

JAERI-M
8 8 3 5

ハステロイーX R のヘリウム中酸化における
耐酸化性と酸化膜の密着性改善のための Si
含有量の最適化

1980年4月

新藤雅美・近藤達男

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

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、複製などのお問合せは、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.

ハステロイーXRのヘリウム中酸化における耐酸化性
と酸化膜の密着性改善のためのSi含有量の最適化

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4月3日受理)

1,000°Cの高温ガス炉(VHTR)冷却材を近似したヘリウム中で、Si含有量の異なる数種のハステロイーXR合金(ハステロイーXを改良した合金)について、恒温下、熱サイクル下の酸化挙動を調べた。

本研究は、耐酸化性と被膜の密着性の関点から最適Si含有量を決定することを目的としている。

Siの添加は、1%までSi含有量の増加にともなって酸化速度が遅くなる。一方、被膜の密着性は0.2~0.4%のSi添加がもっともよかつた。

これらの二つの傾向は、被膜と合金の界面に形成される SiO_2 の形態によって説明することができる。

JAERI-M 8835

Optimization in Si Content of Hastelloy XR for Oxidation Resistance and Oxide Film Adherence During Oxidation in VHTR Helium.

Masami SHINDO and Tatsuo KONDO

Division of Nuclear Fuel Research, Tokai Research Establishment, JAERI

(Received April 3, 1980)

Oxidation behavior of several heats of modified Hastelloy alloy X, named Hastelloy XR, with different Si contents was examined in isothermal, thermal cycling exposure tests. The test environment was flowing helium at 1000°C containing controlled amounts of impurities simulating the Very High Temperature gas-cooled Reactor (VHTR) coolant.

Tests were made to determine an optimization range of Si content for obtaining higher resistance to the oxidation and less oxide spallation in the service environment.

Up to 1% content, increase of the Si caused decrease of the oxidation rate, while the oxide spallation in thermal cycling was a minimum in the range of about 0.2 to 0.4% Si. These two could be explained in formation and morphology of the SiO_2 phase in the oxide and metal interface by metallographic observation and analysis.

Keywords : Hastelloy X, Hastelloy XR, VHTR Reactor, Isothermal Oxidation, Thermal Cycling Oxidation, Helium, Oxidation Kinetics, Oxide Spallation, Oxidation Resistance, Silicon Content, Optimization.

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	2
2.3 実験手順	2
(a) 試料の調整	2
(b) 恒温試験	2
(c) 热サイクル試験	2
2.4 酸化速度の評価	2
3. 実験結果	3
3.1 酸化速度	3
3.2 被膜の構造	4
3.3 被膜の密着性	4
4. 考 察	5
4.1 酸化速度と Si 含有量の関係	5
4.2 被膜の密着性と Si 含有量の関係	6
4.3 最適 Si 含有量	6
5. まとめ	7
参考文献	7

CONTENTS

1. INTRODUCTION	1
2. EXPERIMENTAL METHODS	1
2.1 Materials	1
2.2 Test environment	2
2.3 Test procedure	2
(a) Specimens procedure	2
(b) Isothermal test	2
(c) thermal cycling test	2
2.4 Quantitative measure of oxidation kinetics	2
3. EXPERIMENTAL RESULTS	3
3.1 Oxidation kinetics	3
3.2 Structure of oxide film	4
3.3 Spalling resistance of oxide film	4
4. DISCUSSION	5
4.1 Relationship between oxidation kinetics and Si content	5
4.2 Relationship between oxide film spalling and Si content	6
4.3 Optimum Si content	6
5. CONCLUSIONS	7
REFERENCES	7

1. 緒 言

高温ガス炉一次系冷却材の化学的条件を近似した不純物を含むヘリウム中におけるハステロイ-X系合金の耐酸化性は通常は問題にされない微量の合金中成分によって大きく左右される。合金成分中酸化に関係をもつ成分は、酸化ポテンシャルの低い不純物を含むヘリウム中で酸化物を形成しうる比較的活性な元素に限られることがこの系での酸化の特色である。

活性な元素のなかで、とくに注目すべき元素としてMn, Al, Siがあげられる。Mnは¹⁾ MnCr₂O₄のスピネル酸化物を形成し表面被膜の保護性を向上させるのに対し、Alはある量以上で結晶粒界の局部酸化を促すことなどがわかった。²⁾一方Siの効果については大気中酸化³⁾⁴⁾⁵⁾に対して多くの研究があるが、低酸化ポテンシャルのヘリウム中では他の元素の寄与も変つてくるので、その効果については必ずしも明らかでない点がある。高酸化ポテンシャル下の酸化研究の結果によると、一般にSiの添加は耐全面酸化性は改善するが、熱サイクルに対してはSiの酸化物(SiO₂)のクリストバライト($\beta \rightleftharpoons \alpha$)変態(220~270°C)のために、温度がその上下を変動する際に発生する応力によって被膜のはく離感受性が増加する原因となると言われている。

ヘリウム中でのSiの挙動は合金と被膜の界面、時には内部酸化により合金内部に酸化物を形成する傾向がある。⁶⁾⁷⁾また界面に濃縮する場合、被膜の密着性と酸化速度が影響をうけるものと考えられる。事実既報のMnの効果に関する検討の過程で定性的ではあるがSiの共存がさらに耐酸化性を高めていることを見いだした。¹⁾

本報では酸化に対するSiの効果を明らかにすることを目的とし、Mnを多めに、Alを少なくして耐酸化性を改良したハステロイ-XRを基材としてSiの添加量を独立に変えその効果を系統的にしらべた。

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。基本組成をハステロイ-X合金の規格に準じ、すでに耐酸化性改善のために確立した方法(ハスティ-XRと呼んで区別している)を参照してMnは規格(1%以下)をこえて1.1~1.2%与え、さらに局部酸化を促すAlを0.02%以下と極力少なくした一種類の基材についてSi含有量を0.03~1.02%の間で段階的に変えた7種類の試料を用意した。試料はいずれも2mm厚の圧延板を用い、固溶化処理状態で試験に供した。

2.2 試験雰囲気

試験雰囲気は海外の高温ガス炉の実験炉等の経験をもとにして不純物を定量配合した常圧のヘリウムで、著者らが数年来統一的に用いて来た（B仕様と通称している）ものを使用した。これは連続した精製と不純物添加の機能をもつ容量 $20\text{ l}/\text{min}$ のヘリウム純度管理装置より供給した。Table 2 に試験装置入口、出口における長時間試験の変動を含めた不純物濃度の測定結果を示す。ここで $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ 、 CO/CO_2 は各々約 $170 \sim 260/1$ 、 $30 \sim 55/1$ である。分析には H_2O は露点計（SHAW HYGROMETER）、その他は HID 検出器付ガスクロマトグラフ（柳本 G-1800-H 型）を用いた。なお酸素はガスクロマトにおける検出限界未満 ($\leq 0.4\text{ }\mu\text{atm}$) に保った。

2.3 実験手順

a) 試料の調製

試験片は板状で $5 \times 10 \times 2\text{ mm}$ の寸法とした。鋭い角を残さないように注意して表面を 1200 番エメリー湿式研磨後、特級アセトン中で超音波洗浄および真空乾燥を行い、秤量後直ちに試験に供した。

b) 恒温試験

試料を石英管の中に入れ、ヘリウム純度管理装置と連結している石英製の反応炉に装入し、動的真空度 10^{-3} Torr で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値になるまでパージングを行った後に加熱した。

ヘリウム流量はヘリウム中の不純物の反応による消耗が実質的なガス組成の変化を生じないように配慮し、試験片の表面積 1 cm^2 当たり $100\text{ cc}/\text{min}$ 以上を保つようにした。

試験温度は全て恒温の $1000^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ に統一し、加熱時間を 500 、 1000 、 3000 hr としてそれぞれ独立の露出試験をした試料について測定した結果から酸化速度を算出した。

c) 热サイクル試験

Si 含有量と被膜の密着性の関係は恒温試験では正当に評価されない可能性もある。そこでより厳しい条件で評価するために熱サイクル酸化試験を実施した。加熱条件は 1000°C で 250 hr 保持後室温まで炉冷し、再び 1000°C に昇温 250 hr 保持と室温との熱サイクルを繰り返し、途中一定間隔で試験片を取り出し、超音波洗浄で不安定被膜を除去後試験片の秤量を行った。Fig. 1 に加熱、冷却曲線を示す。なお試験片は 1 つの試験片を繰り返し使用した。

2.4 酸化速度の評価

著者らのこれまでの研究で重量変化による酸化速度の評価は蒸発や脱浸炭、酸化膜のはく離

などの諸要因のために定量精度に欠けることがわかっている。このため本研究ではかねてより著者らがハステロイーX等の酸化量を定量的に求める方法として検討して来た方法を用いた。これはCr主体の酸化膜形成とともに被膜直下の合金素地中のCrの濃度変化を測定し、これをCr欠乏層深としてその深さを酸化の進行の目安とする手法である。このため、測定する試料の断面をダイヤモンドペーストによって精度の良い金相研磨をほどこしたのち、EPMAによって定点分析を行い、深さ方向に酸化物／合金素地界面からの距離の関数としてCrの濃度分布を求めた。

Fig. 2 にその測定結果の代表例を示す。この図はHeat-P(Si含有量0.03%)とHeat-V(Si含有量1.02%)、すなわち供試材中Si含有量の上下端のもの3000 hr酸化後のCrの濃度変化の例の比較である。測定するCr欠乏層の深さとは被膜と合金の界面からCr量が酸化によって影響を受けない部分、すなわちものと素材の値にもどる点までの距離と定義した。Fig. 2 の場合、Heat-P では約 200 μm 、Heat-V で約 140 μm と測定されている。

3. 実験結果

耐酸化性の目安を大別して恒温条件下における酸化速度と酸化膜の密着性に分けて評価した。

3.1 酸化速度

Fig. 3 に Si 含有量と Cr 欠乏層深さの関係を示す。500, 1000, 3000 hr いずれの場合も Si 含有量の増加にともなって Cr 欠乏層の深さは浅くなり合金素地の Cr の消費量が少なくなり、耐酸化性が増加したことを示した。

次に酸化の時間経過について知るために Cr 欠乏層の深さを時間の関数として示したもののが Fig. 4 である。縦軸を Cr 欠乏層深さの 2 乗で整理するとほぼ直線的な関係、すなわち放物線速度則、

$$X^2 = kt + C \quad \dots \dots \dots \quad (1)$$

の時間依存則に従うことがわかる。ここで X は Cr 欠乏層深さ (μm)、k は速度恒数 ($\mu\text{m}^2/\text{hr}$)、C は定数 (μm^2) である。ここで Fig. 4 の直線の勾配は(1)式の k (速度恒数) にある。

同一条件のものの酸化ではこの k の値が耐酸化性の定量的な目安となるから Si 含有量の関数としてこれをプロットすると Fig. 5 のようになる。この結果から Si 含有量の増加にともなって速度恒数 (k) が小さくなる、すなわち合金素地の Cr の消費速度が遅くなるということができる。

3.2 被膜の構造

酸化被膜のX線回折の結果から $MnCr_2O_4$ スピネル酸化物と Cr_2O_3 が検出された。

Siの酸化膜近傍の分布はEPMAによる断面観察で調べた。Photo.1がその特性線像を示したものである。これからSiはその含有量が多いほど被膜と合金の界面に多く濃縮する傾向があることがわかる。Photo.1の(a)に示す0.1%Si材の場合はほとんどSiの濃縮は見られないが(b)の0.43%Si材の場合は被膜と合金の界面に被膜に比較して黒い粒状に見える部分にSiの濃縮が見られる。Photo.1の(c)は0.86%Si材の結果である。被膜と合金の界面に黒く見えるSiの濃縮層はほぼ連続して形成されることがわかる。このことからSi含有量の増加にともなって被膜と合金の界面に形成される SiO_2 は濃縮量の増加にしたがってある間隔で分布する粒状から層状に変化していくと言える。

また組成像、特性X線像では検出されなかった場合でも特性線の線分析の測定結果からSiの若干の濃縮が見られた。Photo.2は0.43%Si材の被膜断面の線分析の結果である。組成像では SiO_2 は観察されなかつたが線分析の結果では被膜と合金の界面にSiのピークが見られる。

3.3 被膜の密着性

Photo.3は7つの供試材の1000hr恒温酸化後の酸化膜表面のマクロ観察結果である。Heat-k(0.23%Si)とHeat-S(0.43%Si)はほとんどはく離が生じていないことがわかる。

マクロ観察の写真からはく離部の面積の測定を行い、被膜の密着性の評価を行った。Fig.6は単位表面積当たりのはく離部の面積とSi含有量の関係を500hrと1000hrについて示したものである。この図から表面被膜の密着性はSi含有量が少な過ぎても多過ぎても低下し、0.23%と0.43%が比較的安定であった。酸化時間が3000hrになるとはく離がはげしすぎて表面からだけの観察では評価できなかった。

著者らのこれまでの観察によると被膜のはく離は試験終了時の降温過程でその大部分が起こることがわかっている。したがって上記の各試料も恒温試験中は短時間試験でも長時間試験でも一応酸化膜は加熱時間末期まで密着していたと考えれば、前節のSi量含有量と耐酸化性の関係は納得できる。そこではく離までを考えに入れて耐酸化性を評価するためには少くとも何回から熱サイクルを与えたのちの検討が必要ということになる。そこで、1000°Cを頂点とする熱サイクル試験を行った。

試験後の見かけの重量変化曲線をFig.7に示す。2000hr以降の重量減少を示す下降曲線からR材(0.23%Si)とS材(0.43%Si)の減少勾配は他に比較してゆるやかであった。この重量変化曲線と表面からのはく離部の面積からSi含有量が0.3%前後がもっとも被膜が安定することがわかった。

次にはく離部の形態について観察した。Photo.4は1000hr恒温酸化試験後の表面の走査電顕観察の結果である。低Si材と高Si材を比較してみると高Si材のはく離部のほう

が複雑な形態をしている。

Photo. 5 は Q 材 (0.10% Si) と U 材 (0.86% Si) のはく離部の EPMA による表面分析結果である。はく離部から低 Si 材は Ni, 高 Si 材では Si と Ni が検出された。高 Si 材の場合、はく離部は SiO_2 の層を破面とするため、合金素地に SiO_2 が多く残存し低 Si 材に比較して複雑な形態をとることになるものと思われる。このことは Photo. 5 の表面および Photo. 1 の断面からの観察結果を比べて見て、低 Si 材の場合は合金と Cr_2O_3 被膜の界面で、高 Si 材の場合は主として SiO_2 層ではく離が起こる状況からも納得できる。

なおはく離部にはマクロ観察で金属光沢を有した部分があり、EPMA の分析ではその部分に Ni が検出されている。このことは合金素地が直接露出していることを示すものではなく離が主として冷却時に起こるとした過去の観察結果を裏付けている。

4. 考 察

4.1 酸化速度と Si 含有量の関係

一般の耐熱合金の高温酸化は Cr イオンの外方拡散に支配されていると考えられ、それは多くの実験事実⁸⁾から裏付けられている。著者らの実験結果でも、酸化の見かけの活性化エネルギーなどの現象論的な事実からヘリウム中のハスティロイ-X の酸化も基本的には同様であると考えられる。したがって本研究で採用した酸化速度を合金素地の Cr の欠乏層形成の速度で評価する手順は酸化膜を介しての Cr の拡散と外面での酸化の一連の速度過程を反映したものとして取扱える。

Si 含有量を 0.03% から 1.02% まで変化させ、Si 含有量と酸化速度の関係を調べた結果から判断して熱サイクルのともなわないほぼ理想的な恒温状態を保つかぎり 1.02% まで Si 含有量の増加とともに合金側の Cr の欠乏速度が遅くなる、すなわち耐酸化性が良くなると言うことができる。

すでに記したように大気中のような強酸化性雰囲気中の酸化における Si 含有量と耐酸化性の関係については多くの報告がなされている。それらのうちいくつかの代表的な例をとると次のようなものがある。

温度がおよそ 900°C 以下は 0.1%¹⁰⁾、あるいは 0.6%¹¹⁾程度で耐酸化性改善の効果があるとされ、その理由として非晶質の SiO_2 層が保護膜となること、あるいは Si の存在が初期に形成される被膜中の欠陥を減少させ Cr の富んだ酸化膜の生長を促進させるなどをあげている。さらに 900 ~ 1200°C の高温の場合、1% の Si 添加でも耐酸化性は改良されるが、3 ~ 4% の添加でさらに良くなるという事実もある。これに対しては 1% 程度では合金と被膜の界面に形成される SiO_2 は不連続であるが 3 ~ 4% 程度になると SiO_2 の連続した層になるためだとしている。^{3), 4)}

VHTR 冷却材近似のヘリウムのような弱酸化性雰囲気では Si のような活性元素は選択酸化傾向が促進される。そのため一般の強酸化性雰囲気では 3 ~ 4% 程度添加しなければ形成さ

れないとされる連続した SiO_2 層も酸化物形成元素の限定されるヘリウム中では 1 %程度でも Si の相対的寄与が大きくなり、酸化物の生成を阻止するに十分な量と見ることができる。

今回の実験の場合、Si 含有量の増加にともなって合金と被膜の界面に濃縮する Si の量が多くなる事実が明らかに認められた。したがって恒温状態では、Si 含有量の増加とともに界面における SiO_2 の占有率が増大する。 SiO_2 は Cr イオンの外方拡散に対して障壁効果をもつことが考えられるから、その占有率の増加は耐酸化性を向上させるものと思われる。

4.2 被膜の密着性と Si 含有量の関係

耐酸化性は防護膜の拡散障壁としての機能の有効性の安定維持にかかっているので、はく離などの機械的な変化ももう一つの重要な要因である。また実用条件では恒温保持はありえず、むしろ温度も応力も変動状態にあることを前提としなければならない。

本実験においては被膜の密着性は Si 含有量が少なくとも多くても低下し、0.3 %前後が比較的よかったです。まずここで明らかなことは低酸化ポテンシャル下で形成される比較的純度の高い Cr_2O_3 被膜は基本的に合金素地との密着性が良くないということである。Si 含有量が 0.3 %前後がもっとも安定し、より高 Si で再び劣化する理由は断面の観察結果を考慮に入れるならば以下のように説明できる。

Photo. 1 の(a)に見られるように Si 含有量の少ない材料は被膜と合金の界面は単純な形態を示すが、(b)のように Si を適量 (0.43 %) 含んでいるものは界面に粒状の SiO_2 が形成される。このような状況では界面における物質輸送が不均一になり、その結果として合金と被膜が複雑に入りこんだ界面となり被膜がはく離にくくなる。このことは一般に keying effect などとして説明されているように粒状の SiO_2 そのものが接着力を高めると言うよりはむしろ界面がこれら障害物の存在の結果、複雑に入りこんだ構造のものになるためと解釈する方が事実をよく説明すると思われる。

一方 Si 含有量が多くなるにつれて Photo. 1 の(c)に見られるように粒状の SiO_2 は連続した SiO_2 の層へと変化していく。そうなると SiO_2 のクリストバライト ($\beta-\alpha$) 変態のため界面応力が発生し、その応力を緩和するために SiO_2 の脆性的な割れが SiO_2 層全面に起こってはく離感受性が増加すると解釈できる。

こうした層状はく離の起こる亀裂伝播は脆性をもつ層が断続的に分断されれば停止の確率を高める。したがって被膜と合金の界面を複雑にするに必要最低の粒状の SiO_2 が存在するのがもっとも効果的であろう。今回の実験ではその値が 0.3 %前後という結果になり、それより多くなるに従って次第にはく離傾向が大きくなるものと考えられる。

別にヘリウム中の試験結果で材料は異なるが Ni 基合金において 0.35 %程度の Si 添加が被膜の密着性を改善するという報告¹²⁾もあり本実験とほぼ一致していることが注目される。

4.3 最適 Si 含有量

Si 含有量の増加にともなって合金素地の Cr の消費速度から評価した耐酸化性は改善され

る。しかしある程度以上で被膜の密着性が低下することが確認された。被膜の密着性が影響する問題としては、はく離した被膜が雰囲気中に混入して一次系機器が放射能汚染されること、また保護膜のはく離による防護性の低下のために酸素や炭素のとけこみが促進されそれによって起こる合金素地側の変化等がある。特に浸炭は高温ガス炉用構造材の耐久性を論じる上で重要な問題の1つである。¹³⁾⁽¹⁴⁾ 酸化膜が炭素の浸入に対して障壁の役割をするという報告もあり、酸化膜の密着性は材料の耐久性を左右すると言っても言いすぎではない。

これらのことから判断するとCrの消費速度は多少早くなても被膜の密着性が良いほうが広い意味での耐酸化性はすぐれていると結論できる。したがってSi含有量は被膜の安定性がもっとも良かった0.3%前後が最適含有量と判断した。

5. ま　と　め

高温ガス炉の冷却材近似のヘリウム中でハステロイ-X系合金の耐酸化性とSi含有量の関係を調べた結果、ある添加量のところに最適条件がありそれより多くても少なくとも広い意味での耐酸化性は相対的に低下することを確かめた。供試材の中では1.02%までSi含有量を増加するとそれにともなって合金素地のCrの消費速度が遅くなる、すなわち耐酸化性が良くなる。一方でSiがある程度以上では被膜の密着性が低下し被膜のはく離感受性が増すため0.3%前後が適量値であることがわかった。

終わりに臨み、試料用素材を提供された株式会社三菱金属中央研究所に謝意を表する。

参　考　文　献

- 1) 新藤、近藤；JAERI-M 8770(1980)
- 2) 新藤、鈴木、近藤；学振123委員会報告書、17(1976)p383
- 3) D.L.Douglass and J.S.Armijo；Oxid. Metals, 2(1970)p207
- 4) A.Kumar and D.L.Douglass；Oxid. Metals, 10(1976) p1
- 5) 武井、新居；日本金属学会誌、40(1976) p32
- 6) T.Hirano, M.Okada, H.Yoshida, and R.Watanabe；J.Nucl.Mat., 75(1978) p304
- 7) F.N.Mazandarany；GA-A 13482(1975)
- 8) 例えば S.K.Rhee and A.R.Specer；Met. Trans., 1(1970) p2021
- 9) 新藤、近藤；鉄と鋼、62(1976) p1540
- 10) J.E.Truman and K.R.Pirt；Corros.Sci., 16(1976) p103
- 11) J.M.Francis；JISI, 204(1966) p910
- 12) 大村、佐平、迫岡、米沢；鉄と鋼、62(1976) p1550
- 13) J.Perkins and A.Goldberg；Oxid. Metals, 11(1977) p23
- 14) S.Muraoka, H.Itami and S.Nomura；J.Nucl.Mat., 58(1975) p18

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

	Si	Mn
Heat-P	0.03	1.09
Heat-Q	0.10	1.07
Heat-R	0.23	1.14
Heat-S	0.43	1.10
Heat-T	0.66	1.07
Heat-U	0.86	1.08
Heat-V	1.02	1.22

Basal Compositions (wt%)
C:0.07, Cr:21.3, Co:0.6, Mo:8.9, W:0.5,
Fe:18.6, Ni:Bal., Al:<0.02, Ti:<0.02

Table 2 Analysis of the actual impurity levels in the test environment during the test period. (μatm)

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

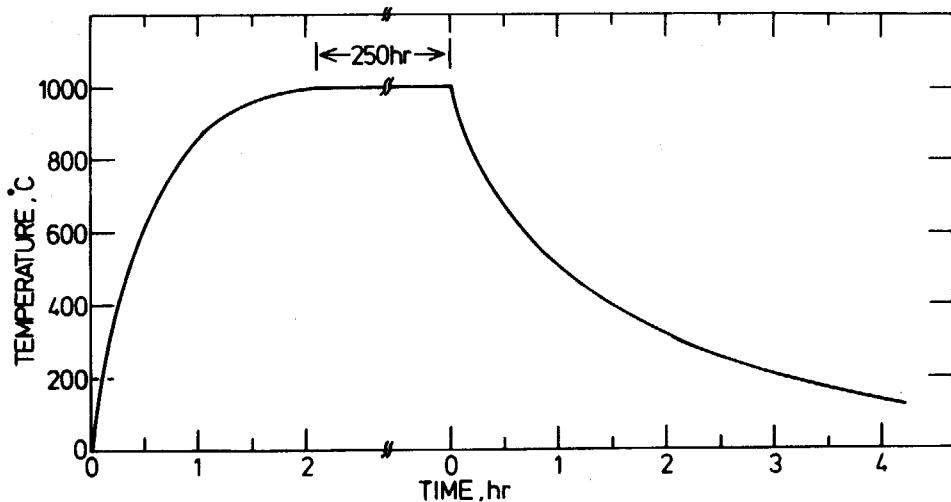


Fig. 1 Heating and cooling rate curves for a single cycle.

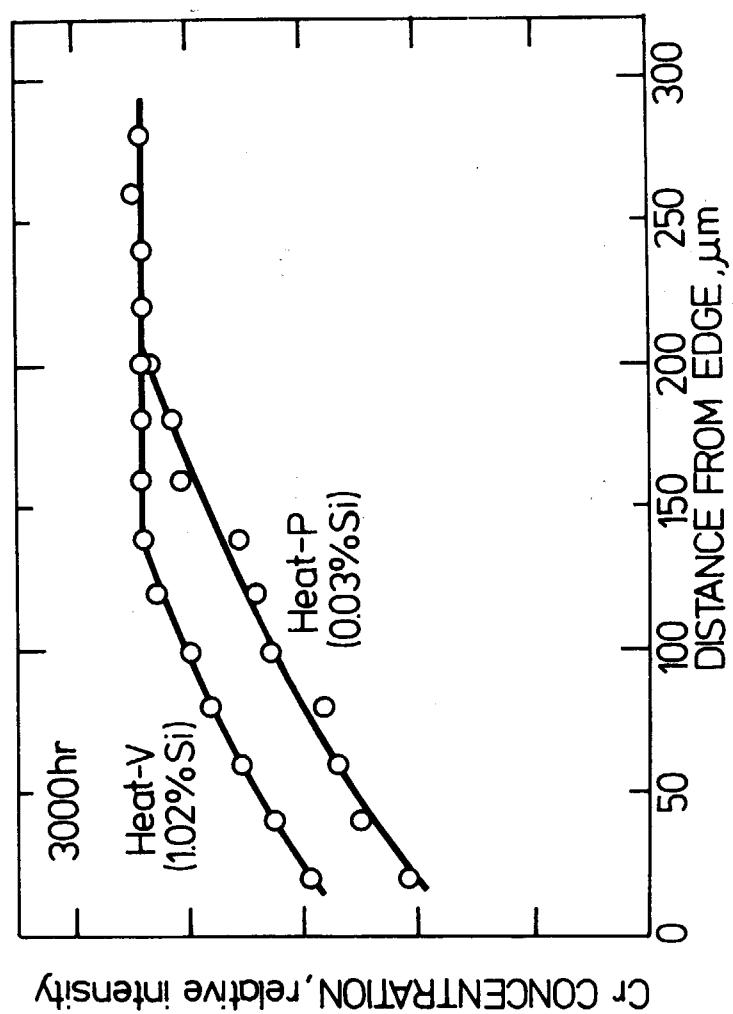


Fig. 2 Effect of Si content on the depth of Cr-depleted zone formed underneath the oxide film.

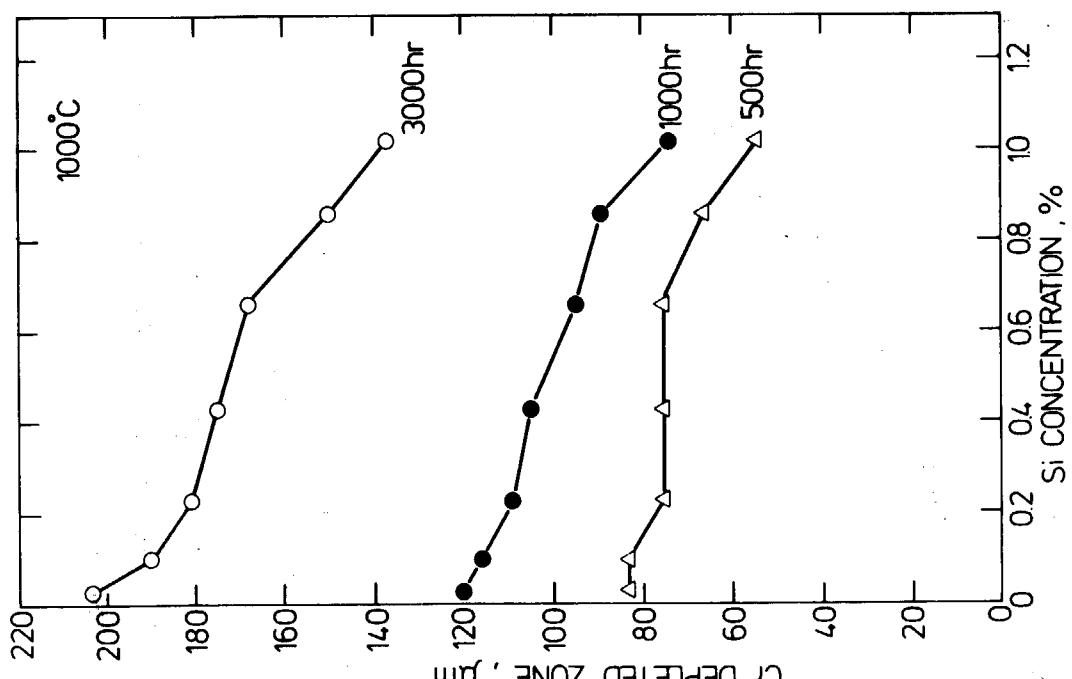


Fig. 3 Effect of Si content on formation of Cr-depleted zone underneath the oxide film.

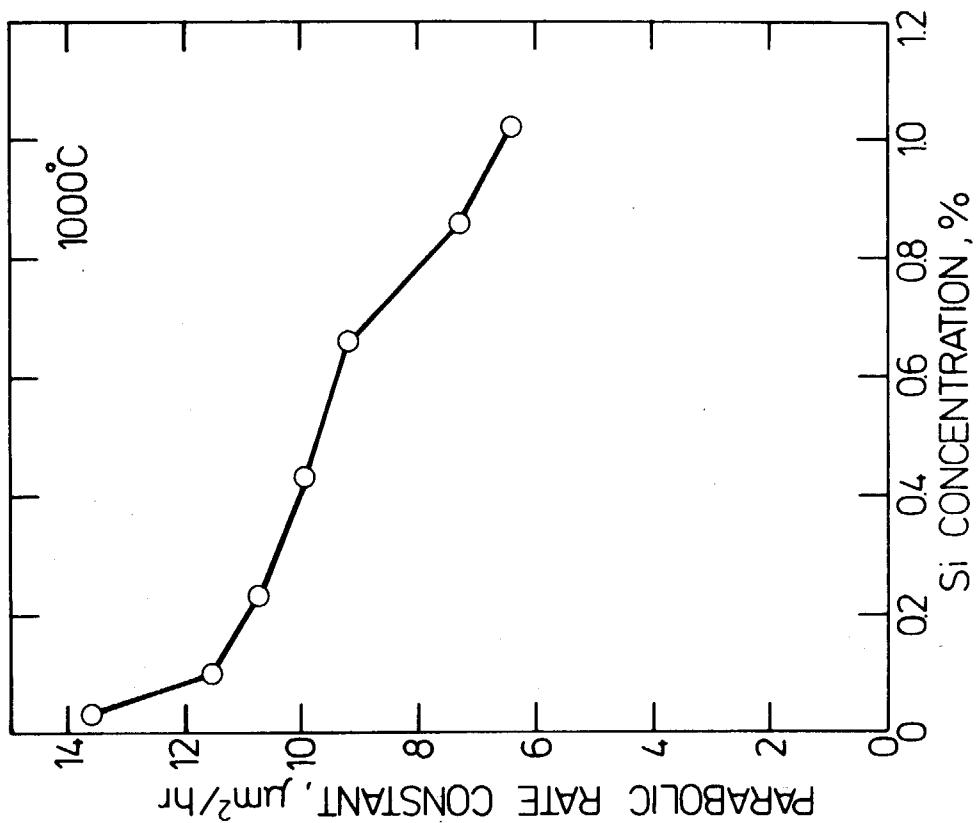


Fig. 5 Parabolic rate constant for the growth of Cr-depleted zone obtained as a function of Si content.

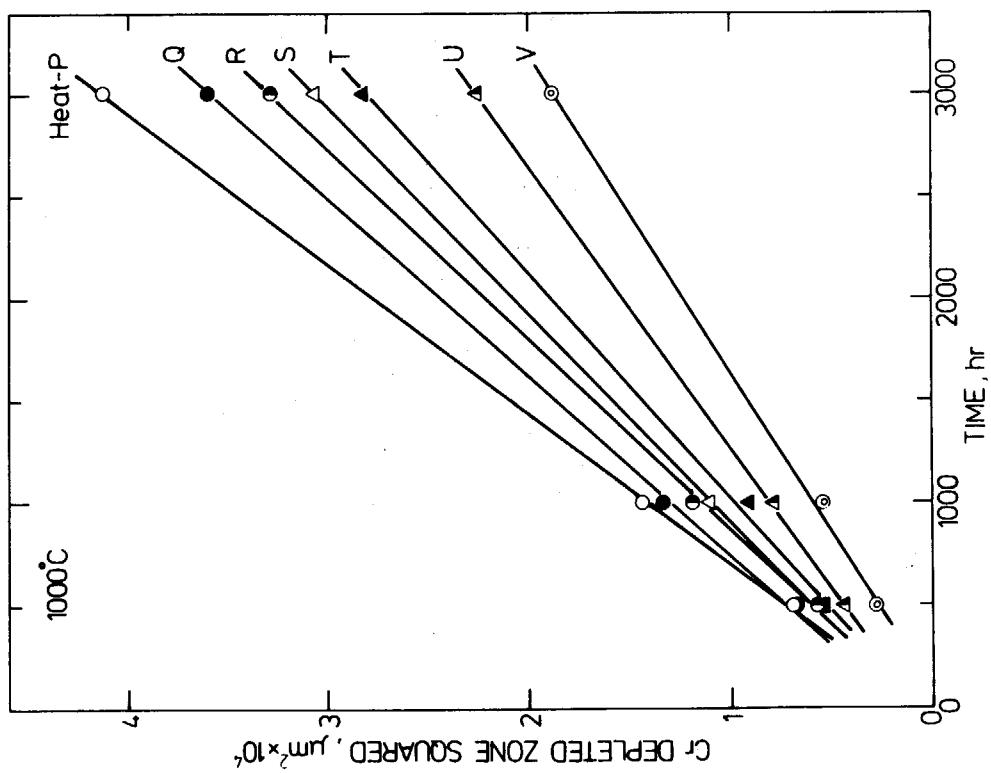


Fig. 4 Depth of Cr-depleted zone as a function of exposure time.

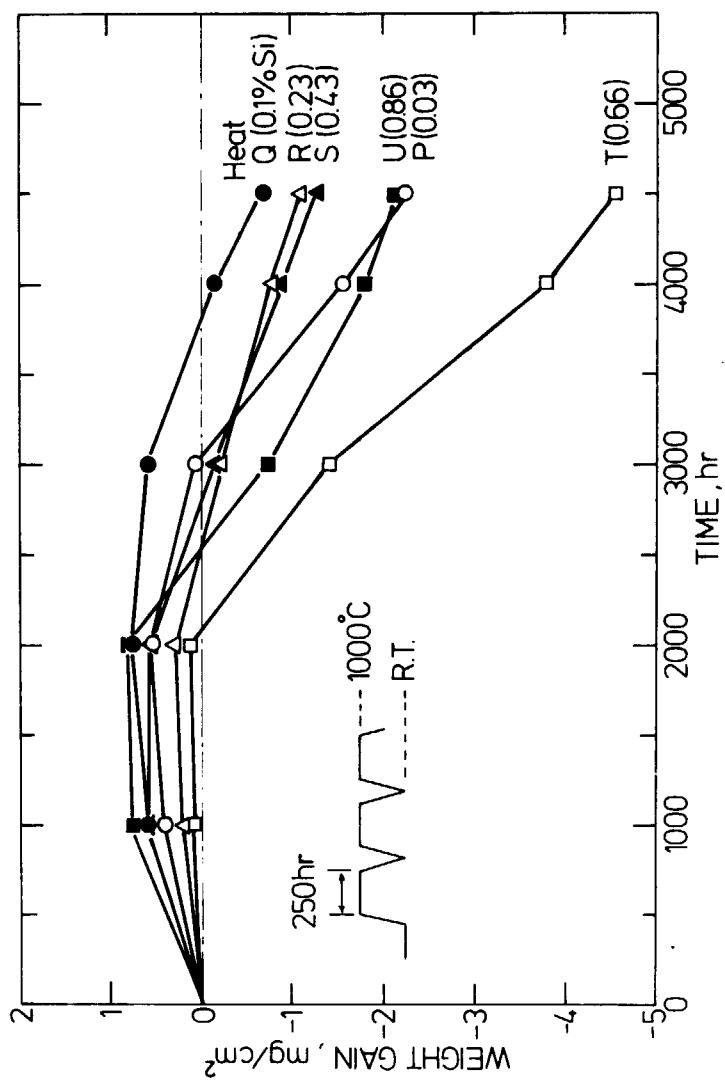


Fig. 7 Weight change of the specimens with varied Si content under thermal cycling.

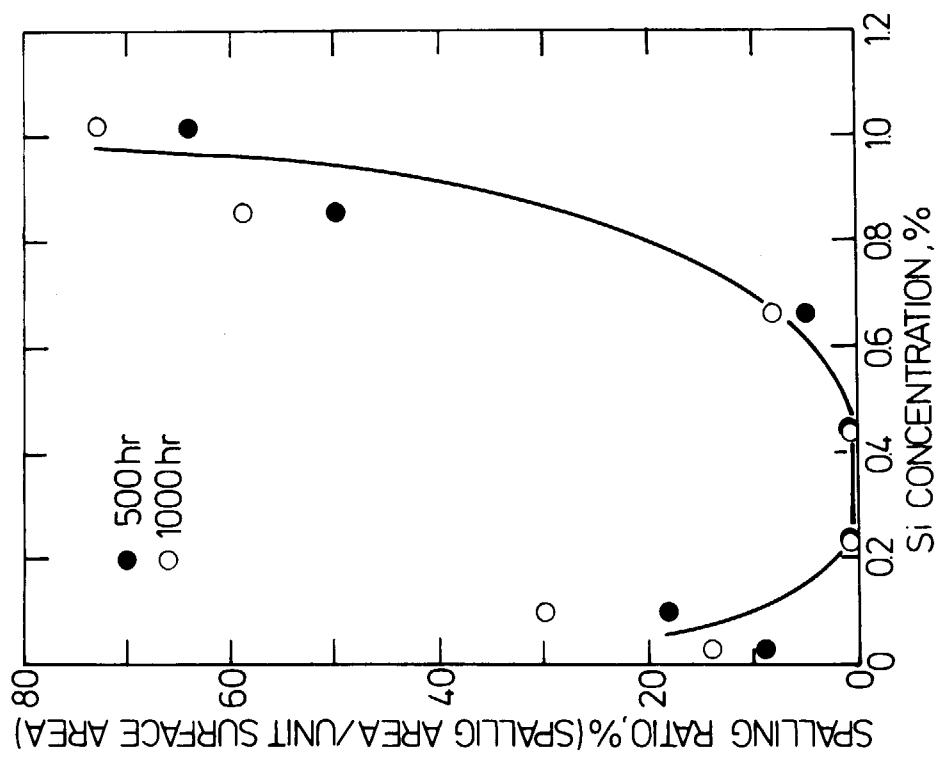


Fig. 6 Relationship between the adherence of oxide film and Si content.

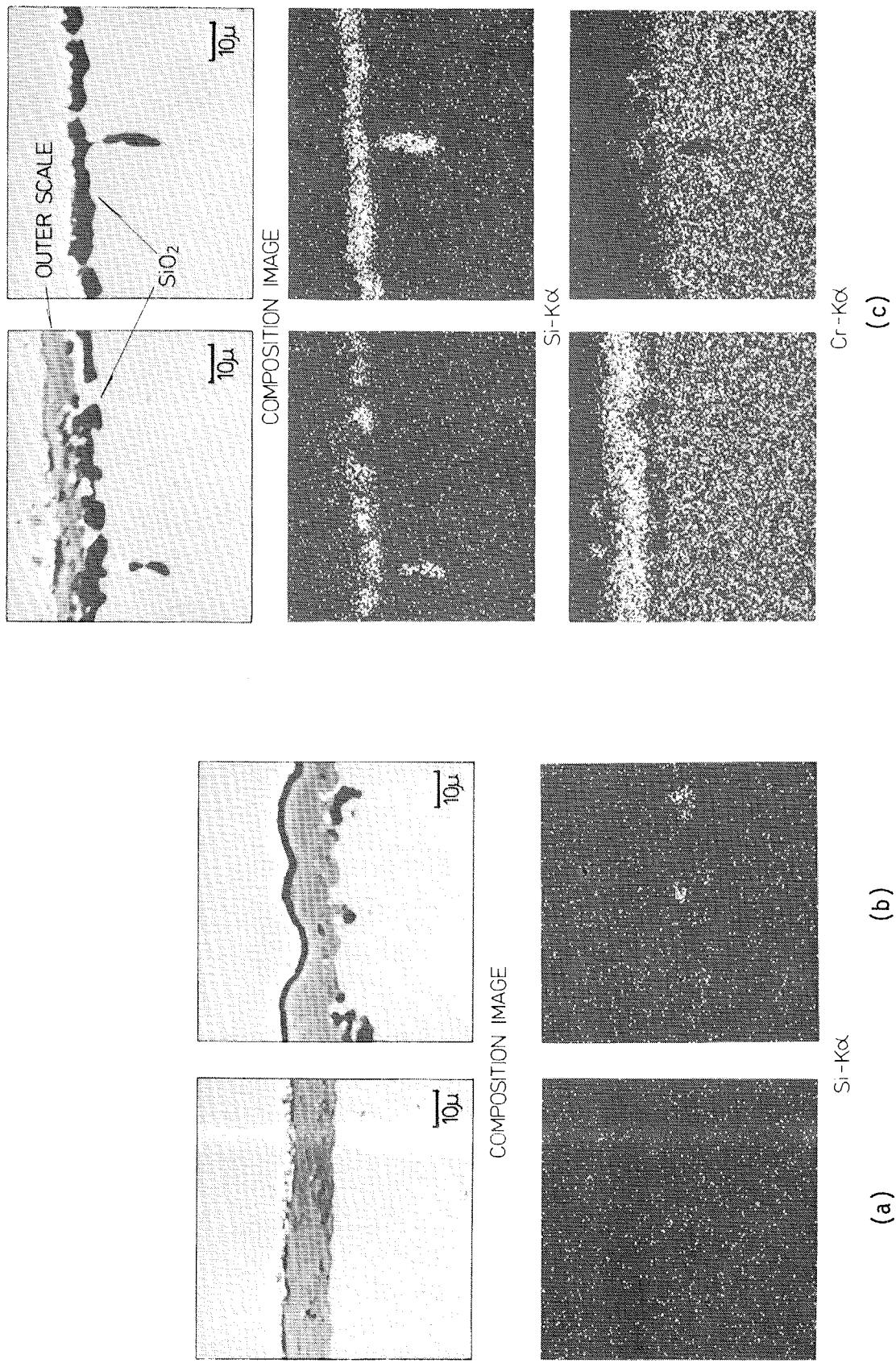


Photo. 1 The cross sectional views and the corresponding characteristic X-ray images of the near surface portions of the after exposure for 3000 hr. (a) Heat-Q(0.1%Si), (b) Heat-S(0.43%Si), (c) Heat-U(0.86%Si)

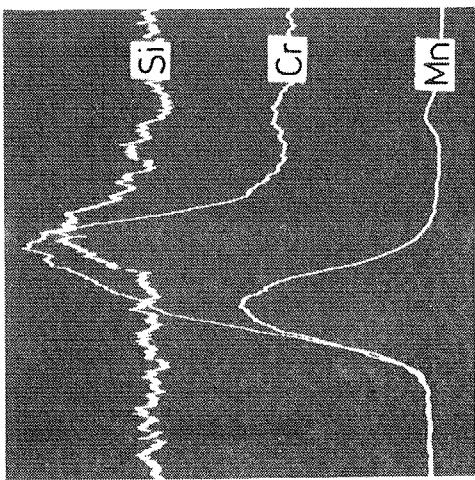
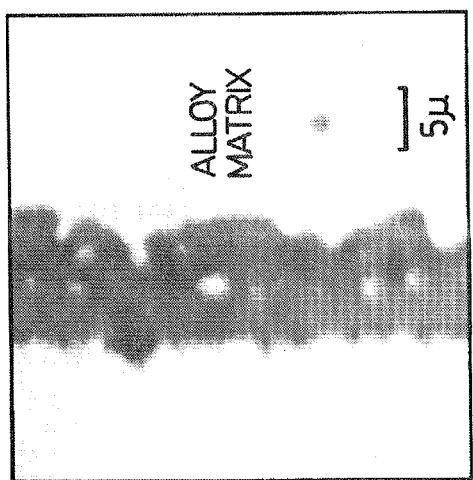


Photo. 2 Concentration profiles of Si, Cr and Mn through the cross section of oxide film formed on Heat-S(0.43%Si) after exposure for 1000 hr.

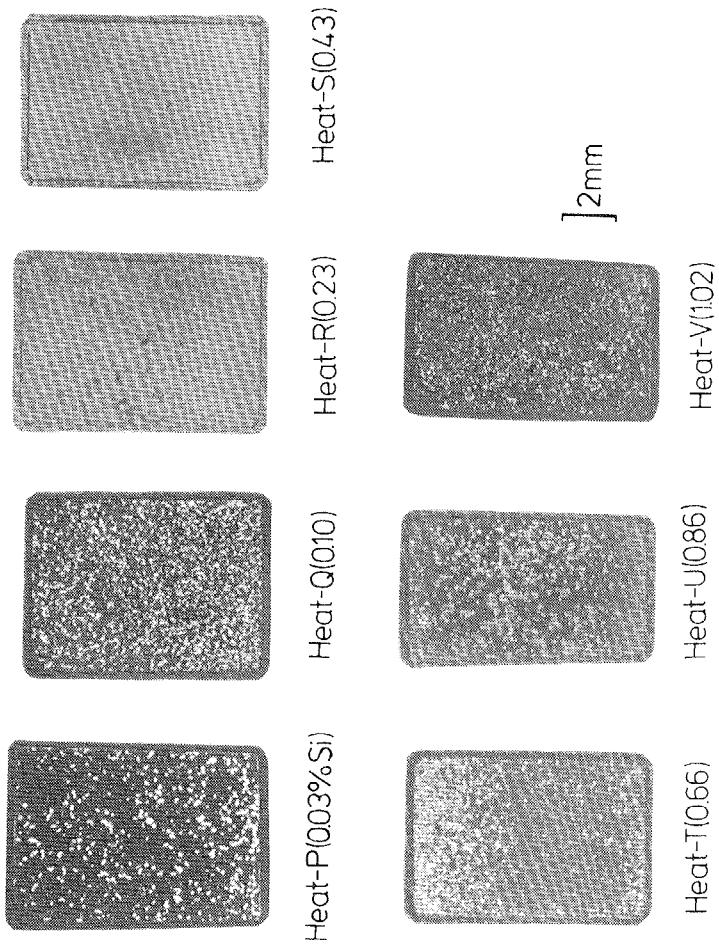


Photo. 3 Macrographs of the specimens with varied Si content after exposure for 1000 hr.

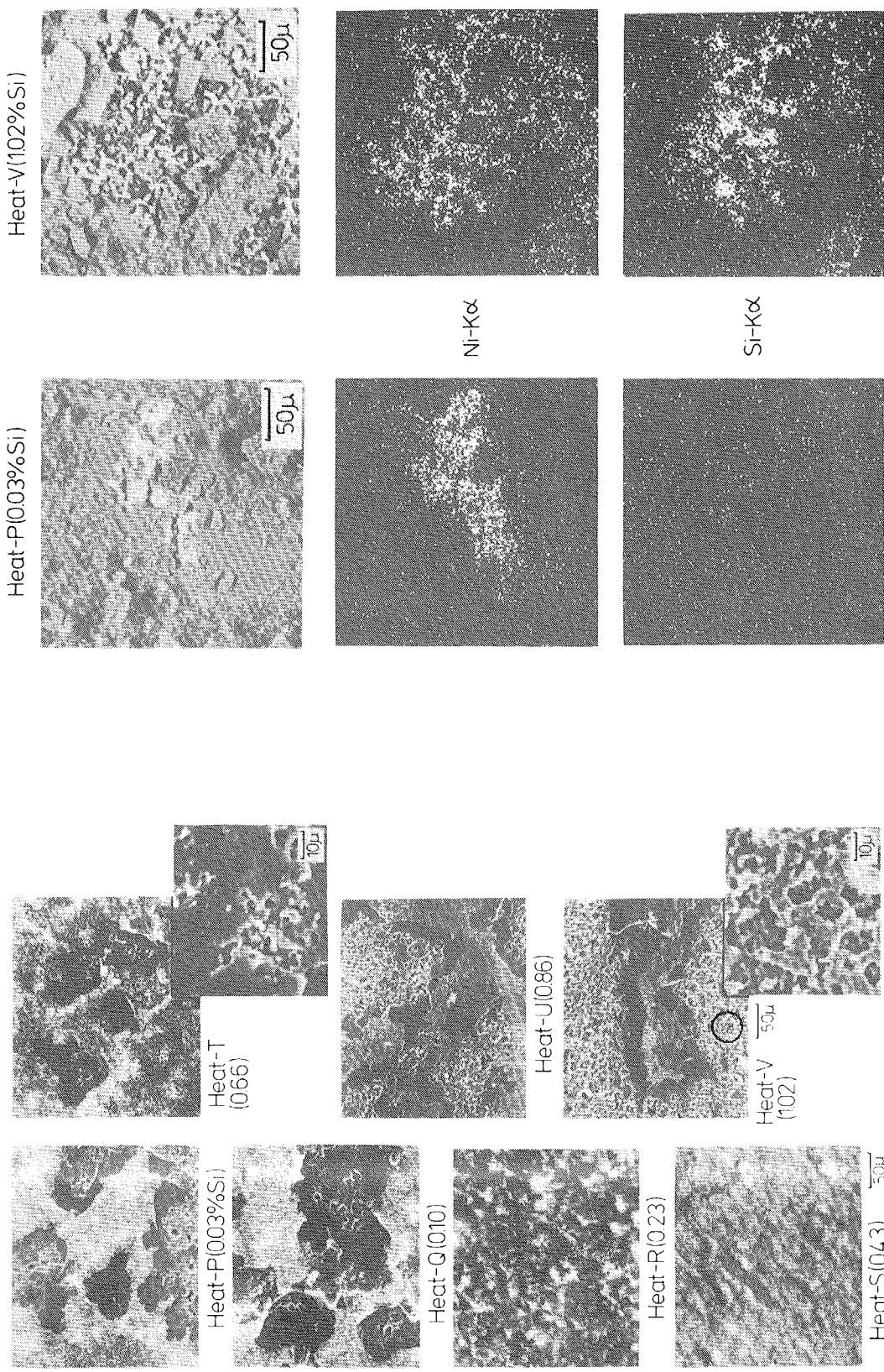


Photo. 4 Surface topography of the specimens exposed for 1000 hr.

Photo. 5 Characteristic X-ray images of the surface of the area of oxide spallation in Heat-P and Heat-V after exposure for 1000 hr.