 9 Concentration profiles of Cr and Mn through the near-surface cross-section of higher and lower heating rate Hastelloy-XR(2.8 ppm B) specimens exposed to JAERI Type B helium for 500 h at 900°C.



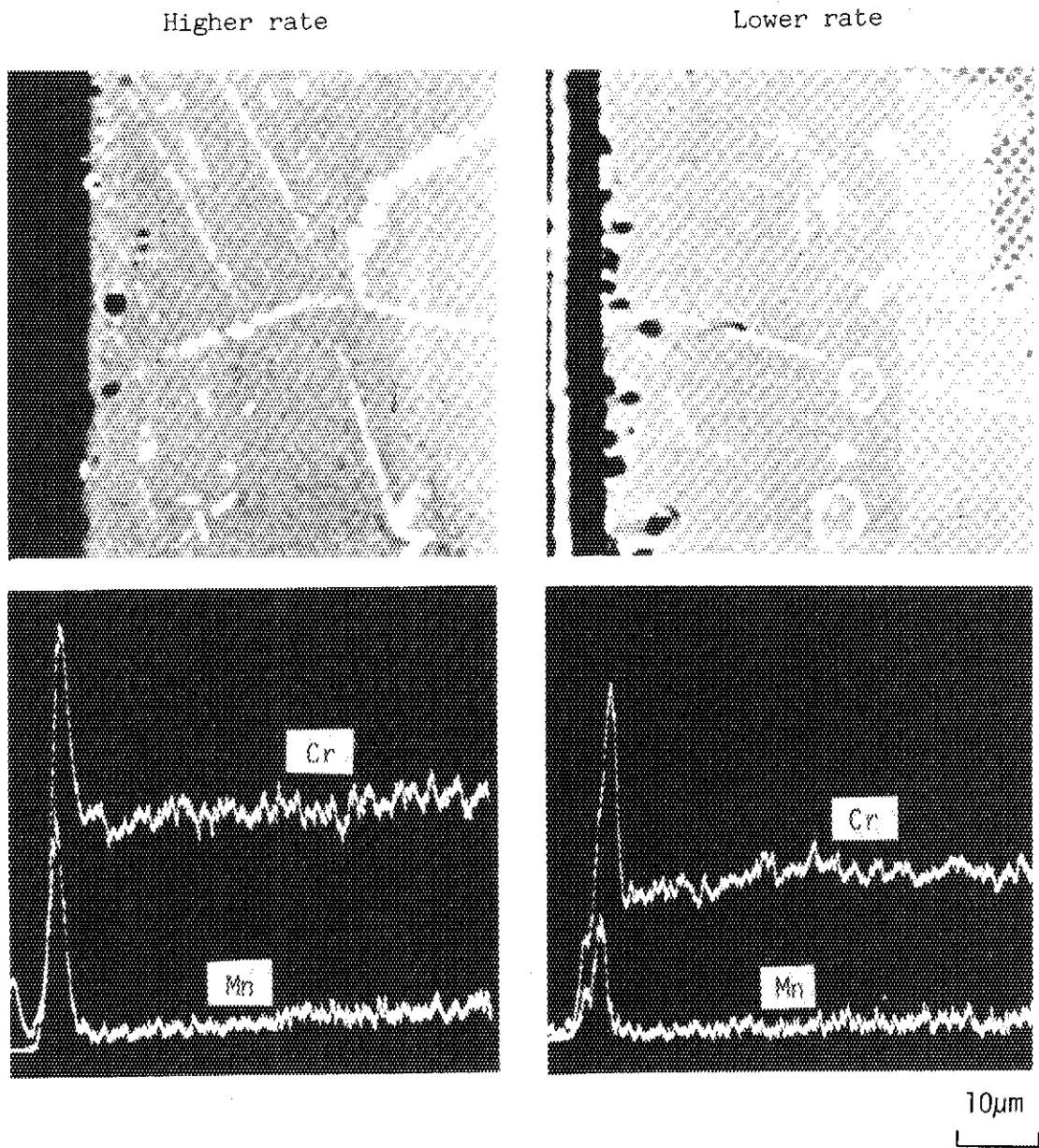


Photo. 10 Concentration profiles of Cr and Mn through the near-surface cross-section of higher and lower heating rate Hastelloy-XR(40ppm B) specimens exposed to JAERI Type B helium for 500 h at 900°C

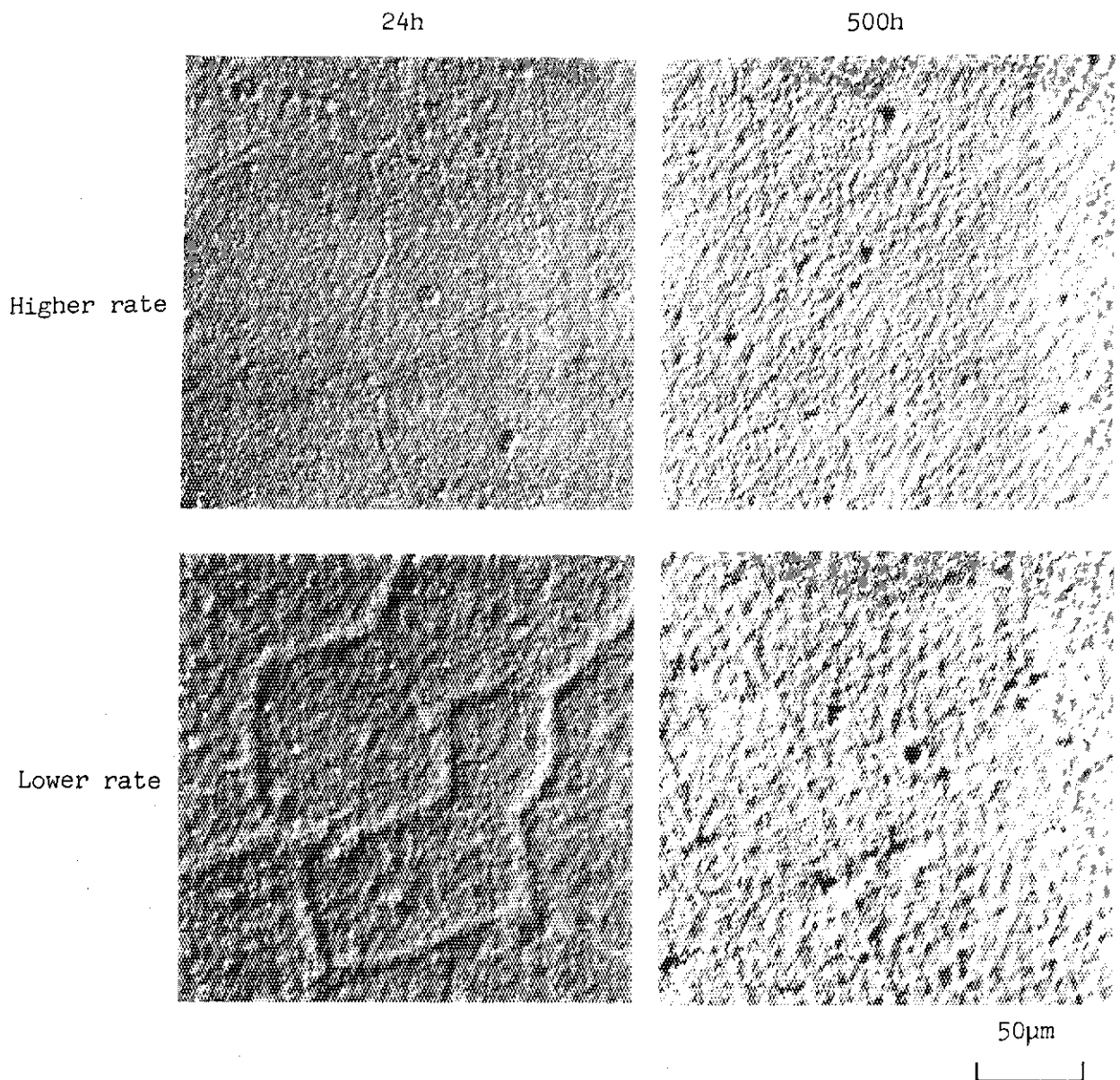


Photo. 11 Surface topographies of higher and lower heating rate Hastelloy XR (2.8 ppmB) specimens exposed to JAERI Type B helium.

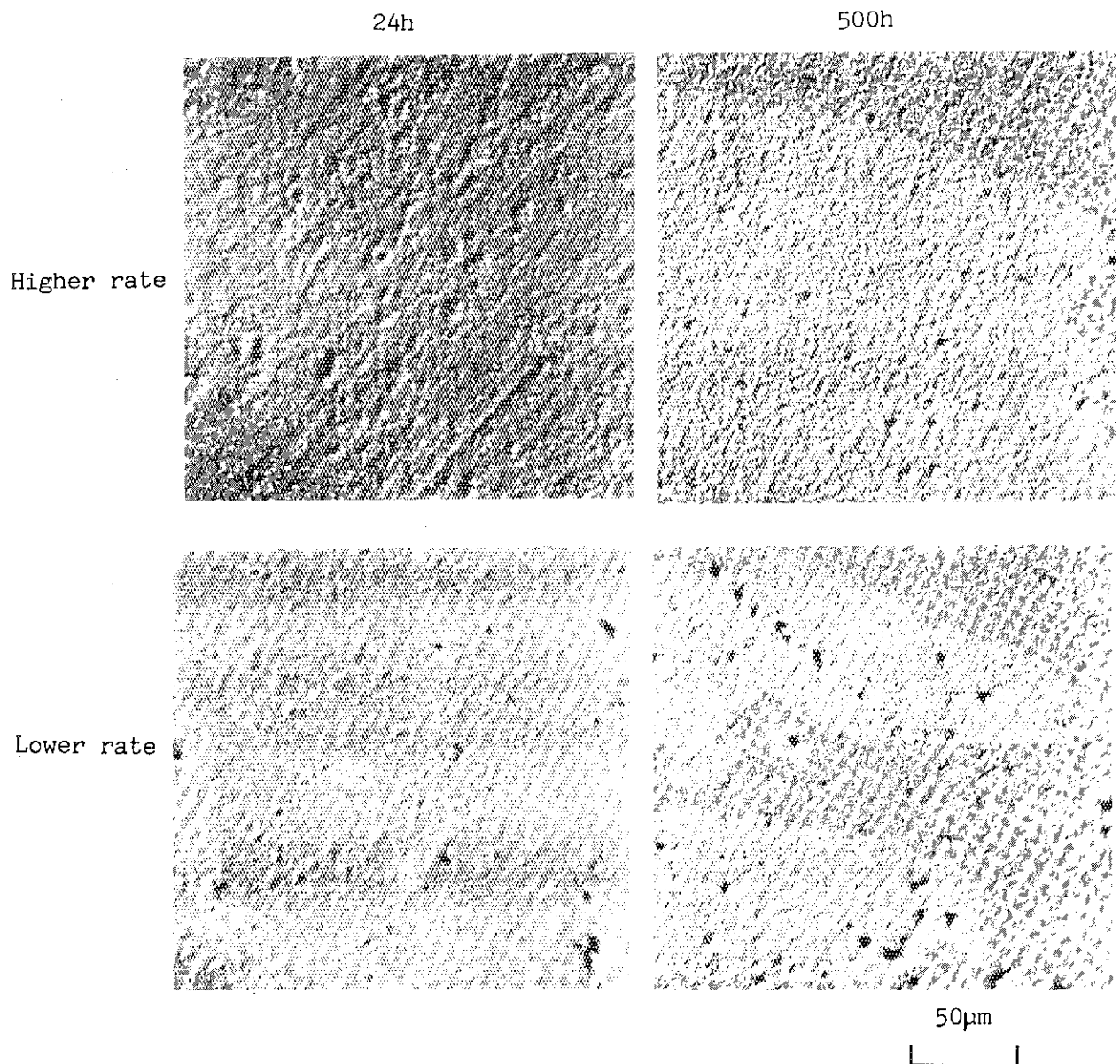


Photo. 12 Surface topographies of higher and lower heating rate Hastelloy XR (40 ppmB) specimens exposed to JAERI Type B helium.

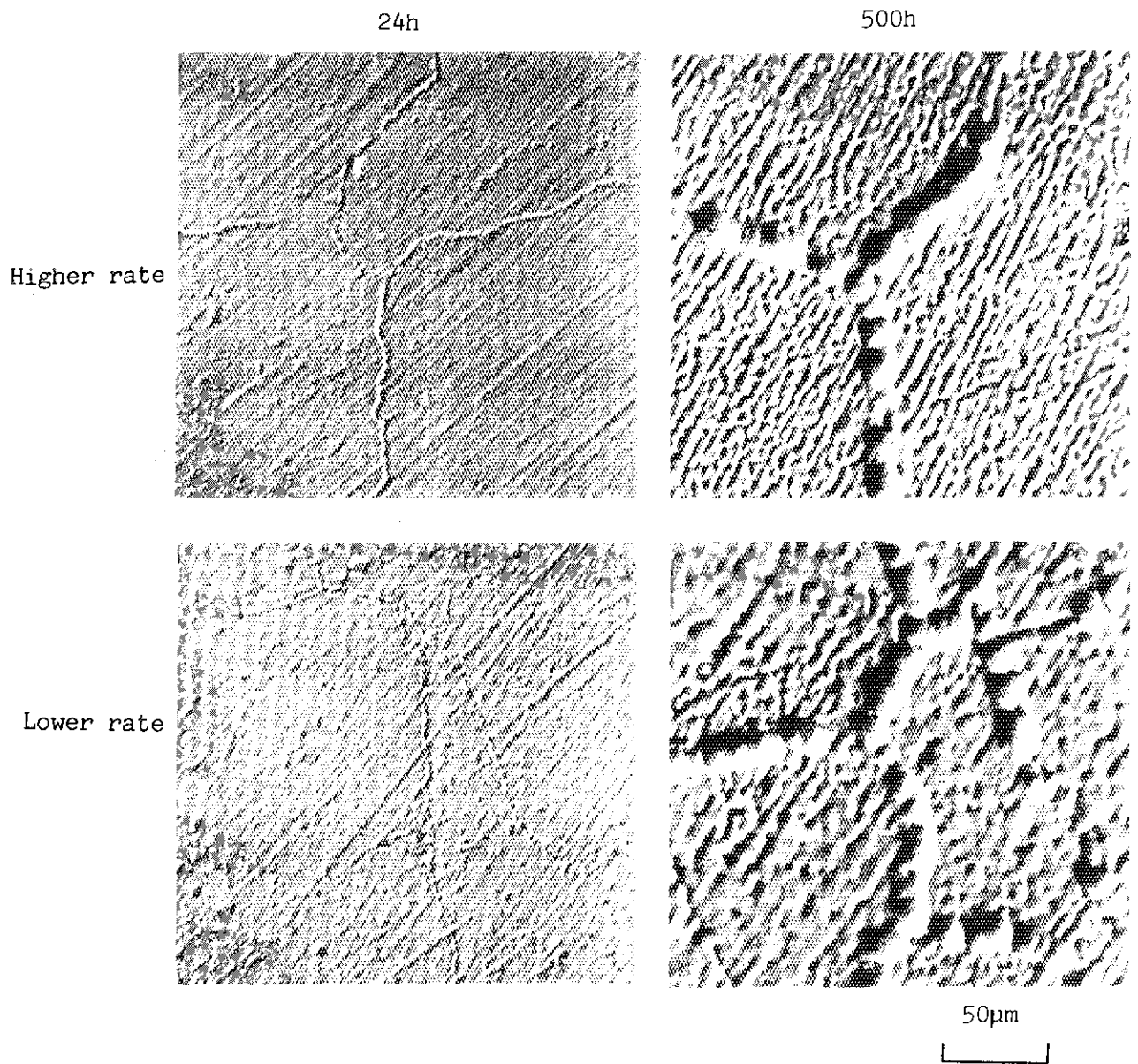


Photo. 13 Surface topographies of higher and lower heating rate 113MA specimens exposed to JAERI Type B helium.

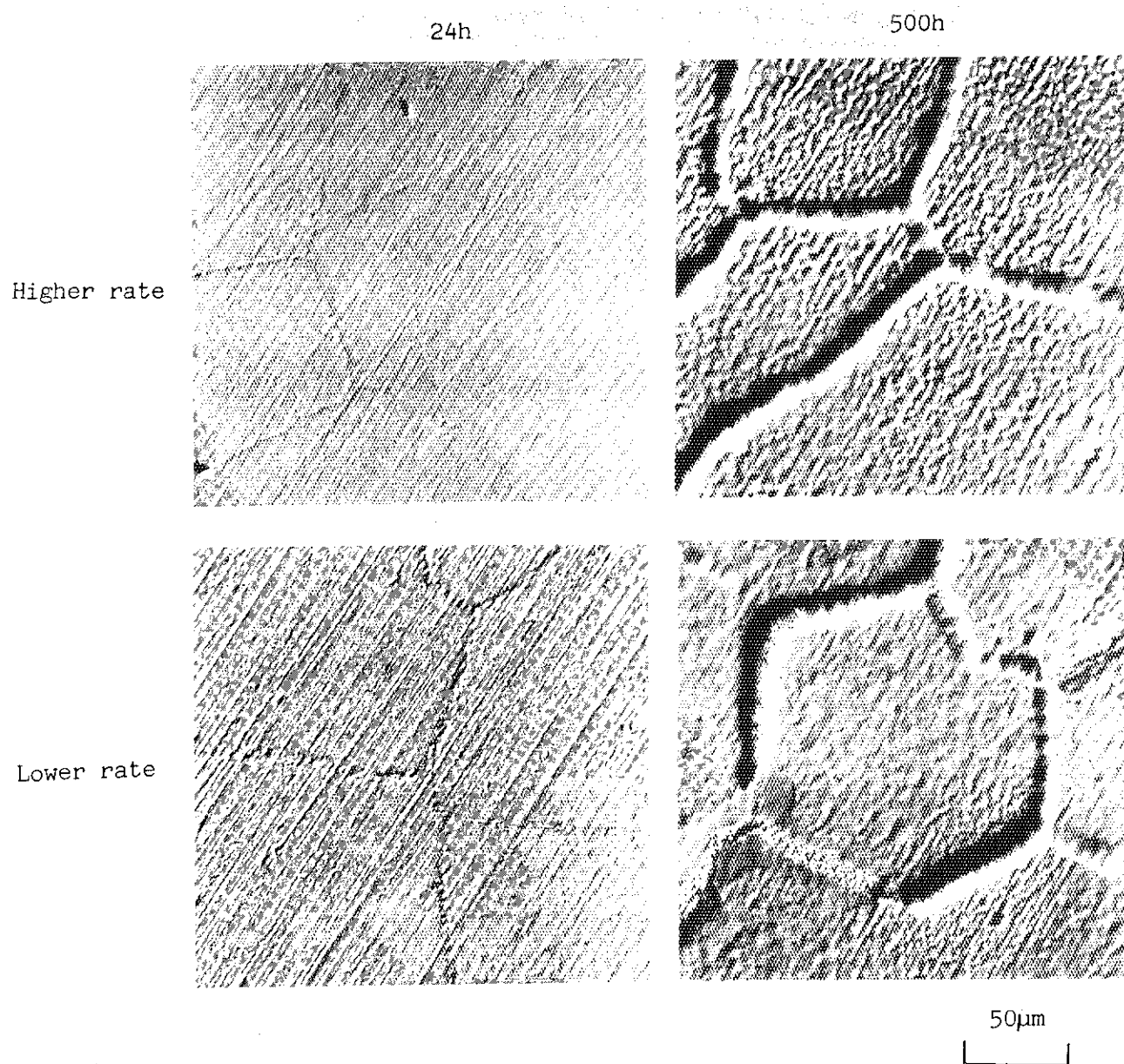


Photo. 14 Surface topographies of higher and lower heating rate KSN specimens exposed to JAERI Type B helium.

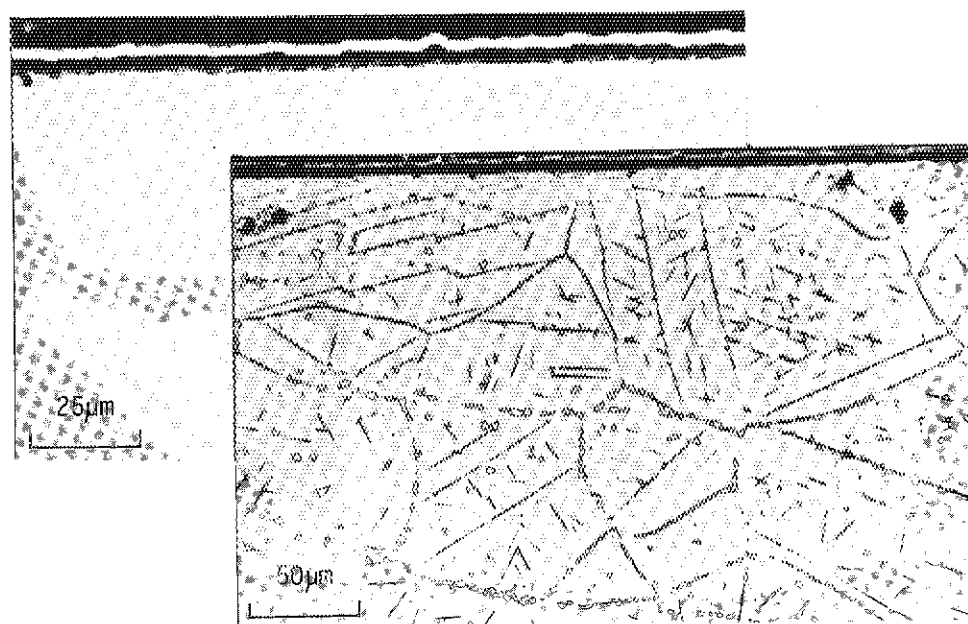


Photo. 15 Near-surface microstructure of the higher heating rate Hastelloy-XR(2.8 ppm B) specimen exposed to JAERI Type B helium for 500 h at 900°C.

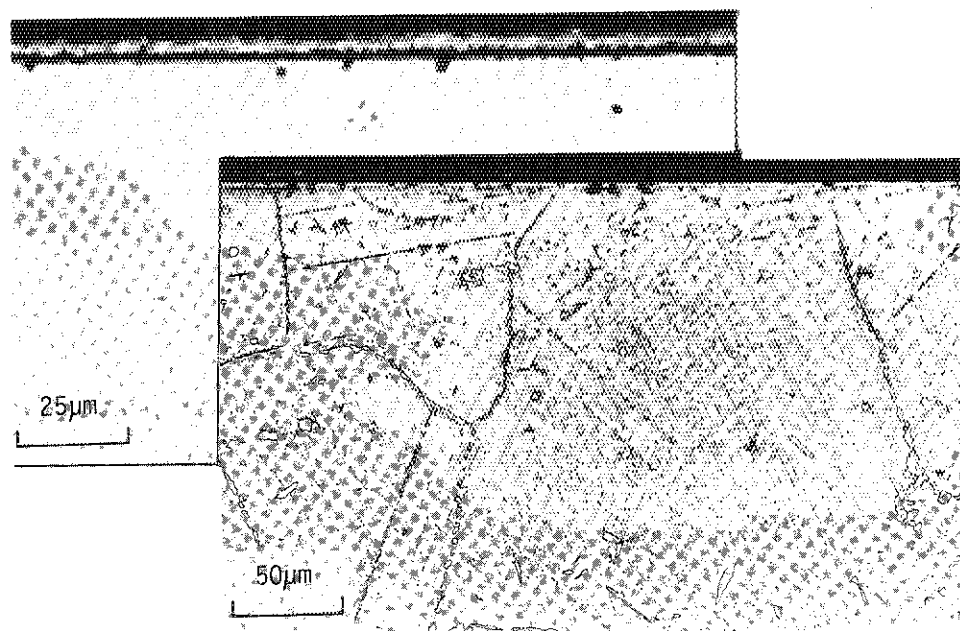
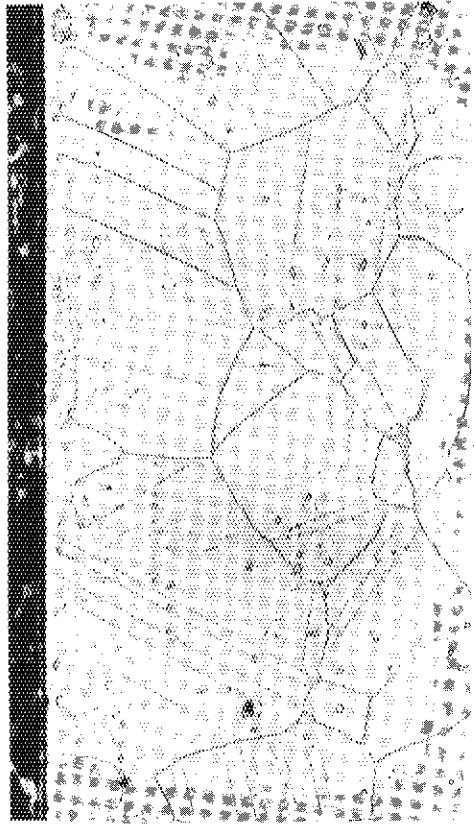
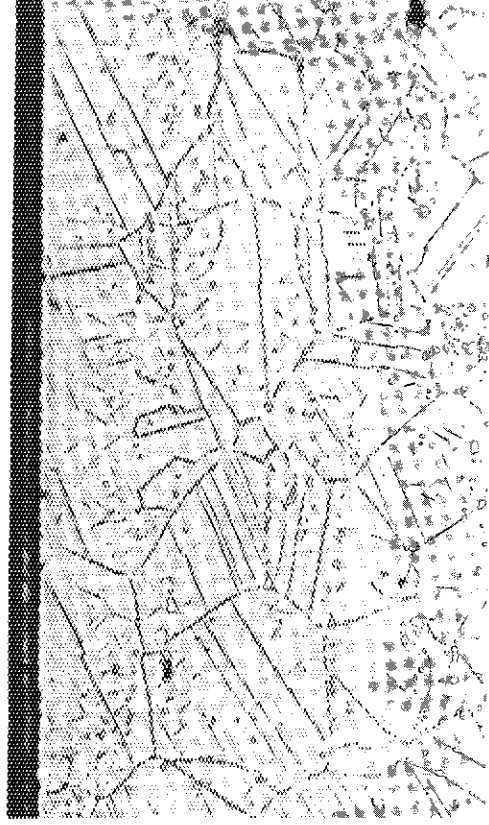


Photo. 16 Near-surface microstructure of the higher heating rate Hastelloy-XR(40 ppm B) specimen exposed to JAERI Type B helium for 500 h at 900°C.

24h



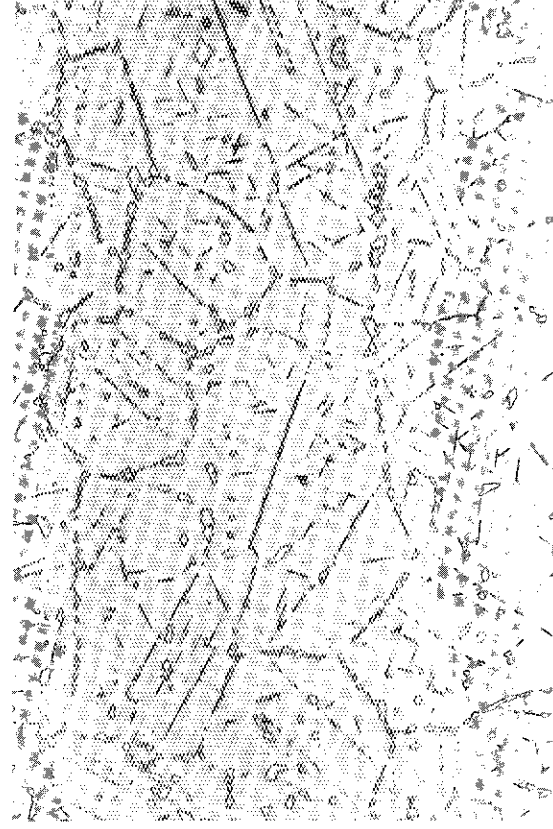
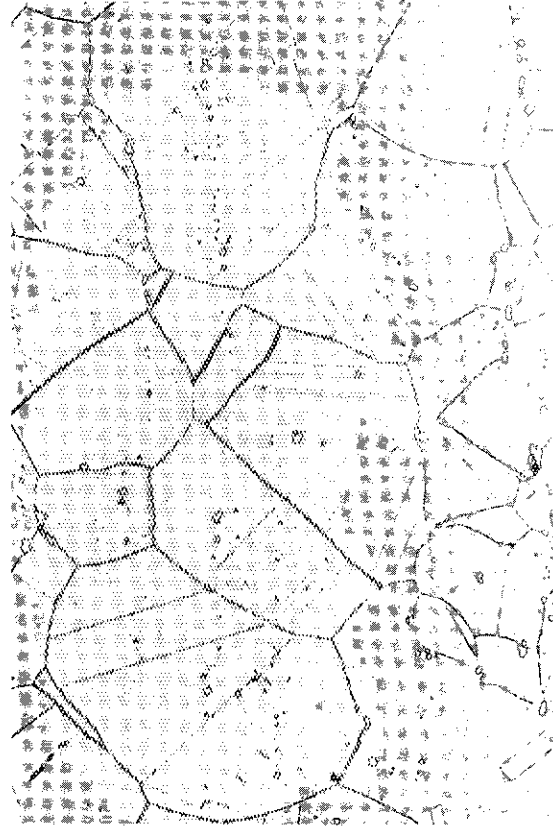
100h



500h



surface zone



center

50µm



Photo. 17 Microstructures of higher heating rate Hastelloy-XR(2.8 ppmB) specimens exposed to JAERI Type B helium.

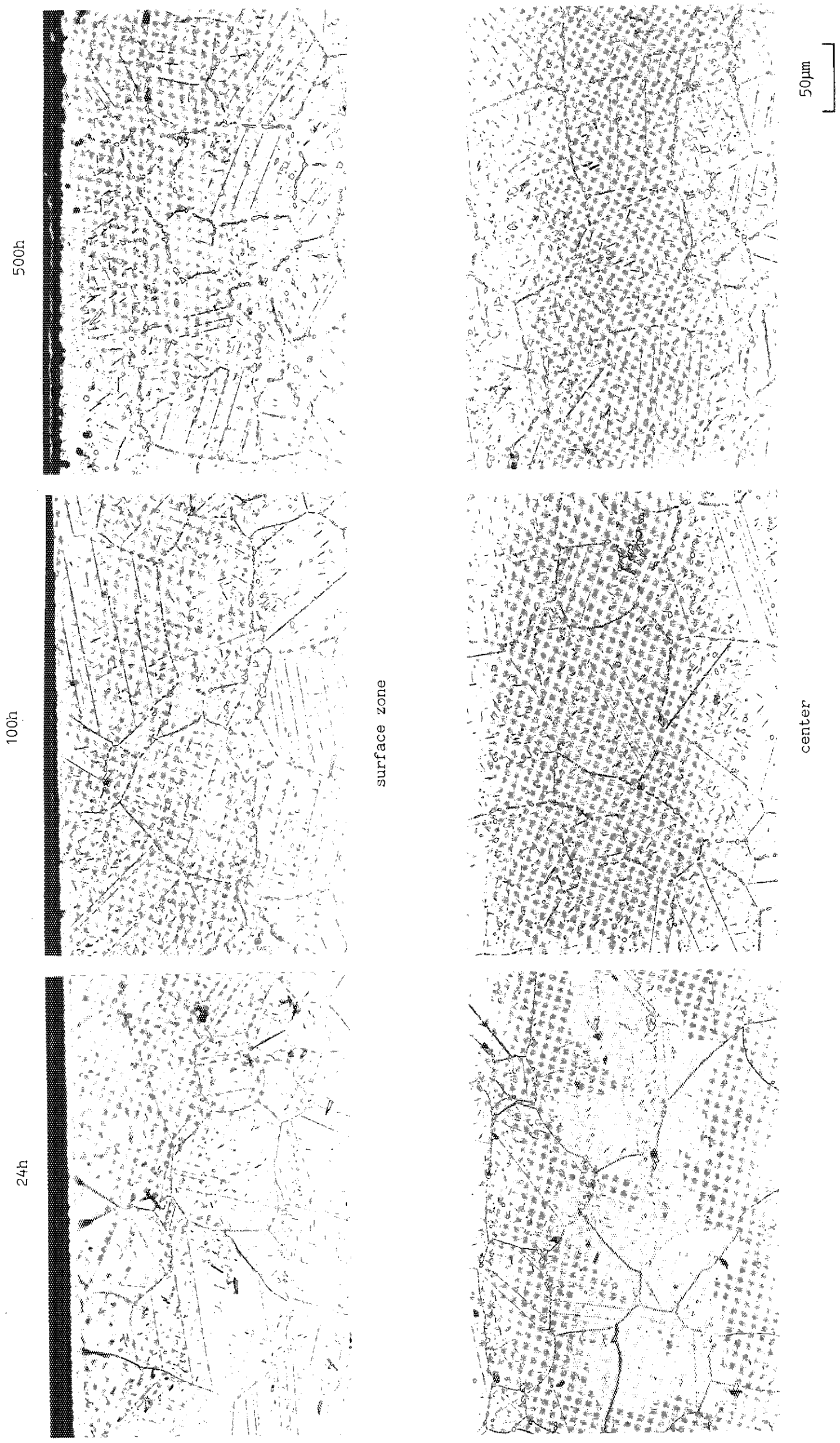
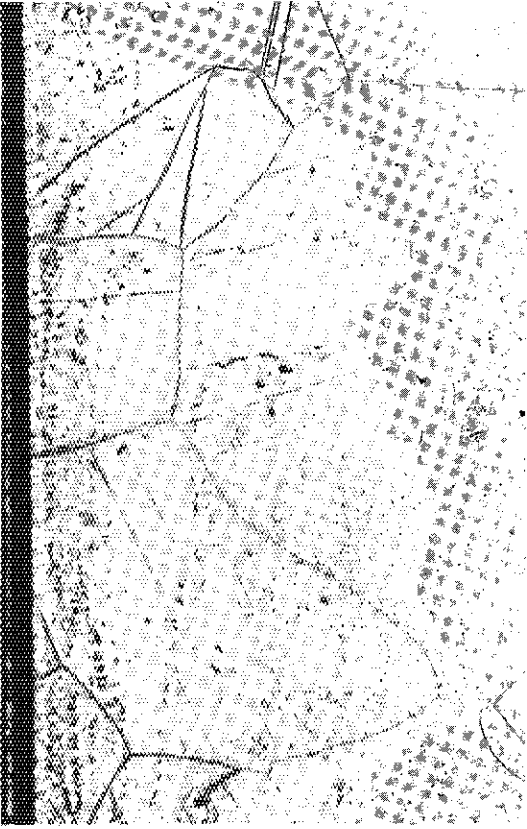


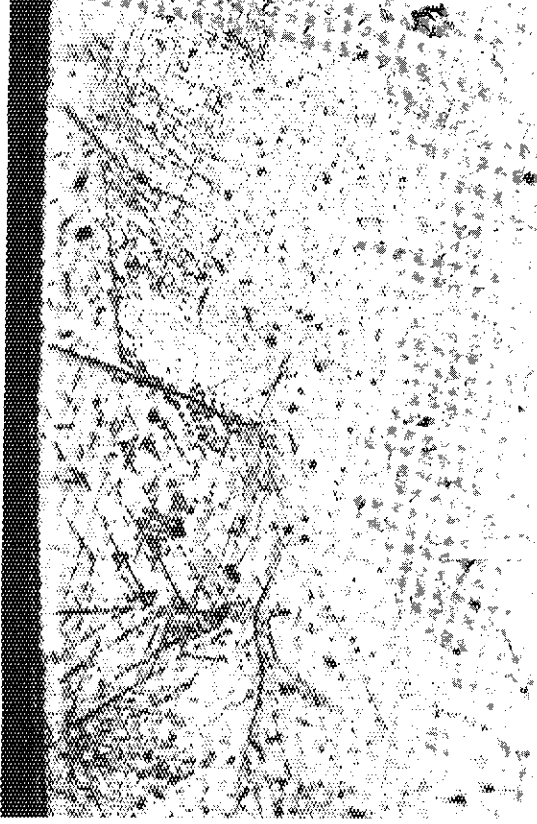
Photo. 18 Microstructures of lower heating rate Hastelloy-XR(2.8 ppmB) specimens exposed to JAERI Type B helium.



24h



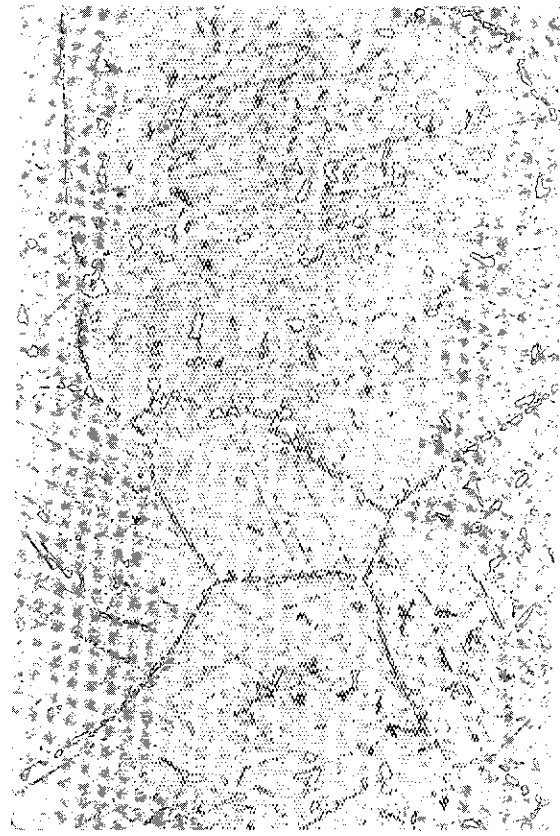
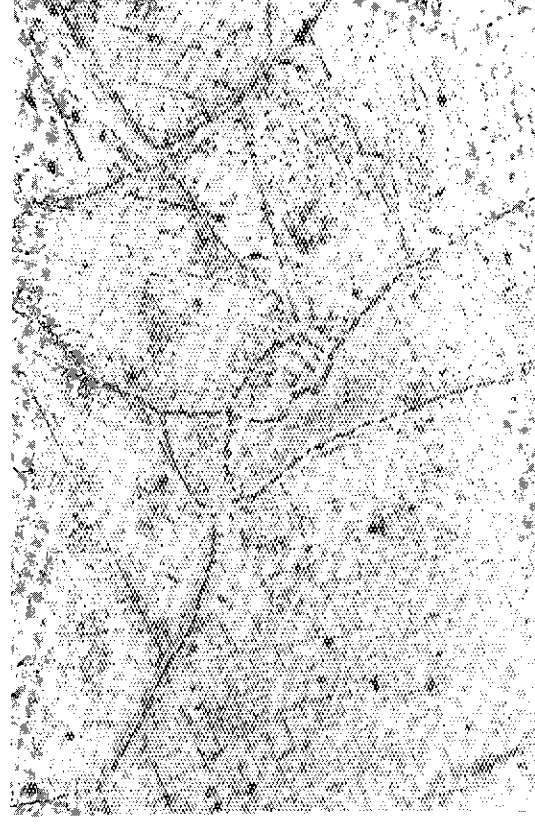
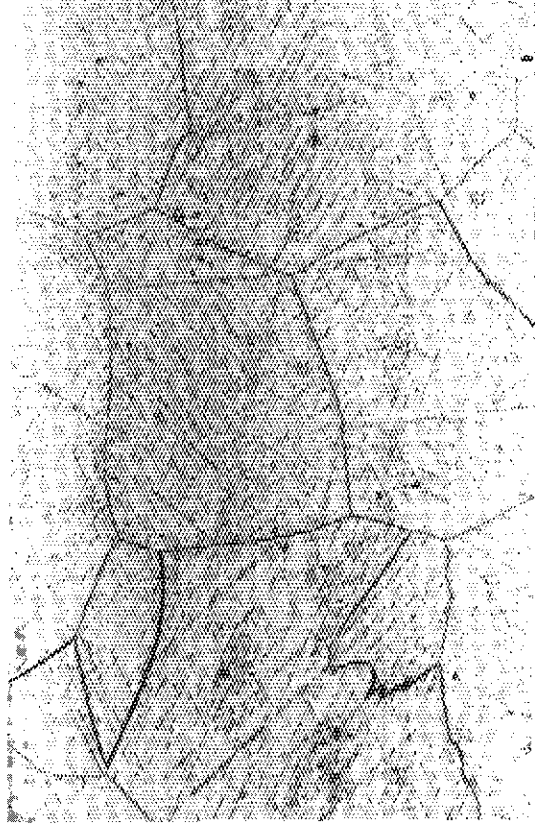
100h



500h



surface zone



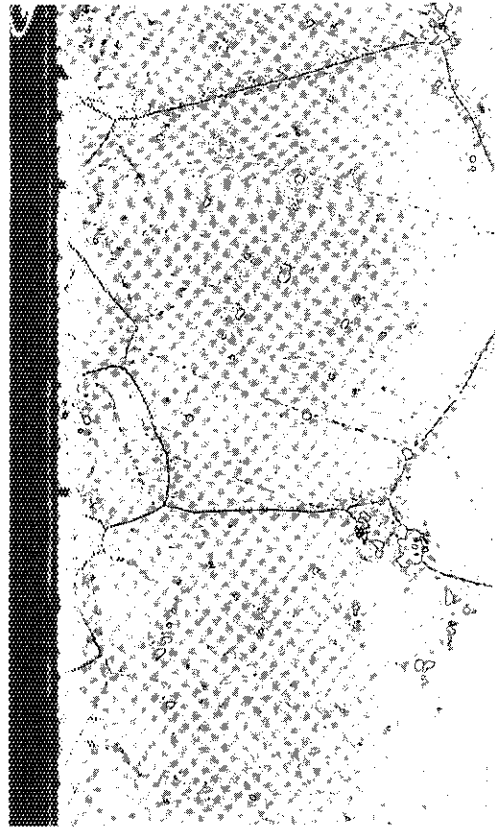
center

50μm

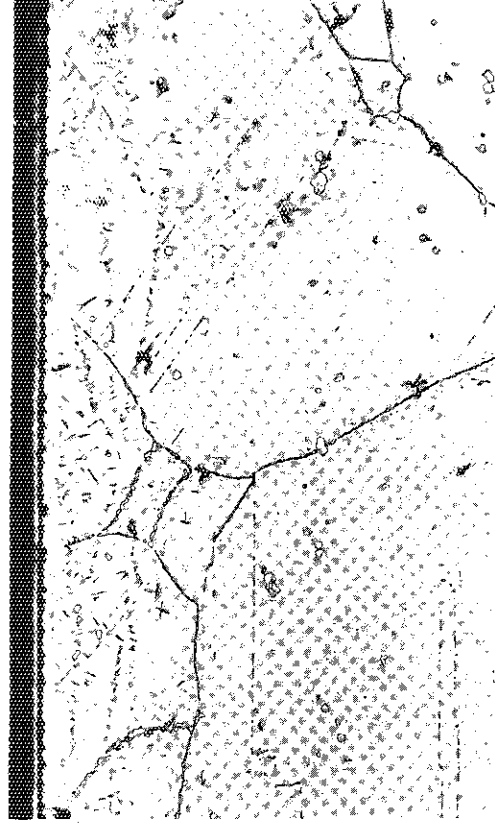


Photo. 19 Microstructures of higher heating rate Hastelloy-XR(40 ppmB) specimens exposed to JAERI Type B helium.

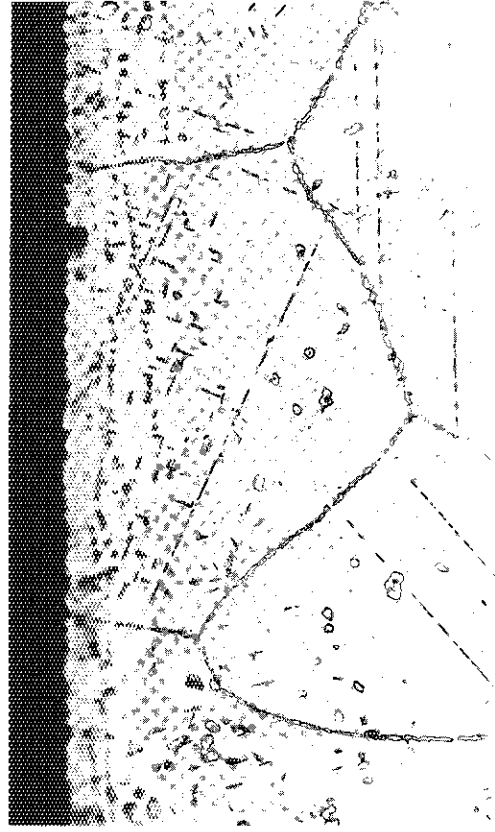
24h



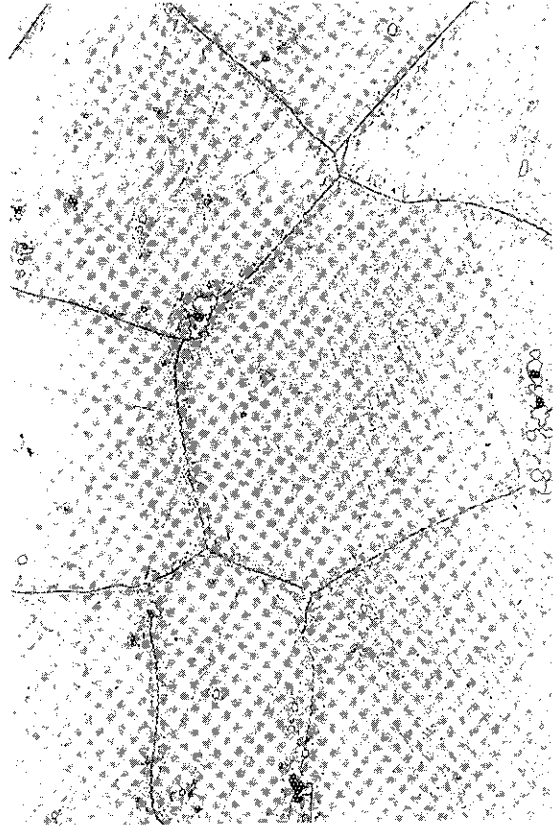
100h



500h



surface zone



center

50µm



Photo. 20 Microstructures of lower heating rate Hastelloy-XR(40 ppmB) specimens exposed to JAERI Type B helium.