

JAERI-M  
8770

原子炉内環境近似のヘリウム中の  
ハステロイ-Xの耐酸化性におよ  
ぼすMnの効果

1980年3月

新藤 雅美・近藤 達男

この報告書は、日本原子力研究所が JAERI-M レポートとして、不定期に刊行している研究報告書です。入手、複製などのお問い合わせは、日本原子力研究所技術情報部（茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしください。

JAERI-M reports, issued irregularly, describe the results of research works carried out in JAERI. Inquiries about the availability of reports and their reproduction should be addressed to Division of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken, Japan.

原子炉内環境近似のヘリウム中のハステロイ-Xの  
耐酸化性におよぼすMnの効果

日本原子力研究所東海研究所燃料工学部

新藤 雅美・近藤 達男

(1980年2月5日受理)

1000°Cの高温ガス炉(VHTR)冷却材を近似したヘリウム中で、Mn含有量の異なる種々のハステロイ-Xの酸化挙動を調べた。

この種のヘリウム中の酸化は、合金構成元素とヘリウム中不純物の平衡関係からみて、合金中の活性不純物元素の選択酸化によって特色づけられる。特にMnはヘリウムのような低酸化性雰囲気でもCrとスピネル酸化物を形成する限られた元素である。

本研究は、ハステロイ-Xの耐酸化性におよぼすMnの効果は明らかにすることを目的とした。

その結果、1.3%までMnの添加はハステロイ-Xの耐酸化性を改良することがわかった。Mn添加によって被膜の保護性が改良されるのは、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 層の外側に形成される $\text{MnCr}_2\text{O}_4$ のスピネル酸化層に起因している。Mn含有量の増加にともなって形成される $\text{MnCr}_2\text{O}_4$ スピネル酸化物の量も多くなり、 $\text{MnCr}_2\text{O}_4/\text{Cr}_2\text{O}_3$ の比が増加するにともなってハステロイ-Xの耐酸化性も増すことが明らかになった。

JAERI-M 8770

Effect of Mn on Oxidation Resistance of HASTELLOY X in Simulated VHTR Helium Environment.

Masami SHINDO and Tatsuo KONDO

Division of Nuclear Fuel Research, Tokai Research Establishment, JAERI

(Received February 5, 1980)

Oxidation behavior of several heats of Ni-base alloy Hastelloy X with different Mn contents was studied. The exposure tests were made with impure helium at 1000°C simulating a Very High Temperature Reactor (VHTR) coolant. Characterized by the selective oxidation of some limited number of chemically active minor elements in the alloy in the low potential oxidizing environment, the oxidation resistance was found to be controlled by factors unique to this system. Manganese in particular was shown to be a special element that formed a spinel oxide with Cr in the environment; its effect on kinetics of the surface reactions was studied. The addition of Mn up to 1.3% improve oxidation resistance of Hastelloy X, possibly due to the formation of the outer  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$  spinel oxide layer outside the inner  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  oxide layer. Based on the observed increase in the  $\text{MnCr}_2\text{O}_4/\text{Cr}_2\text{O}_3$  thickness ratio with Mn content, a proposal was made in protecting the alloy by the optimum Mn addition.

Keywords : Hastelloy X, VHTR Type Reactor, Oxidation Kinetics, Oxide Spallation Helium, Very High Temperature, Spinel Oxide, Oxidation Resistance.

## 目 次

1. 緒 言 .....	1
1.1 Mn の効果の予備考察 .....	1
1.2 研究のねらい .....	2
2. 実験方法 .....	2
2.1 供試材料 .....	2
2.2 試験雰囲気の維持と不純物管理 .....	2
2.3 実験手順 .....	3
2.4 酸化速度の評価 .....	4
3. 実験結果 .....	4
3.1 酸化速度におよぼすMn の効果 .....	4
3.2 被膜の組成と構造 .....	5
(1) 被膜中のMn と Cr の濃度の分布 .....	5
(2) 被膜のX線回折 .....	5
3.3 局部酸化 .....	5
4. 考 察 .....	6
4.1 酸化速度 .....	6
4.2 耐酸化性改善のためのMn の添加 .....	6
4.3 耐酸化性におよぼすその他の因子 .....	8
4.4 局部酸化 .....	8
5. 結 論 .....	8
参考文献 .....	9

## CONTENTS

1. INTRODUCTION .....	1
1.1 Preliminary discussion on the effect of Mn .....	1
1.2 Objectives of investigation .....	2
2. EXPERIMENTAL METHODS .....	2
2.1 Materials .....	2
2.2 Control of test environment .....	2
2.3 Test procedure .....	3
2.4 Quantitative measure of oxidation attack .....	4
3. EXPERIMENTAL RESULTS .....	4
3.1 Effect of Mn on oxidation kinetics .....	4
3.2 Composition and structure of oxide film .....	5
(1) Concentration profile of Mn and Cr in oxide film .....	5
(2) X-ray diffraction analysis of oxide film .....	5
3.3 Intergranular attack by internal oxidation .....	5
4. DISCUSSION .....	6
4.1 Oxidation kinetics .....	6
4.2 Mn addition for improving oxidation resistance .....	6
4.3 Effect of other factors on oxidation resistance .....	8
4.4 Intergranular attack .....	8
5. CONCLUSIONS .....	8
REFERENCES .....	9

# 1. 緒 言

プロセス加熱を目的に運転温度の高いヘリウム冷却原子炉（高温ガス炉，VHTR）の開発が行われている。冷却材として用いられるヘリウムは炉心の黒鉛と水分の反応で不可避免的に生成する微量のCO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub>などの不純物を含みそれらが金属材料にとって低酸化ポテンシャルでかつ浸炭性の環境を作ると考えられている。炉の構造材料にNi-Cr系耐熱合金を起用することを想定すると、それらの材料は酸化をうける合金元素とヘリウム中不純物の平衡関係からみて反応は特定成分の選択酸化で特色づけられる。

このヘリウム環境についてみると、実質的に分子状の酸素を含まないため（O<sub>2</sub>分圧換算で酸化ポテンシャルは10<sup>-14</sup> atm以下に相当すると考えられる<sup>1)</sup>）この系ではH<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O, CO/CO<sub>2</sub>比が酸化を支配する。経験的な予測ではH<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O, CO/CO<sub>2</sub>比は<sup>25</sup>/<sub>1</sub>~<sup>250</sup>/<sub>1</sub>と言われる<sup>2)</sup>。したがって上で述べたようにこのような雰囲気では一般の耐熱合金の構成元素の中でCr, Mn, Ti, Al, Siは酸化, Ni, Fe, Co, Moなどが環元状態におかれる。著者らのこれまでの実験でこの種の環境ではしばしば耐熱合金に添加されるTiやAlが有害でそれらを含まない合金が比較的耐酸化性が良い。例えばハステロイ-X合金は脱酸などで添加したAlが残留しなければ酸化性は安定している<sup>3) 4) 5)</sup>。ハステロイ-X合金については工業材料としてAMS規格で許容されている範囲の不純物でもヘリウム環境下で、しかも高温であれば前記の平衡上の理由からMn, Al, Siなどは耐酸化性に強い影響をもつと考えられるので注目する必要がある。これらの元素は意識的に添加したものというより主に製錬過程で導入されるがAlのように分析値として表示されないものもある。これまでの研究でヘリウム中で酸化をうけたときにMnは酸化被膜中に多く見いだされ、Al, Siは主に酸化膜直下の界面や粒界で酸化をうけ局部酸化に関与するなどがわかっている<sup>3)</sup>。この三元素の中で特にMnは酸化被膜中に濃縮することから酸化速度に影響を与えることが十分考えられる。

## 1.1 Mnの効果の予備考察

一般のNi基, Co基耐熱合金の大気中高温酸化を例にとるとMnをあまり多量に含まないならば合金はCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を主体としてNi, Coなどを含んだスピネル酸化物（NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CoCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>）の安定な保護膜を形成することで耐酸化性を保っている。しかし高温ガス炉の冷却材のヘリウムのような低酸化ポテンシャル環境ではNi, Coの酸化物は形成されないためにMnの存在が重要な役割を果たすと考えられる。

耐酸化性におよぼすMnの効果は、大気中酸化のような強酸化性雰囲気中では1%前後の添加により被膜表面にMnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>のスピネル酸化物が形成されるがこれは耐酸化性を悪くするという報告がある<sup>6) 7)</sup>。また被膜と合金の界面にMnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>のスピネル層が形成される程度的大量添加（3%）をすると耐酸化性を良くするという報告もある<sup>8)</sup>。

本報で扱うような原子炉近似の低酸化性ヘリウム環境中でのMnの効果については、かつて

Ti に似たふるまいをするという予想があった<sup>2)</sup>。なおTi はヘリウム中の酸化を促進する有害な元素であることはわかっている<sup>9)</sup>。高温ガス炉近似ヘリウム中あるいは微量の酸素を含んだヘリウム中でのインコロイ-800<sup>10)</sup>、ハステロイ-X<sup>11)</sup>の研究から各々の合金上に形成される被膜は $\text{Cr}_2\text{O}_3$ と $\text{MnCr}_2\text{O}_4$ からなり、後者のスピネル酸化物は被膜の外層に存在することが確認されている。このようにMnは低酸化ポテンシャル雰囲気でも酸化され、Crとスピネル系の酸化物を作るという点で、同じ活性元素の中でも特異な位置づけが与えられる元素である。

## 1.2 研究のねらい

ハステロイ-X合金のAMS規格ではMnは1%以下となっている。この場合Mnは添加元素というよりは不純物に相当し前記のように製錬過程で混入するものである。この種の不純物の影響はヘリウム中では低酸化ポテンシャルのために強調される傾向にあるので少なくともそれらの影響を調べ、必要があれば意識的に調整して耐酸化性の最適化をはかることが可能かどうかを調べることがこの論文の主なねらいである。すなわちハステロイ-X合金の組成を基にしてMn含有量の異なる種々の試料を作成し、主として全面酸化におよぼすMnの影響を調べたものである。

おそらくここでたしかめられるMnの効果はVHTR近似ヘリウム中に限らず、低酸化ポテンシャルと言う点で共通の真空、アルゴン等の一般の不活性雰囲気中でも共通するものと考えられる。

## 2. 実験方法

### 2.1 供試材料

実験に使用した材料の化学組成をTable 1に示す。15種の合金のMn含有量は0.02%から規格(1%まで)をこえる1.32%までの範囲をもたせた。合金はどれも圧延板を用い、固溶化処理状態で試験に供した。

### 2.2 試験雰囲気の維持と不純物管理

雰囲気のヘリウムは精製と不純物添加の機能をもつ容量 $20\text{ l/min}$ のループ系から連続供給した。Fig. 1にヘリウムループの概略図を示す。99.995%純度のヘリウムを回収系(コレクター)に入れ、ポンプで $3\sim 4\text{ kg/cm}^2$ に加圧し精製系に送る。まず精製過程について述べると $340^\circ\text{C}$ に加熱された酸化銅で $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ を $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ に酸化して除去し、モレキュラーシーブ吸着塔でその $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ を吸着除去する、さらに精製系の最終段階として $\text{CH}_4$ , 空気成分, その他の不純物を活性炭を液体窒素で冷却した低温精製器で除去し、99.9999%純度のヘリウムが得られる。上記の精製ヘリウムに加湿器で一定の水分を添加し、次に添加する不純物を約



Ti に似たふるまいをするという予想があった<sup>2)</sup>。なおTi はヘリウム中の酸化を促進する有害な元素であることはわかっている<sup>9)</sup>。高温ガス炉近似ヘリウム中あるいは微量の酸素を含んだヘリウム中でのインコロイ-800<sup>10)</sup>、ハステロイ-X<sup>11)</sup>の研究から各々の合金上に形成される被膜は $\text{Cr}_2\text{O}_3$ と $\text{MnCr}_2\text{O}_4$ からなり、後者のスピネル酸化物は被膜の外層に存在することが確認されている。このようにMnは低酸化ポテンシャル雰囲気でも酸化され、Crとスピネル系の酸化物を作るという点で、同じ活性元素の中でも特異な位置づけが与えられる元素である。

## 1.2 研究のねらい

ハステロイ-X合金のAMS規格ではMnは1%以下となっている。この場合Mnは添加元素というよりは不純物に相当し前記のように製錬過程で混入するものである。この種の不純物の影響はヘリウム中では低酸化ポテンシャルのために強調される傾向にあるので少なくともそれらの影響を調べ、必要があれば意識的に調整して耐酸化性の最適化をはかることが可能かどうかを調べることがこの論文の主なねらいである。すなわちハステロイ-X合金の組成を基にしてMn含有量の異なる種々の試料を作成し、主として全面酸化におよぼすMnの影響を調べたものである。

おそらくここでたしかめられるMnの効果はVHTR近似ヘリウム中に限らず、低酸化ポテンシャルと言う点で共通の真空、アルゴン等の一般の不活性雰囲気中でも共通するものと考えられる。

## 2. 実験方法

### 2.1 供試材料

実験に使用した材料の化学組成をTable 1に示す。15種の合金のMn含有量は0.02%から規格(1%まで)をこえる1.32%までの範囲をもたせた。合金はいずれも圧延板を用い、固溶化処理状態で試験に供した。

### 2.2 試験雰囲気の維持と不純物管理

雰囲気のヘリウムは精製と不純物添加の機能をもつ容量 $20\text{ l/min}$ のループ系から連続供給した。Fig. 1にヘリウムループの概略図を示す。99.995%純度のヘリウムを回収系(コレクター)に入れ、ポンプで $3\sim 4\text{ kg/cm}^2$ に加圧し精製系に送る。まず精製過程について述べると $340^\circ\text{C}$ に加熱された酸化銅で $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}$ を $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}_2$ に酸化して除去し、モレキュラーシーブ吸着塔でその $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}_2$ を吸着除去する、さらに精製系の最終段階として $\text{CH}_4$ 、空気成分、その他の不純物を活性炭を液体窒素で冷却した低温精製器で除去し、99.9999%純度のヘリウムが得られる。上記の精製ヘリウムに加湿器で一定の水分を添加し、次に添加する不純物を約

200 倍に濃縮して含むヘリウムボンベより定量的に導入し、 $H_2$ 、 $CO$ 、 $CO_2$ 、 $CH_4$  の濃度を調整して系の全圧力を  $1.5 \text{ kg/cm}^2$  として各試験装置に送る方式をとった。ここで各試験装置を通過したヘリウムは再び回収系にもどり再処理される。

添加不純物の濃度は既存の高温ガス炉の経験をもとにして、これに対して原子炉の炉心温度をやや高めた場合を想定した組成を考えた。Table 2 にこのようにして与えたときの試験装置の入口、出口における長時間試験中の変動を含めた不純物濃度の測定結果を示す。水分がやや高めであるが  $H_2/H_2O$ 、 $CO/CO_2$  は各々  $27\sim 44/1$ 、 $30\sim 55/1$  である。分析には  $H_2O$  は自動露点計 (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。ガスクロでは検出限界以下の酸素にも次の方法により注目した。

分子状酸素の存在は系の酸化ポテンシャルを大きく高めるので、原子炉の近似上好ましくない。そこで Mo が本報のような  $H_2/H_2O$ 、 $CO/CO_2$  では還元状態におかれ、酸素のみで酸化をうけることに注目して酸素のゲッターとし、とくに異常に高い酸素混入に対しては一つのモニターの役を持たせた。ループからのヘリウムに酸化反応を左右するほどの酸素が混入しているかどうかを、分析下限未満のところまで調べるために行った。方法と結果の例を Photo.1 に示す。Mo の管の中に試料 (Heat-A) を入れ、さらに両側に Mo 板を装入したものと、石英管の中に同一試料を入れたものを同一試験雰囲気中で加熱した。1000°C のヘリウム中で 500 hr 加熱後、Mo の表面は依然金属光沢を有し、仕上げの研序キズがそのまま残っていた。加熱前と加熱後の重量変化もまったくなかった。また石英管中と Mo 管中で加熱した試料 (Heat-A) の比較でも重量増加量、局部酸化に有意な差は見られなかった。以上の結果から実質的に酸素は  $Mo/MoO_2$  の 1000°C における平衡条件より低いと言いうことができ、何よりも酸化反応を支配するほどの濃度で存在していないと結論した。

また試験雰囲気中の不純物の濃度の維持には反応量と供給量の関係が最も重要である。これについては次節の手順でふれる。

### 2.3 実験手順

使用した試験片は  $5 \times 10 \times 2 \text{ mm}$  に切断したクーポンを用いた。表面処理は 1200 番エメリー紙で湿式研磨により仕上げたが、とくに試料の鋭い角部は酸化膜の応力集中を避けて全てまるめるように注意した。研磨後直ちに特級アセトン中で超音波洗浄し、真空乾燥後秤量して、そのまま試験に供した。試料は石英管の中に入れ、ヘリウムループと連結している石英製の反応炉に装入し、数時間真空排気後試験雰囲気のヘリウムにて反応炉の出入口の水分濃度が同一になるまでパーキングを行った後に加熱した。ヘリウム流量は試料単位面積当たりの表面反応による不純物消費を常に供給の 10% 未満に保つことを目安にしている。今実験は経験的に求めた反応速度をもとに計算して決定し反応炉 (内径  $30 \text{ mm}\phi$ ) 1 つあたり  $500 \text{ cc/min}$  の流量を与えた。反応炉 1 つあたり試験片は並列に 2 個で反応表面積  $1 \text{ cm}^2$  当たり約  $150 \text{ cc/min}$  の供給となり上記の目安を十分に満足している。

試料は冷却取り出し後、反応による変化量の測定、X線マイクロアナライザー (EPMA)、および X線回折によって被膜の解析等を行った。

試験温度は全て 1000°C に統一し、酸化速度について加熱時間を 500, 1000, 3000 hr としてそれぞれ独立に試験をくり返した結果をまとめた。

## 2.4 酸化速度の評価

一般に長時間加熱後の酸化試料は酸化膜の脱落がはげしい場合も考えに入れる必要がある。したがって“はく離”した被膜を回収しないかぎり重量法による酸化速度の評価は定量性が劣ると考えられる。また高温では蒸発も考えられるので実質的な耐酸化性を知るための酸化速度を評価するには試料の断面を研磨し、EPMAなどで酸化膜直下のCr濃度変化を測定する方法を検討した。これは反応界面におけるCrの消耗速度を反映して形成されるとの観点から定量性が期待される。EPMAによる分析は定点における特性線の積分的測定法（点分析）を用いた。

# 3. 実験結果

## 3.1 酸化速度におよぼすMnの効果

Fig. 2 に Heat-I (Mn含有量が0.02%と最も少ない合金) と Heat-N (Mn含有量が1.32%と最も多い合金) の1000 hr加熱後の反応表面に直角な断面におけるCr濃度変化とそれに対応する金属組織とを示す。この図の上の写真の黒い部分が酸化被膜である。図から被膜が厚く形成されているほどCrの欠乏量の多いことがわかる。測定するCr欠乏層の深さとは被膜と合金の界面からCr量が本来のCr平均濃度の値（酸化によって影響を受けない母材の値）にもどる点までの距離と定義した。この場合、Heat-Iでは約200 μm, Heat-Nでは約100 μmの数値を得ることができる。

このようにして求めたCr欠乏層深さとMn含有量の関係をFig. 3に示す。500 hr, 1000hr, 3000 hr いずれもMn含有量の増加にともなってほぼ直線的にCr欠乏層の深さは浅くなる。

一方酸化の進行過程を反応速度で把握するため、Cr欠乏層の深さを時間の関数として示したものがFig. 4である。縦軸をCr欠乏層深さの自乗で整理するとはほぼ直線関係、すなわち放物線速度則

$$X^2 = k_p t + C \quad (1)$$

の時間依存則に従うことが確認された。ここでXはCr欠乏層深さ(μm),  $k_p$ は速度恒数(μm<sup>2</sup>/hr), tは時間(hr), Cは定数(μm<sup>2</sup>)である。Fig. 4の直線の勾配が(1)式の $k_p$ に相当する。この放物線速度恒数( $k_p$ )をMn含有量の関数としてプロットしたものがFig. 5である。Mn含有量の増加にともなって速度恒数が減少していることが注目される。

一方、重量変化についても測定したがすでに述べたように“はく離”した被膜を回収しないかぎり酸化速度の定量的な評価には役立たない。しかしながら定性的にはそれによって被膜の

試験温度は全て 1000°C に統一し、酸化速度について加熱時間を 500, 1000, 3000 hr としてそれぞれ独立に試験をくり返した結果をまとめた。

## 2.4 酸化速度の評価

一般に長時間加熱後の酸化試料は酸化膜の脱落がはげしい場合も考えに入れる必要がある。したがって“はく離”した被膜を回収しないかぎり重量法による酸化速度の評価は定量性が劣ると考えられる。また高温では蒸発も考えられるので実質的な耐酸化性を知るための酸化速度を評価するには試料の断面を研磨し、EPMAなどで酸化膜直下のCr濃度変化を測定する方法を検討した。これは反応界面におけるCrの消耗速度を反映して形成されるとの観点から定量性が期待される。EPMAによる分析は定点における特性線の積分的測定法（点分析）を用いた。

# 3. 実験結果

## 3.1 酸化速度におよぼすMnの効果

Fig. 2 にHeat-I (Mn含有量が0.02%と最も少ない合金) とHeat-N (Mn含有量が1.32%と最も多い合金) の1000 hr 加熱後の反応表面に直角な断面におけるCr濃度変化とそれに対応する金属組織とを示す。この図の上の写真の黒い部分が酸化被膜である。図から被膜が厚く形成されているほどCrの欠乏量の多いことがわかる。測定するCr欠乏層の深さとは被膜と合金の界面からCr量が本来のCr平均濃度の値（酸化によって影響を受けない母材の値）にもどる点までの距離と定義した。この場合、Heat-I では約200 μm, Heat-N では約100 μmの数値を得ることができる。

このようにして求めたCr欠乏層深さとMn含有量の関係をFig. 3 に示す。500 hr, 1000hr, 3000 hr いずれもMn含有量の増加にともなってほぼ直線的にCr欠乏層の深さは浅くなる。

一方酸化の進行過程を反応速度で把握するため、Cr欠乏層の深さを時間の関数として示したものがFig. 4 である。縦軸をCr欠乏層深さの自乗で整理するとはほぼ直線関係、すなわち放物線速度則

$$X^2 = k_p t + C \quad (1)$$

の時間依存則に従うことが確認された。ここでXはCr欠乏層深さ(μm),  $k_p$  は速度恒数(μm<sup>2</sup>/hr), tは時間(hr), Cは定数(μm<sup>2</sup>)である。Fig. 4の直線の勾配が(1)式の $k_p$ に相当する。この放物線速度恒数( $k_p$ )をMn含有量の関数としてプロットしたものがFig. 5 である。Mn含有量の増加にともなって速度恒数が減少していることが注目される。

一方、重量変化についても測定したがすでに述べたように“はく離”した被膜を回収しないかぎり酸化速度の定量的な評価には役立たない。しかしながら定性的にはそれによって被膜の

機械的密着性などの安定性についてある程度の評価ができる。Mn含有量の最小、中間、最大の三つの合金の時間-重量変化曲線から被膜の密着性を調べてみた。Fig. 6はHeat-I (0.02%Mn), Heat-G (0.65%Mn), Heat-N (1.32%Mn)の重量変化を時間の関数としてプロットしたものである。各時間でのデータはあらかじめはじめから酸化させた各々別の試料を使用して求めたものである。Mn含有量が多いほど被膜の“はく離”による重量減少が少ないことが認められる。

### 3.2 被膜の組成と構造

被膜の状態の解析には被膜断面のEPMA分析、表面からのX線回折を用いた。

#### (1) 被膜中のMnとCrの濃度分布

Photo. 2は各々Mn含有量の異なる三つの合金, Heat-I (0.02%Mn), Heat-G (0.65%Mn), Heat-N (1.32%Mn)の1000 hr加熱後の被膜断面におけるEPMAによる元素分析の結果である。Photo. 2の上の各々の写真の中央が被膜, 左側はNiメッキ層である。まず上の写真からわかるのはMn含有量の増加にともなって膜厚が薄くなることである。さらに下の分析結果をみるとMnをほとんど含んでいないHeat-Iの被膜は当然ほとんどCrのみで構成されているのに対して0.65%Mnを含むHeat-Gは二層構造をもちCrの濃縮した $\text{Cr}_2\text{O}_3$ とみられる内層の外側にMnの濃度が高い層が見られる, さらに1.32%Mnを含むHeat-NはMnとCrのピークがほとんど一致して現われおおよそ一種類の膜から成ることがわかる。

#### (2) 被膜のX線回折

これら三合金について3000 hr加熱後の被膜表面からのX線回折の結果をTable 3に示す。Table 3の結果を図にしたものがFig. 7である。Heat-I (0.02%Mn)の被膜は $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 一種のみで構成されておりスピネル酸化物は存在しない。Heat-G (0.65%Mn)の被膜はスピネル酸化物と $\text{Cr}_2\text{O}_3$ から構成されていて, EPMAの結果を考慮すると, 合金素地に近い部分が $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , その外層にスピネル酸化物が存在している。Heat-N (1.32%Mn)の被膜はほとんどスピネル酸化物で構成されている。Heat-GとHeat-Nに形成されたスピネル酸化物の格子定数は各々8.4434 Å, 8.4511 Åであった。これらの値は $\text{MnCr}_2\text{O}_4$ の格子定数<sup>12)</sup>とほぼ一致している。したがって格子定数および上記のEPMAの結果からスピネル酸化物は $\text{MnCr}_2\text{O}_4$ と同定した。

### 3.3 局部酸化

Alを含んでいるものの局部酸化は粒界酸化の形態をとり, Al含有量の増加とともに粒界酸化深さは深くなる。しかし本報はMnの効果に注目しているので, Alを含んでいない合金, すなわちHeat-I, J, G, L, M, Nの局部酸化について注目した。

Photo. 3に上記6種の合金の3000 hr加熱後の断面を示す。ここでMn含有量が少ないものは局部酸化もはげしいことがわかる。Mn含有量が少ないものの内部酸化による生成物Crの酸

化物であるのに対して、Mn含有量の多い合金ではMnとCrを含む酸化物であることがEPMAの分析結果で明らかになった。またこの他にSiの酸化物も検出されている。

## 4. 考 察

### 4.1 酸化速度

この種の合金のヘリウム中の酸化は放物線速度則に従うことはすでに報告した<sup>3)</sup>。すでに述べたように長時間の酸化試験では“はく離”した被膜を全て回収しないかぎり重量変化によって酸化速度を求めることはできない。一般の耐熱合金の高温酸化は酸化膜中のCrイオンの外方拡散によって支配され、酸化速度の大きい場合は当然反応界面でのCrの消費速度が大きくなるため、合金内部からのCrの拡散供給が促される。温度が十分高いときには反応速度も拡散速度も大きい点に注目すると、合金素地のCrの欠乏状態を調べることによって少くともCrの消費速度の目安をうることができると考えた。つまり合金素地のCrの欠乏の程度は表面の酸化反応の速さを反映したものと考えることができる。その点では反応が必ずしも酸化でなくともよく例えばCrの選択蒸発などの起る条件でも一つの計測法としては使えるはずである。ここでは時間が非常に長い場合は別として一般の実験範囲では合金表面のCr濃度は一定でなく時間とともに減少する<sup>13)</sup>と考える方が自然である。したがって本来Crの消費を一つの目安にするためには酸化膜などの濃縮部のプロファイルも積分して参考にし総消費量を求めるのが理想的である。しかしながら実験技術としての簡便さを重視し、本報では被膜と合金の界面とCr濃度が酸化によって影響を受けない元の濃度に戻る点までの距離で代表させてみた。このようにして求めたCr欠乏層深さを“はく離”がなく、Crの蒸発<sup>14)</sup>も比較的少ない試料の重量増加量に対してプロットしたものをFig. 8に示す。とくに今回のような全ての合金のCr含有量がほぼ同じ場合はCr欠乏層深さを目安に酸化速度を比較することは十分に意義があると考えられる。勿論ハステロイ-X (22% Cr) とハステロイ-S (15% Cr) のように母材のCr含有量の異なる合金の比較は粗い評価には役立つが、定量性の上では問題があると考えべきである。

### 4.2 耐酸化性改善のためのMnの添加

一般的なハステロイ-XのMn含有量は0.5～0.6%である。ハステロイ-X相当合金の組成を基にしてMn含有量を0.02%から1.32%まで変えて、Mn含有量と耐酸化性の関係を調べた結果、1.32%までMn含有量の増加とともに耐酸化性が良くなることがわかった。なお過度のMn添加は一般に熱間加工性を悪くするとも言われているが本研究で用いた範囲はそれに該当しなかった。

さらに本研究により耐酸化性改善の理由は $\text{MnCr}_2\text{O}_4$ のスピネル酸化層形成に起因することがわかった。まずMn含有量の増加にともなって被膜中へのMn移行量も多くなり<sup>15)</sup>、しかも被

化物であるのに対して、Mn含有量の多い合金ではMnとCrを含む酸化物であることがEPMAの分析結果で明らかになった。またこの他にSiの酸化物も検出されている。

## 4. 考 察

### 4.1 酸化速度

この種の合金のヘリウム中の酸化は放物線速度則に従うことはすでに報告した<sup>3)</sup>。すでに述べたように長時間の酸化試験では“はく離”した被膜を全て回収しないかぎり重量変化によって酸化速度を求めることはできない。一般の耐熱合金の高温酸化は酸化膜中のCrイオンの外方拡散によって支配され、酸化速度の大きい場合は当然反応界面でのCrの消費速度が大きくなるため、合金内部からのCrの拡散供給が促される。温度が十分高いときには反応速度も拡散速度も大きい点に注目すると、合金素地のCrの欠乏状態を調べることによって少くともCrの消費速度の目安をうることができると考えた。つまり合金素地のCrの欠乏の程度は表面の酸化反応の速さを反映したものと考えることができる。その点では反応が必ずしも酸化でなくともよく例えばCrの選択蒸発などの起る条件でも一つの計測法としては使えるはずである。ここでは時間が非常に長い場合は別として一般の実験範囲では合金表面のCr濃度は一定でなく時間とともに減少する<sup>13)</sup>と考える方が自然である。したがって本来Crの消費を一つの目安にするためには酸化膜などの濃縮部のプロファイルも積分して参考にし総消費量を求めるのが理想的である。しかしながら実験技術としての簡便さを重視し、本報では被膜と合金の界面とCr濃度が酸化によって影響を受けない元の濃度に戻る点までの距離で代表させてみた。このようにして求めたCr欠乏層深さを“はく離”がなく、Crの蒸発<sup>14)</sup>も比較的少ない試料の重量増加量に対してプロットしたものをFig. 8に示す。とくに今回のような全ての合金のCr含有量がほぼ同じ場合はCr欠乏層深さを目安に酸化速度を比較することは十分に意義があると考えられる。勿論ハステロイ-X (22%Cr) とハステロイ-S (15%Cr) のように母材のCr含有量の異なる合金の比較は粗い評価には役立つが、定量性の上では問題があると考えべきである。

### 4.2 耐酸化性改善のためのMnの添加

一般的なハステロイ-XのMn含有量は0.5~0.6%である。ハステロイ-X相当合金の組成を基にしてMn含有量を0.02%から1.32%まで変えて、Mn含有量と耐酸化性の関係を調べた結果、1.32%までMn含有量の増加とともに耐酸化性が良くなることがわかった。なお過度のMn添加は一般に熱間加工性を悪くするとも言われているが本研究で用いた範囲はそれに該当しなかった。

さらに本研究により耐酸化性改善の理由は $MnCr_2O_4$ のスピネル酸化層形成に起因することがわかった。まずMn含有量の増加にともなって被膜中へのMn移行量も多くなり<sup>15)</sup>、しかも被

膜中のMnはほとんど $\text{MnCr}_2\text{O}_4$ になっていると判断された。また被膜外層の $\text{MnCr}_2\text{O}_4$ 層が厚いほど内層の $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 層が薄くなることも認められた。したがってこの実験範囲ではMn含有量が多いほど $\text{MnCr}_2\text{O}_4/\text{Cr}_2\text{O}_3$ の比が増加し、耐酸化性が改善されることを確認したわけである。空気中の結果ではあるが数種のアステロイドXを比較してスピネル酸化物/ $\text{Cr}_2\text{O}_3$ の比が大きいほど耐酸化性が良く、そのスピネル酸化物の量はMn含有量の増加にともなって増加するという報告<sup>16)</sup>があり、ヘリウム中における著者らの結果と一致している。

ここで $\text{MnCr}_2\text{O}_4$ スピネル酸化層がとくにヘリウム中の耐酸化性を良くすることへの考える理由をあげてみる。Fig. 9は被膜の構造の時間変化を示したものである。短時間側でMnとCrのピークが一致している以外は常にMnのピークがCrのピークの外側に存在する。このことは常に $\text{MnCr}_2\text{O}_4$ 層は外層に存在していることを意味している。当然 $\text{MnCr}_2\text{O}_4$ の成長もあろうが主反応は



であるから上記の反応は $\text{MnCr}_2\text{O}_4$ 層と $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 層の界面で起こっていると考えることができる。またFig. 10はMnを含んでいない合金(Heat-F)と含んでいる合金(Heat-O)のCr欠乏層深さから求めた放物線速度恒数のアレニウスプロットである。両合金とも見かけの活性化エネルギーは各々55 Kcal/mole, 56 Kcal/moleとほぼ等しく、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 中のCrイオンの拡散の61.1 Kcal/mole<sup>17)</sup>に近い値を示した。このことは $\text{MnCr}_2\text{O}_4$ のスピネル酸化層の存在が拡散の活性化過程に関与するものではなく酸化反応速度は依然 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 中のCrイオンの拡散律速である可能性が高いと言える。以上のことから酸化の進行は $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 層を外方拡散してきたCrイオンと $\text{MnCr}_2\text{O}_4$ 層を内方拡散してきた酸素が $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 層と $\text{MnCr}_2\text{O}_4$ 層の界面で反応して $\text{Cr}_2\text{O}_3$ を形成するという模型を考えてみる。そうすると $\text{MnCr}_2\text{O}_4$ 層の効果とはCrイオンと雰囲気との直接反応を阻止する、言い換えれば $\text{MnCr}_2\text{O}_4$ 層の存在が $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 表面での酸化ポテンシャルを一層下げる役割をする効果と考えられるので、そのため耐酸化性を改善すると言うことができる。

次に被膜の“はく離”抵抗が高Mn材で著るしく改善されている点も注目される。この理由はおそらく定常状態での被膜の厚みによると思われる。一般に被膜の密着性や機械的安定性を論じる場合は被膜と合金の界面の状態を問題にする。したがって界面に集まる傾向のあるSiの存在がむしろ重要になる<sup>18) 19)</sup>。この $\text{MnCr}_2\text{O}_4$ のスピネル層の場合は被膜の外層に形成されるので、“はく離”が合金素地と $\text{Cr}_2\text{O}_3$ との界面で起こっている事実と一見無関係という見方もありうるが、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 層を内側の合金素地と外側の $\text{MnCr}_2\text{O}_4$ ではさんで膜成長が進行することが界面の安定性をよくするということも考えられないことではない。しかし基地の組成、構造も含めて詳しい解析は今後の課題であり、現在のところ明確な推論はできない。

被膜の安定性が関連する問題としては、流動するヘリウム中への“はく離”被膜の放出による原子炉冷却系汚染、保護膜の脱落による放護性の低下がおよぼす酸素や炭素の素地へのとけこみとそれによっておこる材料特性の変化、さらには水素、トリチウムの透過現象の促進も考えられ工学的にきわめて重要なものが多い。したがってMnに限らず、酸化膜の密着性、防護性の改善のための合金改良が今後とも重要な開発上の課題となる。



### 4.3 耐酸化性におよぼすその他の因子

上記以外の耐酸化性を支配する主な因子としてSi含有量、結晶粒の大きさ<sup>20)</sup>の影響が考えられる。今回使用した材料のSi含有量の範囲は0.03～0.46%までであったが、この範囲内であってもSiの共存効果は若干認められた。Fig. 11はFig. 3をSi含有量によって大きく二つに分けた結果である。高Mn材でSiの共存がさらに耐酸化性を高めていることがわかる。Siの効果については別に著者らが詳細な検討を行ったので別稿<sup>21)</sup>に委ねる。また結晶粒度については意識的な調整を行わなかった。しかしこれらの影響は酸化速度の測定データの再現性から帰納的に考えるならばMnの効果のバラツキの範囲内に入る程度のもつと見るべきであろう。

### 4.4 局部酸化

局部酸化、すなわち内部酸化や粒界酸化は被膜の防護性の程度に関係があるが、被膜表面や被膜と合金素地の界面で起こる酸素の溶解と内方拡散が進行し、金属相内で起こる一種の内部酸化に類するものである。

Photo. 3で明らかかなようにMn含有量が多く、保護的な $MnCr_2O_4$ 層が形成される合金の局部酸化は少ない。すなわち $MnCr_2O_4$ 層と $Cr_2O_3$ 層の二重構造が酸素の内方拡散に対して有効な障壁として作用していると考えられる。

内部酸化物をEPMAで解析した結果、Cr、Cr+Mn、Siなどが濃縮していることがわかった。Crの濃縮はNi-Cr合金でよく観察される。 $Cr_2O_3$ のサブスケールに相当しよう。

次にCr+MnとSiの濃縮の場合に注目してみる。Wlodek<sup>22)</sup>の Hastelloy X の大気中の結果で内部酸化物として $MnCr_2O_4^*$ と $SiO_2$ をX線回折で確認している。したがってヘリウム中の場合でも大気中同様前記の濃縮物は $MnCr_2O_4$ と $SiO_2$ と推定される。

## 5. 結 論

高温ガス炉冷却材のヘリウムを近似した低酸化雰囲気中で Hastelloy X の耐酸化性と Mn 含有量の関係を調べた結果、Mn 1.32%までのところでは Mn 含有量が多いほど耐酸化性が良くなることがわかった。

造膜状態を詳しく調べた結果、Mn 含有量の増加にともなう被膜の外層に形成される  $MnCr_2O_4$  のスピネル酸化層の占める割合が増し、全体として膜厚は薄くなることが認められる。結局そのスピネル酸化層の存在が  $Cr_2O_3$  の成長を遅くしているものと判断された。

終りに臨み、X線回折を援助された齊藤保氏、磯部晋氏、ならびに試料用素材の製作を通じて協力をしていただいた株式会社三菱金属中央研究所に謝意を表す。

\* 論文では  $NiCr_2O_4$  となっているが格子定数から判断すると  $MnCr_2O_4$  のほうが妥当。

### 4.3 耐酸化性におよぼすその他の因子

上記以外の耐酸化性を支配する主な因子としてSi含有量、結晶粒の大きさ<sup>20)</sup>の影響が考えられる。今回使用した材料のSi含有量の範囲は0.03～0.46%までであったが、この範囲内であってもSiの共存効果は若干認められた。Fig. 11はFig. 3をSi含有量によって大きく二つに分けた結果である。高Mn材でSiの共存がさらに耐酸化性を高めていることがわかる。Siの効果については別に著者らが詳細な検討を行ったので別稿<sup>21)</sup>に委ねる。また結晶粒度については意識的な調整を行わなかった。しかしこれらの影響は酸化速度の測定データの再現性から帰納的に考えるならばMnの効果のバラツキの範囲内に入る程度のもつと見るべきであろう。

### 4.4 局部酸化

局部酸化、すなわち内部酸化や粒界酸化は被膜の防護性の程度に関係があるが、被膜表面や被膜と合金素地の界面で起こる酸素の溶解と内方拡散が進行し、金属相内で起こる一種の内部酸化に類するものである。

Photo. 3で明らかのようにMn含有量が多く、保護的な $MnCr_2O_4$ 層が形成される合金の局部酸化は少ない。すなわち $MnCr_2O_4$ 層と $Cr_2O_3$ 層の二重構造が酸素の内方拡散に対して有効な障壁として作用していると考えられる。

内部酸化物をEPMAで解析した結果、Cr、Cr+Mn、Siなどが濃縮していることがわかった。Crの濃縮はNi-Cr合金でよく観察される。 $Cr_2O_3$ のサブスケールに相当しよう。

次にCr+MnとSiの濃縮の場合に注目してみる。Wlodek<sup>22)</sup>の Hastelloy X の大気中の結果で内部酸化物として $MnCr_2O_4^*$ と $SiO_2$ をX線回折で確認している。したがってヘリウム中の場合でも大気中同様前記の濃縮物は $MnCr_2O_4$ と $SiO_2$ と推定される。

## 5. 結 論

高温ガス炉冷却材のヘリウムを近似した低酸化雰囲気中で Hastelloy X の耐酸化性と Mn 含有量の関係を調べた結果、Mn 1.32%までのところでは Mn 含有量が多いほど耐酸化性が良くなることがわかった。

造膜状態を詳しく調べた結果、Mn 含有量の増加にともなって被膜の外層に形成される  $MnCr_2O_4$  のスピネル酸化層の占める割合が増し、全体として膜厚は薄くなることが認められる。結局そのスピネル酸化層の存在が  $Cr_2O_3$  の成長を遅くしているものと判断された。

終りに臨み、X線回折を援助された齊藤保氏、磯部晋氏、ならびに試料用素材の製作を通じて協力をしていただいた株式会社三菱金属中央研究所に謝意を表す。

\* 論文では  $NiCr_2O_4$  となっているが格子定数から判断すると  $MnCr_2O_4$  のほうが妥当。

## 参 考 文 献

- 1) L.W. Grahame, M.R. Everett, D. Lupton et al : Gas-Cooled Reactors with Emphasis on Advanced Systems, 1 (1976) p319 (IAEI)
- 2) R.A.U. Huddle; BNES Conf. Session VI, 40 (1974)
- 3) 新藤, 近藤; 鉄と鋼, 62 (1976) p1540
- 4) F.N. Mazandarrany; GA-A13462 (1975)
- 5) J. Dixmier, H. Willermoz and R. Roche; BNES Conf. Session VI, 41 (1974)
- 6) J.M. Francis; JISI, 204 (1966) p190
- 7) D. Caplan, P.E. Beaudien and M. Cohen; Trans. AIME, 233 (1965) p766
- 8) D.L. Douglass, J.S. Armigo; Oxid. Metals, 2 (1970) p207
- 9) T. Kondo, T. Kikuyama and M. Shindo; Proc. Symposium on Corrosion in Energy Conversion and Generation, Electrochemical Soc. N.Y. Oct. (1974) p163
- 10) R.J. Pearce; BNES Conf. 25 to 26 Sept. 11 (1974) p129
- 11) 山本, 伊丹, 野村; 日本原子力学会誌, 17 (1975) p37
- 12) 例えば H. Pfeiffer; Z. Metallkde, 51 (1960) p322
- 13) J.C. Killeen, A.F. Smith and R.K. Wild; Corros. Sci., 16 (1976) p551
- 14) 新藤, 近藤; 鉄と鋼, 65 (1976) S900
- 15) 新藤, 鈴木, 近藤; 学振123委員会報告書, 17 (1976) p383
- 16) W.L. Clark Jr., G.W. Titus; AGN-8289, 1 (1968)
- 17) W.G. Hgel, A.V. Seybolt; J. Electrochem. Soc., 108 (1961) p1148
- 18) J.E. Truman, K.R. Pirt; Corros. Sci., 16 (1976) p103
- 19) C.A. Barrett, C.E. Lorvell; Oxid. Metals, 19 (1975) p307
- 20) M.S. Seltzer, B.A. Wilcox; Met. Trans., 3 (1972) p2357
- 21) 新藤, 近藤; 学振123委員会報告書, 20 (1979) p313
- 22) S.T. Wlodek; Trans. AIME, 230 (1964) p177

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

	C	Mn	Si	P	S	Cr	Co	Mo	W	Fe	Ni	Al
Heat-A	0.06	0.64	0.39	0.013	0.005	21.53	0.69	8.62	0.55	18.03	Bal.	0.23
Heat-B	0.06	0.60	0.43	0.007	0.005	21.55	1.01	8.92	0.45	17.76	Bal.	0.42
Heat-C	0.08	0.49	0.05	0.004	0.005	21.74	1.03	8.97	0.50	18.10	Bal.	0.02
Heat-D	0.08	0.09	0.05	0.002	0.005	21.27	1.03	8.56	0.89	18.24	Bal.	0.15
Heat-E	0.08	0.13	0.45	0.002	0.005	21.70	1.05	8.84	0.62	18.15	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
Heat-G	0.08	0.65	0.03	0.005	0.005	21.98	0.05	8.81	0.54	18.38	Bal.	0.02
Heat-H	0.06	0.65	0.10	0.005	0.005	21.99	0.50	8.92	0.54	18.38	Bal.	0.02
Heat-I	0.08	0.02	0.25	0.002	0.005	21.5	0.6	9	0.5	18	Bal.	0.02
Heat-J	0.08	0.24	0.11	0.002	0.005	21.5	0.6	9	0.5	18	Bal.	0.02
Heat-K	0.08	0.51	0.23	0.002	0.005	21.5	0.6	9	0.5	18	Bal.	0.02
Heat-L	0.08	0.86	0.08	0.002	0.005	21.5	0.6	9	0.5	18	Bal.	0.02
Heat-M	0.08	1.75	0.10	0.002	0.005	21.5	0.6	9	0.5	18	Bal.	0.02
Heat-N	0.08	1.32	0.29	0.002	0.005	21.5	0.6	9	0.5	18	Bal.	0.02
Heat-O	0.07	0.88	0.27	0.005	0.005	21.90	0.04	9.13	0.47	18.23	Bal.	0.03

Table 2 Impurity levels in the test environment prepared for simulation of VHTR coolant. ( $\mu\text{atm}$ )

$\text{H}_2$	$\text{H}_2\text{O}$	CO	$\text{CO}_2$	$\text{CH}_4$
190 ~ 220	5 ~ 7	90 ~ 110	2 ~ 3	5 ~ 6

Table 3 Results of X-ray diffraction analysis of the oxide films formed on the three different specimen alloys after exposure for 3000hr. ( Cu K $\alpha$ -line at 40 KV, 50mA )

(a) Heat-I (0.02% Mn)

d (Å)	1/l <sub>1</sub>	MnCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	matrix	unknown
3.648	31		○ (0 1 2)		
2.675	81		○ (1 0 4)		
2.488	61		○ (1 1 0)		
2.181	24		○ (1 1 3)		
2.080	100			○ (1 1 1)	
1.821	33		○ (0 2 4)		
1.801	19			○ (2 0 0)	
1.681	78		○ (1 1 6)		
1.467	25		○ (2 1 4)		
1.435	28				○
1.304	24		○ (1 0 10)		
1.272	28			○ (2 2 0)	
1.085	18			○ (3 1 1)	
1.037	27			○ (2 2 2)	

(b) Heat-G (0.65% Mn)

d (Å)	1/l <sub>1</sub>	MnCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	matrix	unknown
3.633	31		○ (0 1 2)		
2.988	22	○ (2 2 0)			
2.667	51		○ (1 0 4)		
2.543	61	○ (3 1 1)			
2.495	100		○ (1 1 0)		
2.176	29		○ (1 1 3)		
2.076	23			○ (1 1 1)	
1.817	29		○ (0 2 4)		
1.800	12			○ (2 0 0)	
1.675	60		○ (1 1 6)		
1.626	20	○ (5 1 1)			○
1.590	13				
1.492	38	○ (4 4 0)			
1.473	34		○ (2 1 4)		
1.274	21			○ (2 2 0)	
1.247	15				○
1.086	16			○ (3 1 1)	

(c) Heat-N (1.32% Mn)

d (Å)	1/l <sub>1</sub>	MnCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	matrix	unknown
2.988	41	○ (2 2 0)			
2.549	100	○ (3 1 1)			
2.113	18	○ (4 0 0)			
2.080	16			○ (1 1 1)	
1.755	20	○ (4 2 2)			
1.678	13				○
1.626	32	○ (5 1 1)			
1.494	63	○ (4 4 0)			

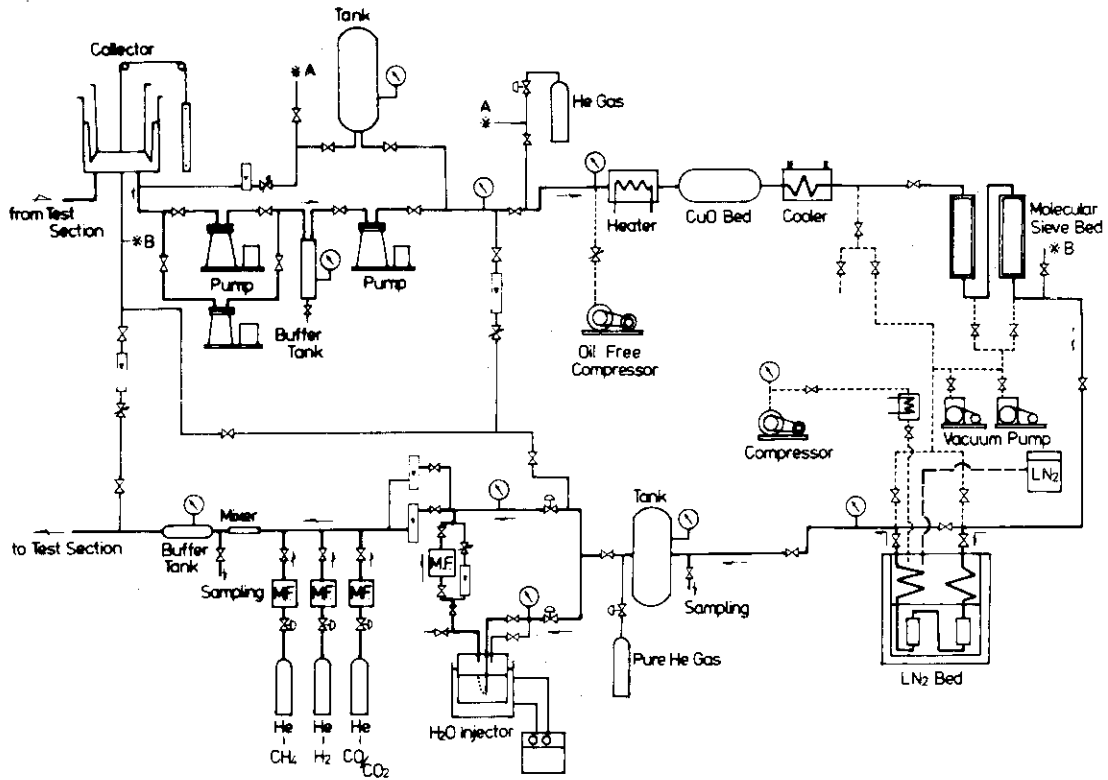


Fig. 1 Flow diagram of the helium loop for reprocessing and impurification.

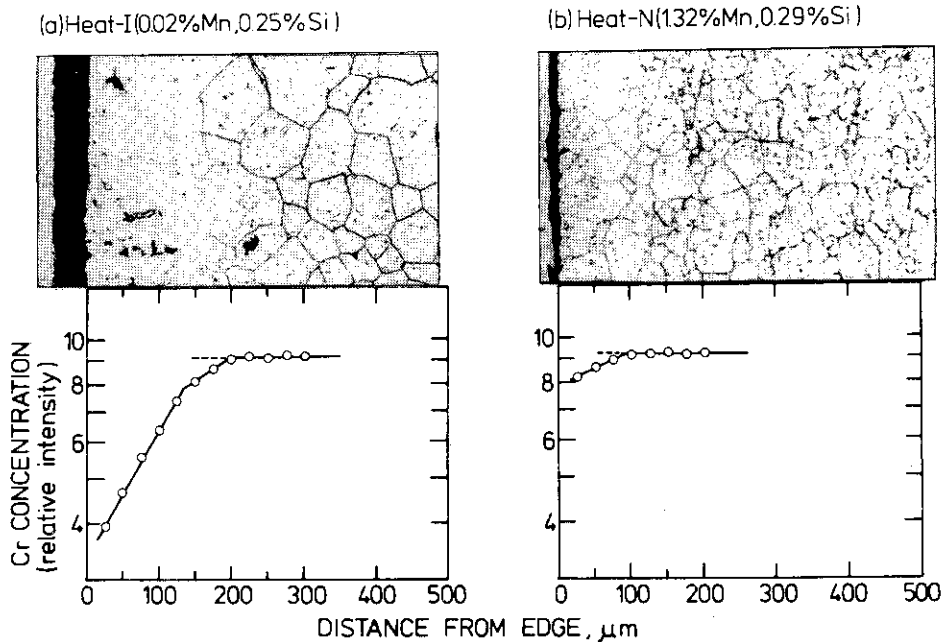


Fig. 2 Effect of Mn content on the thickness of surface oxide film and the depth of Cr-depleted zone formed underneath the film after exposure for 1000hr.

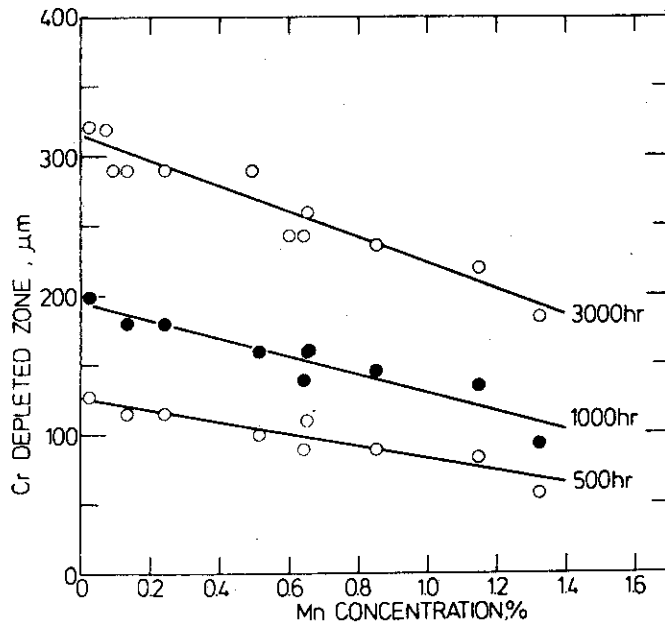


Fig. 3 Effect of Mn content on formation of Cr-depleted zone underneath the oxide film.

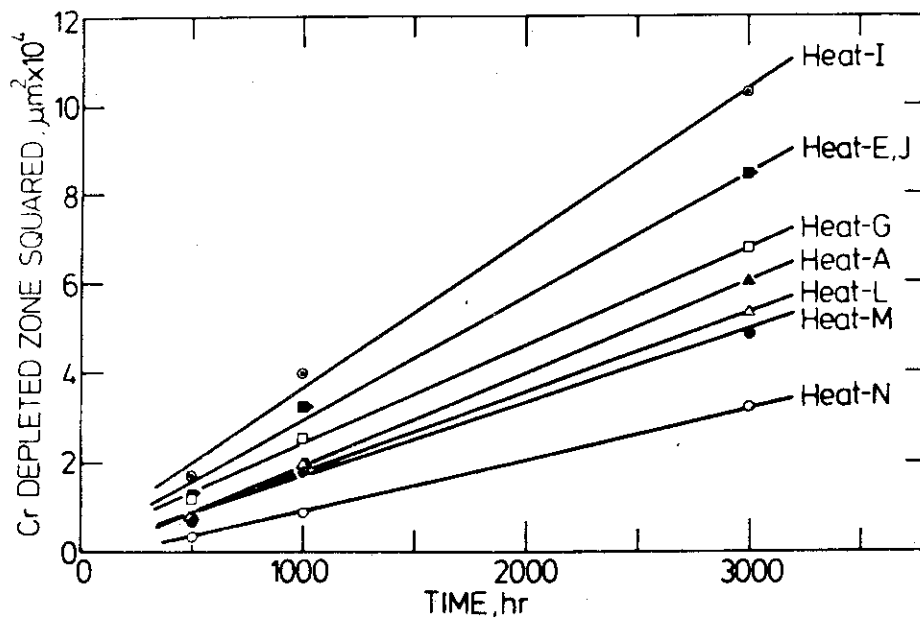


Fig. 4 Depth of Cr-depleted zone as a function of exposure time formed in the specimen materials. The parabolic rate law was obeyed.

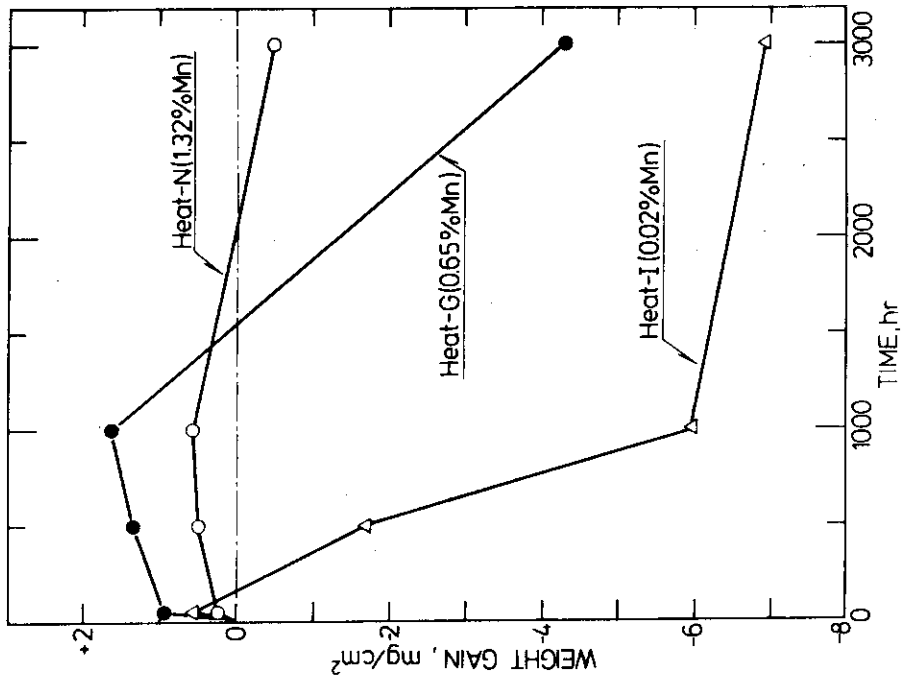


Fig. 6 Weight change plotted against exposure time obtained for three alloys with different Mn levels.

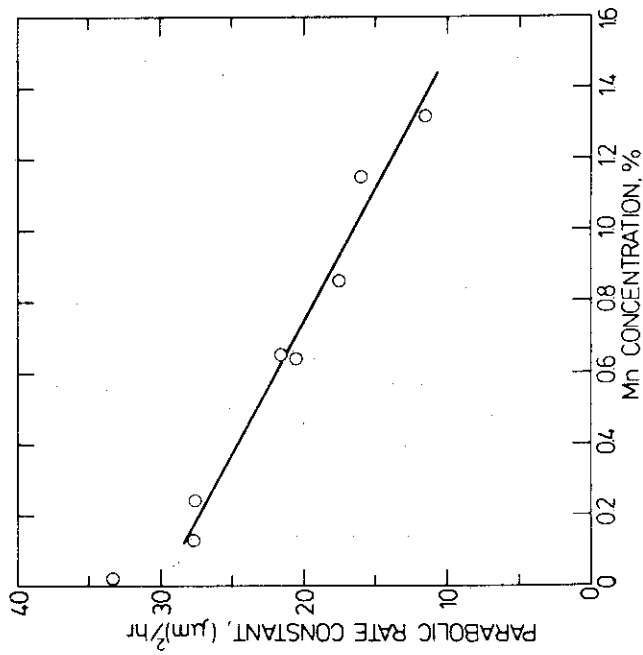


Fig. 5 Parabolic rate constant for the growth of Cr-depleted zone obtained as a function of Mn content.



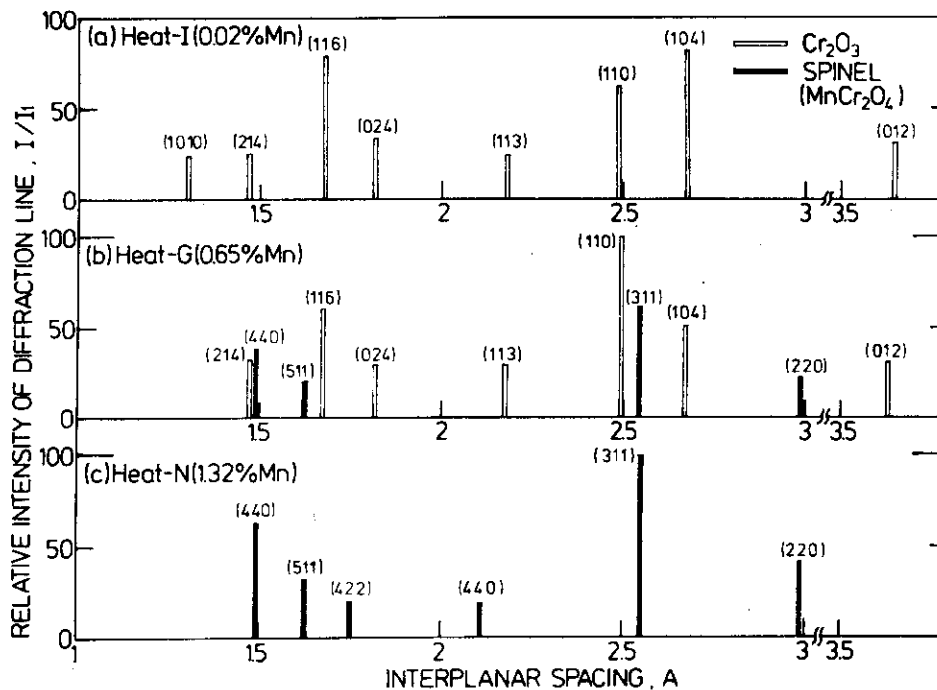


Fig. 7 Results of X-ray diffraction analysis.  
(Summarized diagram of Table 3)

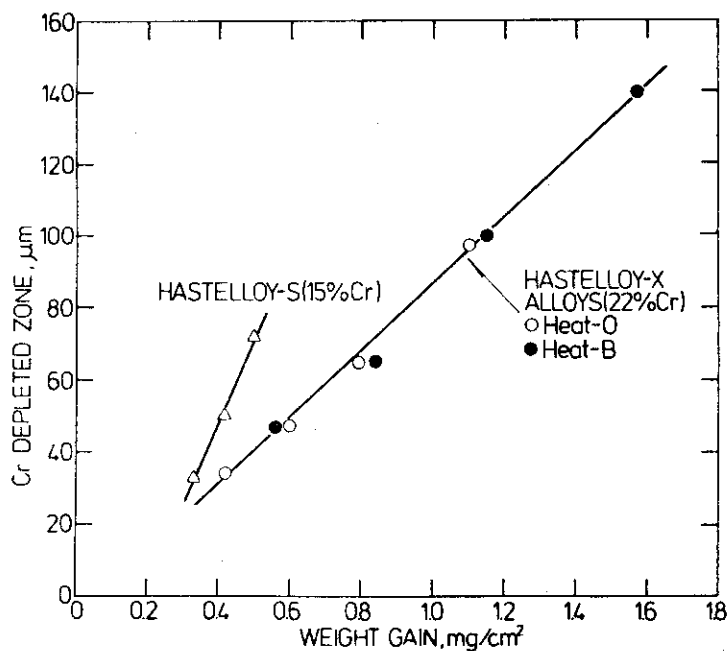


Fig. 8 Relationship between depth of Cr-depleted zone and the apparent weight gain for two Hastelloy X type alloys and Hastelloy S.

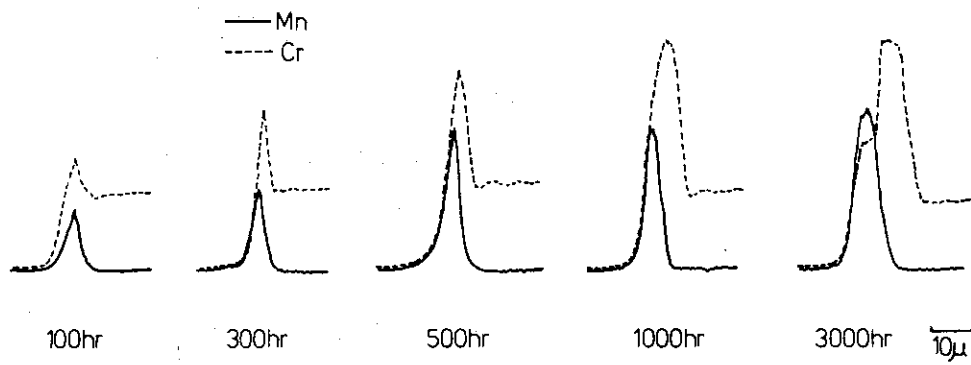


Fig. 9 Change in concentration profiles of Mn and Cr in oxide film formed on Heat-0 in different time stages.

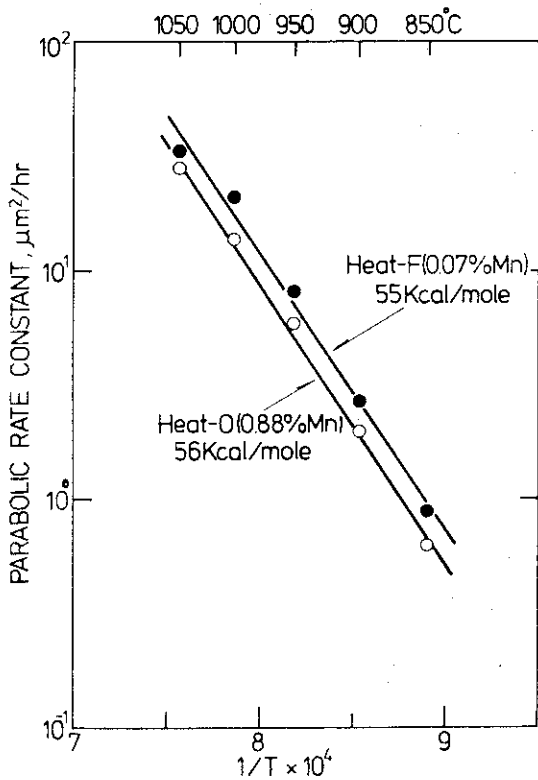


Fig. 10 Arrhenius plot of parabolic oxidation rate constants for formation of the Cr-depleted zone in the alloys, Heat-0 and Heat-F.

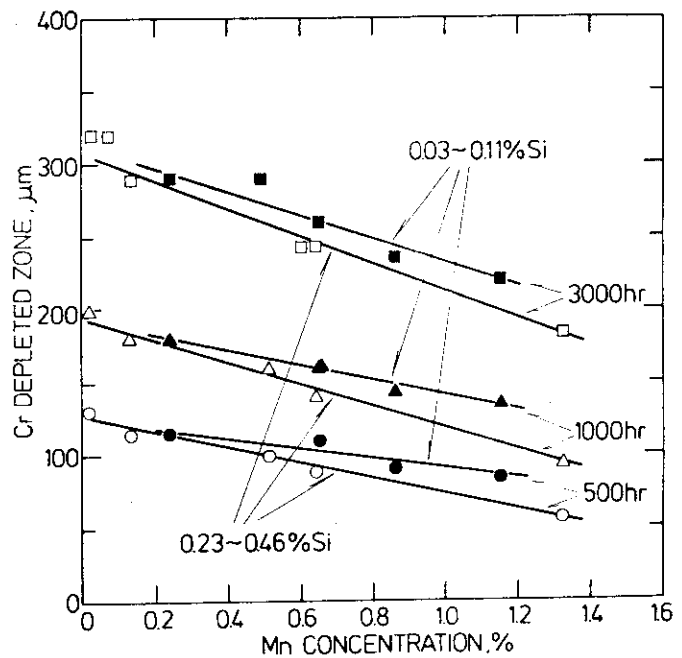


Fig. 11 Effect of Si and Mn contents on formation of the Cr-depleted zone.

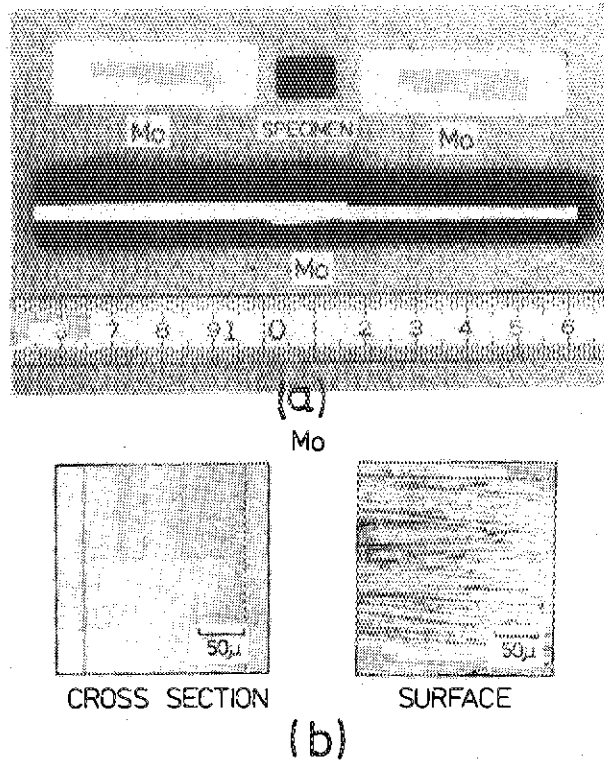


photo. 1 Examination in confirming the absence of molecular oxygen to influence the oxidation kinetics. (a) Device. (b) Cross-section and surface micrographs after exposure.

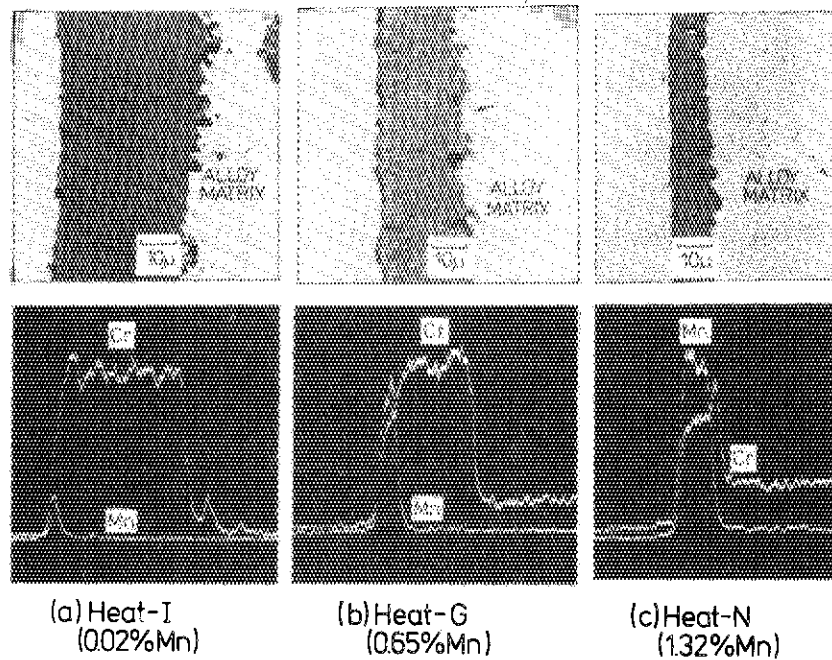


Photo. 2 Concentration profiles of Mn and Cr through the cross-section of oxide film formed on specimens with varied Mn content after exposure for 1000hr.

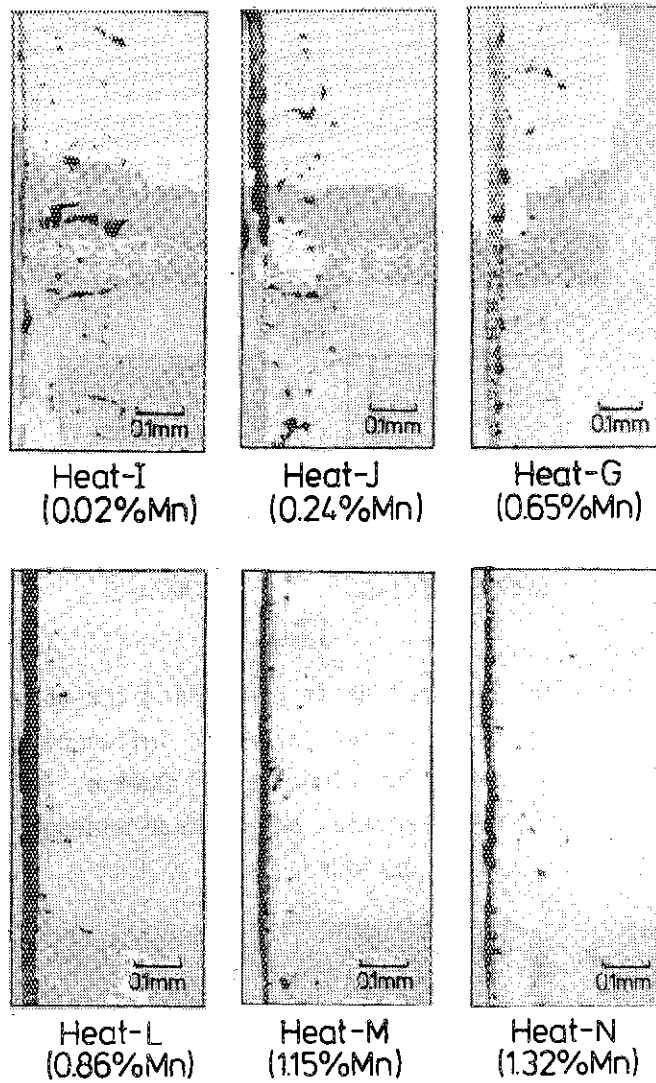


Photo. 3 The cross-sectional views of the alloy matrix underneath the oxide film after exposure for 3000hr. (Optical micrographs)