

JAERI-M

9 9 4 8

高温ガス炉近似ヘリウム環境における
オーステナイト系耐熱合金の酸化と浸炭
に及ぼす表面冷間加工の影響

1982年2月

田村 学^{*}・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（〒319-41 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, 1982

編集兼発行 日本原子力研究所
印 刷 いばらき印刷株

高温ガス炉近似ヘリウム環境におけるオーステナイト系耐熱
合金の酸化と浸炭に及ぼす表面冷間加工の影響

日本原子力研究所東海研究所燃料工学部

田村 学*・近藤 達男

(1982年1月20日受理)

実機の組立または補修時に素材がグラインダまたはショット仕上などの表面冷間加工を受けることに注目して、ハステロイ-X合金の900～1000℃の不純ヘリウム中における腐食挙動に及ぼす表面冷間加工の影響を研究した。一般に冷間加工した材料の酸化はしばしば抑制される傾向を示すが、本研究の条件ではショット加工によって強い表面加工を与えると酸化および浸炭を著しく加速することを見出した。より加工の程度の少ないグラインダによる精密表面仕上の場合には加速現象は顕著ではなく、エメリ紙で研磨したものと同程度の酸化を示した。しかし、概して表面冷間仕上は900～1000℃のHTGR近似の不純ヘリウム中においては程度の差こそあれ、酸化、浸炭を促進する。1000℃においては加熱後の冷却中に表面冷間仕上した試料の被膜は剥離しやすくなる。

表面冷間加工によって酸化挙動が影響を受ける要因としてクロムの表面への拡散が容易になるためであることはよく知られているが、本実験の場合、表面冷間加工によって導入される加工度のミクロ的な不均一性がかえって酸化、浸炭を促進したものと判断した。

*) 外来研究員（日本钢管株式会社）

Effect of Mechanical Surface Treatment on Oxidation and Carburization
of Some Austenitic Heat Resisting Alloys in the Simulated HTGR Helium
Environment.

Manabu TAMURA* and Tatsuo KONDO

Division of Nuclear Fuel Research, Tokai Research Establishment, JAERI

(Received January 20, 1982)

Influence of mechanical surface finishing on corrosion was studied with some austenitic heat resisting alloys exposed to the simulated HTGR helium environment. The exposure tests were made at 900 and 1000°C for 500 and 1500h. Contrary to the prediction based on the trend of some conventional experimental results on the oxidation of cold worked material at comparatively low temperatures, severe cold working, e.g. shot-blasting, was found to accelerate oxidation and carburization. Although, in some cases, moderate surface grinding showed results almost comparable to the surface abraded with fine emery papers, most mechanical surface finishing were recognized as to promote oxidation and carburization at 900 and 1000°C in the simulated HTGR helium. The oxide film formed on the ground or shot-blasted specimen tended to spall more easily during cooling after isothermal exposure at 1000°C.

Based on the metallographic observation mechanisms of the acceleration of oxidation and carburization was discussed. The surface cold work was considered to cause not only enhanced chromium diffusion to the surface but also considerable degree of inhomogeneity of the degree of working in the microscopic scale, resulting in rather rapid oxide build-up and spallation. Some of the surface finishing in practice with severe cold working, thus, were concluded to be harmful to the integrity of HTGR structural components.

Keywords: Oxidation, Carburization, Spallation, Helium Corrosion, HTGR
Hastelloy-X, Shot Blasting, Surface Finishing, Grinding

* On leave from Nippon Kokan K.K.

目 次

1. 緒 言	1
2. 実験方法	2
2.1 供試材	2
2.2 試験手順	2
2.3 加熱前の試料の状態	3
3. 実験結果と検討	3
3.1 実験室溶解材の不純ヘリウム中腐食	3
(1) 酸化挙動	3
(2) 浸炭挙動	4
3.2 表面近傍の解析	4
(1) 被膜の剥離	4
(2) 被膜の構造	5
(3) 被膜直下のミクロ組織	5
3.3 平圧延したハステロイ-XR合金の不純ヘリウム中腐食	6
3.4 表面冷間加工したハステロイ-XR合金の不純ヘリウム中腐食	6
4. 総合討論	7
4.1 酸化促進のメカニズム	7
(1) クロムの輸送と冷間加工	7
(2) 不純ヘリウム中の反応物質の内方輸送	8
(3) 酸化膜の剥離	8
(4) 物質輸送のモデル	8
(5) 耐浸炭性	9
4.2 酸化・浸炭の軽減策	9
5. 結 言	10
謝 辞	10
引用文献	11

CONTENTS

1. INTRODUCTION	1
2. EXPERIMENTAL METHODS	2
2.1 Materials	2
2.2 Test procedure	2
2.3 Details of specimen before tests	3
3. EXPERIMENTAL RESULTS AND DISCUSSION	3
3.1 Helium corrosion of alloys prepared in the laboratory	3
(1) Oxidation	3
(2) Carburization	4
3.2 Metallurgical analysis near surfaces	4
(1) Spallation of oxide films	4
(2) Structure of oxide films	5
(3) Microstructures beneath oxide films	5
3.3 Helium corrosion of flat rolled Hastelloy-XR	6
3.4 Helium corrosion of surface cold finished Hastelloy-XR	6
4. GENERAL DISCUSSION	7
4.1 Mechanisms of the acceleration of oxidation	7
(1) Transportation of chromium and cold working	7
(2) Inward transportation of reaction species in the helium	8
(3) Spallation of oxide films	8
(4) Model of material transportation	8
(5) Carburization resistance	9
4.2 Minimization of oxidation and carburization	9
5. CONCLUSIONS	10
ACKNOWLEDGEMENTS	10
REFERENCES	11

1. 緒 言

高温ガス炉を近似させたヘリウム環境において Ni 基耐熱合金の腐食の研究が系統的に行われ、高温ガス炉用構造材料としてハステロイ-X 合金の Al, Si, Mn, Co 量を最適化させた X R 合金が開発された¹⁾。これらの研究においては、統一的なデータベースを得る目的から、湿式エメリ紙で充分研磨した試料を用いてきた。しかし、実用構造物ではこのような表面仕上は用いず、構造のままか、また建設、保守における疵の除去や溶接部の仕上、そして補修工事等を行う場合には部材表面はグラインダ加工などの表面冷間加工を受ける。さらにもっとさかのばれば素材自体も矯正またはグラインダ仕上などの冷間加工を受けることも事実である。したがって、標準的な試験と並行して、表面仕上状態が与える影響についても当然評価をしておく必要がある。

大気中、水蒸気中の酸化現象に及ぼす冷間加工、表面加工の影響は古くから詳しく調べられてきた。観察されている影響の程度や内容は材料、環境、温度などによって差違はあるが、工学的関心の高い温度域 600 ~ 1000 °C でなされた結果を概観すると以下のようになる。

電解研磨と 600 番のエメリ紙研磨したものでは酸化速度に差は認められない^{2,3)}。しかし、強度の冷間加工または表面加工を与えると O₂^{2,4)}, CO₂⁵⁾ および水蒸気^{6,7)} 中において Cr₂O₃ の保護被膜の形成が促進され、耐酸化性が著しく向上する。この効果は表面加工域が回復、再結晶してもかなり持続され、結晶生長に至ってその効果が消失すると考えられている。⁷⁾ なお、大型ボイラのスーパーヒータに使用される 18・8 系ステンレス鋼管の内面の水蒸気酸化対策としてショット加工技術が検討され^{8,9)} 実用化されるに至っている。¹⁰⁾ 一方、本報告が主題とする高温ガス炉近似ヘリウム環境については 800 ~ 1000 °C における実験例もあり、グラインダ仕上または機械加工した数種の Ni 基合金の酸化增量と脱浸炭が調べられ、両方の加工方法において差がないと報告されている。¹¹⁾

すなわち、従来の研究においては表面冷間加工は腐食に話を限定すれば、良い影響を与えるかまたは無害であることが強調してきた。しかし、著者らが行った予備的な実験においてハステロイ-X 合金にショット・ブラスト加工を与えると高温ガス炉近似ヘリウムガス中の酸化速度は著しく増大し、かつ酸化被膜は冷却中に剥離を起こすことを明らかにした。¹²⁾

そこで本報告においては高温ガス炉の有力な候補材料であるハステロイ-X 合金および 2, 3 のオーステナイト耐熱合金を比較材として、不純ヘリウムガス中の腐食挙動（酸化と浸炭）に及ぼす表面冷間加工の影響を実用的な観点から検討した結果を述べる。

2. 実験方法

2.1 供試材

通常の化学組成をもつハステロイ-X相当合金（以下ハステロイ-X合金と呼ぶ）さらにCr量を減じた18Cr-10Mo-26Fe-Ni合金（以下A4合金と呼ぶ）および13Cr-11Ni-5Mo鋼（以下B1鋼と呼ぶ）の3種類を実験室で溶製した。主要な実験はハイステロイ-X合金で行ったが、比較のために不純ヘリウム中の耐食性を改善した合金（通称ハステロイ-XR合金¹³⁾、ヒートO）も供試材とした。Table 1に実験に使用した材料の化学組成を示す。実験室溶解材は熱間圧延後1180°Cで固溶化処理したあとこれから10×5×2mmの小片をセーパによって削出し、この小片にTable 2に示す4種類の表面仕上を与えた。1200番のエメリー紙で研磨したものを標準とした（以下研磨仕上と呼ぶ）。グラインダ加工は実機の組立て作業に用いられる一般的な方法である（以下グライング仕上と呼ぶ）。ショット・ブラスト加工は疵とり作業などの強加工を想定した方法である（以下ショット仕上と呼ぶ）。さらに表面加工仕上のあとの中取り焼鈍は加工した部分の機械的性質および湿食性の回復を目的として行う方法である（焼鈍条件は1050°Cで30minであり、以下SRと呼ぶ）。ハステロイ-XR合金については実験期間の都合で、ハステロイ-X合金などの実験室溶解材に与えた表面加工仕上来模擬したものとしてTable 2に示したフライスによる切削加工のまま、表面グラインダ仕上げおよびその後のSR処理の3種類の仕上を行った。さらに、ハステロイ-XR合金については、加工度と耐食性の関係を調べるために、Table 2に示す平圧延も行った。試料寸法は前述のように厚さ2mmを標準としたが、ハステロイ-XR合金の強圧延した場合には板厚1mm程度の試料を使用した。

2.2 試験手順

表面仕上した試料をアセトンで充分に洗浄し、乾燥後直ちに縦型の石英製の反応炉に入れヘリウム腐食試験を行った。腐食条件は900および1000°Cで500ないし1500hとした。試験終了後の冷却時間は加熱温度から100°Cまでおよそ20minである。実験に用いた石英反応炉¹⁴⁾は同一の条件で6ないし12個の試料を同時に試験できるという特徴をもっており、被膜の剥離を調べる場合には試験片相互の熱履歴による差を最小にできる。実験用の雰囲気は99.9999%以上の純度のヘリウムに一定の不純物を添加する機能を有するヘリウム純度管理装置¹⁵⁾から連続供給した。このループヘリウムガス（通称原研B型ヘリウム）を試料の単位面積当たり150mℓ/min与えた。試験セル出口の不純物レベルをTable 3に示す。この値はセル入口の値とほぼ同じであり、充分な反応物質が定常的に供給されていると判断した。なお、分子状の酸素は検出限界以下であって、念のためにMoがまったく酸化しないことを確認することによって酸化ボテンシャルはヘリウム中のH₂O/H₂, CO₂/COによって代表される状態にあることを確めた。

試験終了後試料の表面を光顯、XMAによって被膜の状態を観察し、二つに切断したあと、一方の全量炭素分析を行い、他方の断面を研磨し、被膜の厚さ、被膜直下の元素の偏析、光学顕微鏡組織を調べた。被膜の同定はX線回折とXMAによる元素分析によった。

2.3 加熱前の試料の状態

Fig. 1にハステロイ-X合金に種々の表面仕上を施した試料の断面硬さ分布を示す。表面付近の硬度はショット仕上材が最も高いが、グライング仕上、ショット仕上ともに0.3～0.4mmほどの表面硬化層が認められる。Photo. 1にはグラインダ仕上、ショット仕上したあと1050°Cで30minの歪取焼鈍をした組織を示す。それぞれ25および50μmの深さにわたって細粒帶または炭化物の析出帶が認められる。なお、A4合金、B1鋼のショット仕上材およびハステロイ-XR合金のグラインダ仕上材にも表面硬さの絶対値には差があるが、0.3～0.4mmほどの表面硬化層が認められた。

平圧延したハステロイ-XR合金の硬さは、圧下率が40%以上になるとビッカース硬さHv～400とほぼ一定になり、ショット仕上材の表面の硬さに近づく。この圧延材を1050°Cで30min焼鈍をするとビッカース硬さはHv=200ないし240まで軟化する。Photo.2に焼鈍後のミクロ組織を示す。60%以上の圧下率を与えた場合にはPhoto.1に示した細粒帶と同じ程度の微細粒になる。

3. 実験結果と検討

3.1 実験室溶解材の不純ヘリウム中腐食

(1) 酸化挙動

酸化の研究においては欠かせない指標である重量変化も、高温の不純ヘリウム環境においては酸化だけではなく被膜の剥離、Mn, Crなどの蒸発および脱浸炭現象を含むため、正確な指標になり得ない場合があるのに対して、脱クロム深さは酸化の進行度合の正確な目安になると考へられている。¹⁵⁾ Fig. 2には種々の表面仕上を施したハステロイ-X合金の不純ヘリウム中の重量増加と脱クロム深さを示す。比較のために同一の試料を大気中で酸化させた場合の結果をFig. 3に示す。

大気中では900～1000°Cで200～500hの条件においても脱クロム深さは研磨仕上よりもグラインダ仕上の方が大きく、強い加工を与えた試料（ショット仕上材の表面硬さが最大）ほど酸化が促進されると判断できる。ショット仕上材の1000°Cの重量増加が研磨仕上材よりも小さくなっているのは酸化膜が冷却中に剥離してしまうためである。

一方、不純ヘリウム中においてはグラインダ仕上材の重量増加および脱クロム深さは研磨仕上材と同等または少し小さくなる傾向も認められる。しかし、ショット仕上材の不純ヘリウム中の酸化は大気中と同じように加速される。ショット加工後SR仕上して表面に細粒帶を形成させた

試験終了後試料の表面を光顯、XMAによって被膜の状態を観察し、二つに切断したあと、一方の全量炭素分析を行い、他方の断面を研磨し、被膜の厚さ、被膜直下の元素の偏析、光学顕微鏡組織調べた。被膜の同定はX線回折とXMAによる元素分析によった。

2.3 加熱前の試料の状態

Fig. 1 にハステロイ-X 合金に種々の表面仕上を施した試料の断面硬さ分布を示す。表面付近の硬度はショット仕上材が最も高いが、グラインダ仕上、ショット仕上ともに 0.3 ~ 0.4 mm ほどの表面硬化層が認められる。Photo. 1 にはグラインダ仕上、ショット仕上したあと 1050 °C で 30 min の歪取焼鈍をした組織を示す。それぞれ 25 および 50 μm の深さにわたって細粒帶または炭化物の析出帶が認められる。なお、A 4 合金、B 1 鋼のショット仕上材およびハステロイ-X R 合金のグラインダ仕上材にも表面硬さの絶対値には差があるが、0.3 ~ 0.4 mm ほどの表面硬化層が認められた。

平圧延したハステロイ-X R 合金の硬さは、圧下率が 40 % 以上になるとビッカース硬さ Hv ~ 400 とほぼ一定になり、ショット仕上材の表面の硬さに近づく。この圧延材を 1050 °C で 30 min 烧鈍をするとビッカース硬さは Hv = 200 ないし 240 まで軟化する。Photo. 2 に焼鈍後のミクロ組織を示す。60 % 以上の圧下率を与えた場合には Photo. 1 に示した細粒帶と同じ程度の微細粒になる。

3. 実験結果と検討

3.1 実験室溶解材の不純ヘリウム中腐食

(1) 酸化挙動

酸化の研究においては欠かせない指標である重量変化も、高温の不純ヘリウム環境においては酸化だけではなく被膜の剥離、Mn, Cr などの蒸発および脱浸炭現象を含むため、正確な指標になり得ない場合があるのに対して、脱クロム深さは酸化の進行度合の正確な目安になると考えられている。¹⁵⁾ Fig. 2 には種々の表面仕上を施したハステロイ-X 合金の不純ヘリウム中の重量増加と脱クロム深さを示す。比較のために同一の試料を大気中で酸化させた場合の結果を Fig. 3 に示す。

大気中では 900 ~ 1000 °C で 200 ~ 500 h のどの条件においても脱クロム深さは研磨仕上よりもグラインダ仕上の方が大きく、強い加工を与えた試料（ショット仕上材の表面硬さが最大）ほど酸化が促進されると判断できる。ショット仕上材の 1000 °C の重量増加が研磨仕上材よりも小さくなっているのは酸化膜が冷却中に剥離してしまうためである。

一方、不純ヘリウム中においてはグラインダ仕上材の重量増加および脱クロム深さは研磨仕上材と同等または少し小さくなる傾向も認められる。しかし、ショット仕上材の不純ヘリウム中の酸化は大気中と同じように加速される。ショット加工後 S R 仕上して表面に細粒帶を形成させた

場合にも酸化速度は研磨仕上材に比べて増加する。すなわち、ハステロイ-X合金の900～1000°Cにおける酸化が冷間加工によって促進されるのは、導入された転位などの微細欠陥だけでなく、その結果として誘起される回復組織および微細な再結晶組織にも依存していると考えられる。

ハステロイ-X合金の酸化は900～1000°Cの酸化環境で冷間加工によって加速されることがわかった。このことが一般的な現象であることを確かめるために、Cr量を通常のハステロイ-X合金よりも低めたCr-Mo-Ni合金A4合金およびMo入りオースティナイト鋼、B1鋼にショット仕上およびSR仕上を行ったものについて、不純ヘリウム中で腐食を行った。結果をTable 4に示す。ショット加工処理を行うと両金属とともにハステロイ-X合金と同様に酸化は促進されSR処理を施してもなお研磨仕上材よりも酸化速度が大きいことが表から理解できる。

(2) 浸炭挙動

ハステロイ-X合金をB型ヘリウム中で腐食試験した後の炭素量をTable 5に示す。表中の値は

$$(試料中の炭素量の増減) \times \frac{\text{重量}}{\text{表面積}} (\text{mg/cm}^2)$$

で表示した。図表においてはこの値をMass of carbon increaseと表示した。不純ヘリウム中の耐酸化性を改善したハステロイ-XR合金は、B型ヘリウム中900°Cでは若干浸炭傾向があり、1000°Cでは脱炭傾向にあることが知られている。¹⁶⁾それに対し、ハステロイ-X合金は表に示したように、1000°Cで1500h腐食した場合でも研磨仕上材はなお浸炭傾向にある。グラインダ仕上またはショット仕上などの表面仕上を行った場合には、いずれの腐食条件でも、研磨仕上材と同じかまたは若干浸炭しやすくなる。

A4合金およびB1鋼の結果はTable 4に併記したように、ショット仕上またはショット-SR仕上の場合には、研磨仕上材に比べて著しく浸炭しやすくなることがわかる。

3.2 表面近傍の解析

(1) 被膜の剥離

Photo. 3にハステロイ-X合金をB型ヘリウム中で900°Cと1000°Cで500h腐食した後の表面SEM像を示す。900°Cにおいては研磨仕上材も冷間加工材も酸化物が蒸発後沈着した結果生じたと考えられるウイスカと直径2μm程の塊状酸化物で覆われている。しかし、1000°Cにおいては、ウイスカの発達が著しく、かつ表面加工を施した場合には被膜の剥離が認められるようになる。写真で白く見える部分は剥離した被膜が試料表面に再付着したものである。この剥離は肉眼で観察されるようなマクロ的なものではなく、写真に示したように剥離する部分は高々0.1mmの大きさであり、グラインダ仕上材の例に見られるように加工方向および加工方法と関連していると考えられる。

Photo. 4は剥離した部分を拡大したものである。剥離した被膜の中心部には、1μm程の大きさの角張った形の穴が数多く認められ、その周りは滑らかであるが、劈開面に似た破面部分がある。これはPhoto. 5に示す大気中の酸化被膜の剥離の状態とは少し違う。大気中では剥離し

た底は滑らかであり、形成された穴の形状は丸味を帯びていたと考えられる。この状態は、酸化中に大きな空洞が形成され、そこを中心に、冷却中に剥離を起こしたことを示すものである。もちろん、不純ヘリウム中腐食においても、高温では穴は丸味をもっているはずだから、Photo.4に観察された結果は、次のように推察できる。高温で小さな穴が多数、局部的に形成される。冷却中に金属との熱膨張の差のために被膜は圧縮され、欠陥が小さいために直ちに剥離することなく、塑性変形をうける。穴はもはや丸くなくなり、小さな穴が連結して大きなクラックとなり、ここを起点として周辺の被膜が剥離する。すなわち、表面加工したハステロイ-X合金を不純ヘリウム中で腐食させると、大気中に比べて、小さな空洞が形成され、より低い温度で冷却中に剥離を起こすと考えられる。

(2) 被膜の構造

Table 6 にハステロイ-X合金を 1000 °C で不純ヘリウム中腐食した後の被膜を X 線回折計で解析した結果を示す。地の γ 相のピークを除けば研磨仕上材も、表面加工仕上材においても、ほとんどのピークは $MnCr_2O_4$ スピネル型酸化物¹⁷⁾ および Cr_2O_3 と同定できた。900 °C で腐食した場合も同じ結果が得られた。なお、表面加工した方が、研磨仕上ままに比べて、 $MnCr_2O_4$ の格子定数はごくわずか小さい方にずれる傾向が認められた。Francis が行った Fe - Mn 系の酸化の実験結果¹⁸⁾ から類推すると、このことは表面仕上した時のスピネル型酸化物の方が Mn が少ないことを意味している。

Photo. 6 にはハステロイ-X合金を 1000 °C で不純ヘリウム中で腐食した後の被膜の断面写真を示す。Fig. 4 には被膜の厚さを測った結果を示す。グラインダ仕上材には若干厚さの変動は認められるが、研磨仕上材と同様に均一で薄い被膜が形成される。ショット仕上材およびショット - S R 材の被膜は概して厚く、Photo. 6 に示したように厚さは不均一なのが特徴である。

Photo. 7, 8 には、研磨仕上材とショット加工材の被膜断面の組成像および X 線像を示す。Photo. 7 の研磨仕上材では各元素の相対的位置を明示するために、ハステロイ-X合金（上側）とハステロイ-X R 合金（下側）をつき合せて示した。Photo. 7 の組成像の中央白色部は Ni メッキした部分である。この写真から明らかなように、両合金とも、試料の外表面に Mn、その内側で Cr の濃度が高くなっている、従来の研究結果¹⁵⁾ と同じである。そして、両合金の酸化反応の間に本質的な差がないことも理解できる。

ショット仕上材においても、写真中央左側に示したように、外表面に Mn、内側に Cr の濃度が高くなっている酸化膜も認められたが、写真右側のように、かなり内部まで Mn と Cr が混合して分布している部分も認められた。

以上のことから、表面仕上をしても、しなくても、生成される酸化物は $MnCr_2O_4$ と Cr_2O_3 の二種類であることに変りはない、グラインダ仕上材の被膜は研磨仕上材のものと同じと考えられるが、ショット加工のような強加工を与えると被膜厚さが厚く、不均一でありかつ、その被膜は研磨仕上材のように $MnCr_2O_4 / Cr_2O_3$ の鮮明な二層構造を示さないことがわかる。

(3) 被膜直下のミクロ組織

Photo. 9, 10 に表面仕上したハステロイ-X合金を不純ヘリウム中で腐食した後のミクロ組織を示す。1000 °Cにおいては、グラインダおよびショット加工仕上材とともに被膜直下に再結晶帯が認められる。900 °Cにおいては再結晶は充分には進行していないと考えられる。900 °Cにお

いては、表面直下のすべり線上に炭化物が観察され、1000 °Cにおいては、ショット仕上材に見るように粗大炭化物が認められるが、これが、不純ヘリウムによる腐食中の浸炭によるものかまたは、転位線上への炭化物の優先析出、再結晶とともに析出粒子の凝集粗大化によるものかは定かではない。いずれにしても Table 5 に示した浸炭現象にともなって明瞭な金属組織の変化は認められず、わずかに、表面近くの方が、粒界、粒内の炭化物が大きくなっている傾向が認められた。XMA を使ってこれらの炭化物の分析を行った結果からは、Cr 炭化物およびMo 炭化物が形成されていると推定できた。

3.3 平圧延したハステロイーXR 合金の不純ヘリウム腐食

以上の実験から、オーステナイト耐熱合金に、ショット加工などの強加工を施すと、酸化、浸炭ともに加速されることがわかった。そこで、Table 2 に示したハステロイーXR 合金の冷間圧延材を使用して、腐食と加工度の関係を調べた。Fig. 5 にその結果を示す。試験温度、試験時間によって多少の変化は認められるが、重量増加、浸炭量とともに顕著な傾向は認められない。強いて言えば、強加工した方が若干酸化增量は大きく、20 ~ 40 %加工で少し浸炭しやすくなり、それ以上の加工度ではほとんど浸炭しないと言える。なお、いずれの場合も被膜の剥離は起こらなかった。この実験で使用した加工度の範囲は、Photo.1, 2 および Fig. 1 に示した硬さおよびSR 後の結晶粒の大きさから考えると、充分にグラインダ加工とかショット加工の加工度を包含していると考えられる。しかし、現実には、予想していたような冷間圧延による酸化と浸炭の加速現象は観察されなかった。この現象の一つの原因是ハステロイーX 合金とXR 合金の差にあると考えられる。他の原因是、均一な圧延と、グラインダとかショット加工のような局部的な加工方法の違いにあるとも考えられる。次節ではこのことをさらに詳しく検討した結果を述べる。

3.4 表面冷間加工したハステロイーXR 合金の不純ヘリウム中腐食

Fig. 2 と Fig. 5 を比較するとハステロイーX 合金とXR 合金の耐酸化性はそれほど違わないが、Table 5 と Fig. 5 を比較するとハステロイーX 合金はXR 合金に比べて多少浸炭しやすい合金であることがわかる。材料の浸炭の難易は成分元素およびそのバランスによって支配されるし、良好な被膜を形成し易いハステロイーXR 合金の方が浸炭しにくいことは容易に理解できる。従って冷間圧延したハステロイーXR 合金でも良好な被膜が形成され、酸化も浸炭も促進されないと解釈も成立つ。

それでは、ハステロイーXR 合金ならば施工時に受ける表面仕上加工に耐えられるのだろうか。このことを検討するために、切削加工、グラインダ加工およびSR 处理を施したハステロイーXR 合金のヘリウム腐食試験を行った。結果を Fig. 6 に示す。切削加工材の酸化增量、浸炭量は研磨仕上材と比べてあまり変わらないが、グラインダ仕上材および、グラインダ SR 仕上材は研磨仕上材と比べて明らかに酸化しやすくかつ浸炭もしやすくなる。すなわち、防護性の高い造膜傾向を持つハステロイーXR 合金の場合でも、圧延のような均一な変形ではなく、グラインダ仕上のようにミクロ的に不均一な加工を与えるとやはり、酸化と浸炭は加速されることが理解できる。

のことから少なくとも加工度とか硬さというような平均的な数値は、表面冷間仕上によって酸化と浸炭が加速される現象を表示する適切なパラメータにはなり得ないことが理解される。

4. 総合討論

4.1 酸化促進のメカニズム

緒言で説明したように、耐酸化性に関して冷間加工は、従来から、有効または無害とされてきた。しかし、前節で明らかにしたように、ハステロイーX合金に強加工を与えて、900～1000°Cの不純ヘリウム中または大気中で腐食させると酸化は著しく促進され、1000°Cにおいては、冷却中に被膜の剥離が起こる。さらに、不純ヘリウム中で、浸炭が起こる。このことは、類似のCr-Mo-Fe-Ni合金およびオーステナイト・ステンレス鋼でも認められたし、不純ヘリウム中の耐酸化性がよいとされているハステロイーXR合金でも定性的に同じ現象が確かめられた。

冷間圧延した材料ではFig. 5に示したように70%まで加工しても、上記の現象が起こらないので、ショット加工のようなミクロ的に不均一な加工を与えることが、この現象を起こす本質的な要因と考えた。以下にその機構について検討を加える。

(1) クロムの輸送と冷間加工

エメリ紙で研磨したハステロイーX合金の不純ヘリウム中の酸化について、新藤ら^{13,15)}は次のように説明している。原研B型ヘリウム中において、外層被膜としてMnCr₂O₄スピネル型酸化膜、その内側にCr₂O₃酸化膜が形成され、この二層構造が保護性の良い被膜を構成し、被膜と金属の境界はSiO₂の膜または粒子によって密着性が改善されている。酸化の律速過程はCr₂O₃中の金属イオンの外方拡散であり、外層被膜のMnCr₂O₄はCr₂O₃酸化膜のガス側の酸素分圧を低下させ、耐酸化性に対して補助的な役割を果す。

それに対して冷間加工を与えた場合には、すべり帯または微細な再結晶粒界などの欠陥を通して、酸化されやすい元素の短回路拡散が促進され、Crなど耐酸化性に有効な元素の表面への供給が容易になることが知られている。そのために表面直下のCr濃度が増加することとなるので通常は、加工することは、高クロム化することと等価となり、結果として加工することによって優れた耐食性が得られると解釈されている。^{2~7)}

しかし、磯部らの結果による酸化ポテンシャルの低いHTGRヘリウム中では、Cr-Ni二元合金はクロム量が増すほど耐酸化性が低下する¹⁴⁾といつ一般の強酸化性雰囲気の合金酸化と異なる傾向があることに注目する必要がある。つまり、この事実を単純に受けとめれば、一つの類推として、冷間加工を与えたハステロイーX合金を不純ヘリウム中で酸化させることは、合金を高クロム化することに等しく、そのためハステロイーX合金の耐酸化性が不純ヘリウム中では低下すると説明できる。しかし、Fig. 5に示したように、圧延したハステロイーXR合金の耐酸化性は研磨したものに比べてあまり大きな変化を示さないで、Fig. 2, 3に示したようにショット加工することによって耐酸化性が著しく低下する現象には、この説明だけでは充分でない。

のことから少なくとも加工度とか硬さというような平均的な数値は、表面冷間仕上によって酸化と浸炭が加速される現象を表示する適切なパラメータにはなり得ないことが理解される。

4. 総合討論

4.1 酸化促進のメカニズム

緒言で説明したように、耐酸化性に関して冷間加工は、従来から、有効または無害とされてきた。しかし、前節で明らかにしたように、ハステロイーX合金に強加工を与えて、900～1000°Cの不純ヘリウム中または大気中で腐食させると酸化は著しく促進され、1000°Cにおいては、冷却中に被膜の剥離が起こる。さらに、不純ヘリウム中で、浸炭が起こる。このことは、類似のCr-Mo-Fe-Ni合金およびオーステナイト・ステンレス鋼でも認められたし、不純ヘリウム中の耐酸化性がよいとされているハステロイーXR合金でも定性的に同じ現象が確かめられた。

冷間圧延した材料ではFig. 5に示したように70%まで加工しても、上記の現象が起こらないので、ショット加工のようなミクロ的に不均一な加工を与えることが、この現象を起こす本質的な要因と考えた。以下にその機構について検討を加える。

(1) クロムの輸送と冷間加工

エメリ紙で研磨したハステロイーX合金の不純ヘリウム中の酸化について、新藤ら^{13,15)}は次のように説明している。原研B型ヘリウム中において、外層被膜としてMnCr₂O₄スピネル型酸化膜、その内側にCr₂O₃酸化膜が形成され、この二層構造が保護性の良い被膜を構成し、被膜と金属の境界はSiO₂の膜または粒子によって密着性が改善されている。酸化の律速過程はCr₂O₃中の金属イオンの外方拡散であり、外層被膜のMnCr₂O₄はCr₂O₃酸化膜のガス側の酸素分圧を低下させ、耐酸化性に対して補助的な役割を果す。

それに対して冷間加工を与えた場合には、すべり帯または微細な再結晶粒界などの欠陥を通して、酸化されやすい元素の短回路拡散が促進され、Crなど耐酸化性に有効な元素の表面への供給が容易になることが知られている。そのために表面直下のCr濃度が増加することとなるので通常は、加工することは、高クロム化することと等価となり、結果として加工することによって優れた耐食性が得られると解釈されている。^{2~7)}

しかし、磯部らの結果による酸化ポテンシャルの低いHTGRヘリウム中では、Cr-Ni二元合金はクロム量が増すほど耐酸化性が低下する¹⁴⁾といつ般の強酸化性雰囲気の合金酸化と異なる傾向があることに注目する必要がある。つまり、この事実を単純に受けとめれば、一つの類推として、冷間加工を与えたハステロイーX合金を不純ヘリウム中で酸化させることは、合金を高クロム化することに等しく、そのためハステロイーX合金の耐酸化性が不純ヘリウム中では低下すると説明できる。しかし、Fig. 5に示したように、圧延したハステロイーXR合金の耐酸化性は研磨したものに比べてあまり大きな変化を示さないで、Fig. 2, 3に示したようにショット加工することによって耐酸化性が著しく低下する現象には、この説明だけでは充分でない。

(2) 不純ヘリウム中の反応物質の内方輸送

ショット加工した場合の酸化膜の特徴は、Photo. 6 に示したように、酸化膜と金属との境界の凹凸が激しいことである。ショット加工したままの表面はもちろん Photo. 1 に示したように凸凹しているが、Photo. 6 に示したような入り組んだ被膜と金属の境界はショット加工だけによってはつくれない。Fig. 7 に腐食試験前後の被膜と金属の境界の凹凸の大きさを示す。この図には局所的な凹凸の最大値を 10 点求め、その平均値を示した。被膜一金属境界の最大粗さは、研磨材でも高温、長時間ほど大きくなる傾向にあるが、表面冷間加工を施した場合には、その凹凸はもっと大きくなる。この現象は、耐熱合金の酸化の説明にしばしば用いられる、カチオンの外方拡散説¹⁹⁾だけでは説明できない。この現象は、明らかにアニオンである酸素イオンないし、少なくとも酸素を含む環境側物質が外から内部に侵入したことを暗示している。実用の耐熱合金の酸化をするのに用いられる均一無欠陥の抽象化された膜内物質輸送モデルは原理的なモデルにすぎず、現実には酸素の内方拡散も無視できないことは Caplan ら²⁰⁾によっても確認されている。すなわち、ショット加工したハステロイー X 合金の耐酸化性が 1000 °C 付近で研磨材の値に比べて劣るのは、酸素イオンないし H_2O , CO_2 の内方拡散がショット加工によって助長されるのも一つの原因と考えられる。

(3) 酸化膜の剥離

XMA を使って行った被膜表面の組成分析の結果を Fig. 8 に示す。表面がウイスカでおおわれた部分は、研磨材、ショット仕上材とともに Mn, Cr の濃度が高い。ショット仕上材の剥離した中心部は Cr, Fe, Ni の濃度が高く、金属地金の組成に近いと考えられる。剥離の中心の周辺の平滑な部分はウイスカ部とは違い、Cr だけが検出される。すなわち、被膜の剥離は金属との境界付近の空洞を起点として、割れが発生し、内層被膜の Cr_2O_3 を伝播すると考えられる。

(4) 物質輸送のモデル

以上の観察結果と考察から、研磨した材料とショット加工した材料の不純ヘリウム中の酸化挙動に対して Fig. 9 に示すモデルを考案した。

研磨仕上材の酸化に対しては良く知られたカチオンの外方拡散機構によって Cr_2O_3 の被膜が形成され、さらにその外側に $MnCr_2O_4$ スピネル型酸化物が形成され、この二層構造によってハステロイー X 合金の優れた耐酸化性が説明される。それに対して、表面冷間仕上を与えた場合には、加工組織または再結晶細粒組織によってクロムなどの元素の拡散が容易になり、 Cr_2O_3 の被膜形成に要するクロム量が短時間に供給され、そのため耐酸化性が改善されることもありうる。Fig. 2 に示したように、ハステロイー X 合金にグラインダ加工を与えた場合に若干耐酸化性が改善されるのはこのためであろう。

圧延のような強加工を与えてても耐酸化性は変化しないが、主にショット加工した場合に限って著しい耐酸化性の低下が認められることから、この現象にはショット加工にともなってミクロ的な加工度の不均一が発生することが原因であろうと前節で推定した。これをモデル化したのが Fig. 9(b) である。加工度の不均一が発生すると短回路拡散によって酸化が促進される部分とそうでない部分が形成される。当然その結果酸化膜の厚さは不均一になる。酸化膜内部には種々の機構によって応力が発生する²¹⁾。そのうち最も代表的なのが酸化物と金属の容積の違いを考えた Pilling-Bedworth モデルである。^{21, 22)} このモデルによれば、酸化膜には平均的には圧縮応

力が作用するので被膜はこのために破壊することは考えにくい。しかし、酸化膜の厚さが不均一になると、厚い酸化膜と薄い部分の境界には生長方向に剪断力が作用するし、金属と酸化膜の境界方向には薄い膜に強い圧縮力が作用する。その結果被膜の弱い部分に割れが入り、被膜は充分な保護性を示さなくなる。

加工組織または、再結晶細粒組織の上に形成される酸化膜には金属地の欠陥が引継がれ、酸化膜内の粒界にそうアニオンの内方拡散が誘起され、この過程によっても酸化は促進される。

ショット加工した試料には、上述の過程によって急激な酸化が起こり、酸化膜をP型半導体と考えた場合には、その中のカチオンの外方拡散に見合う空孔の流入が起こり、試料内部または外部に拡散する間もなく、被膜内に空洞を残す。これが被膜剥離の起点となる。

すなわち、表面冷間加工を行うことによる耐食性の改善、阻害いずれについても、結局保護性の良い造膜過程が助長されるか、阻害されるかに依存している。つまり、表面冷間加工を与えることによって、その程度によらずに、仮にCrなどの金属種の表面への供給が促進されるということが起こるにしても、ある場合にはこのために膜の均一性なり、健全性が維持されるか、また逆にそのために、いたずらに反応量を増大させて耐食性を害するという、互に相反する結果を生じても不思議ではない。

(5) 耐浸炭性

B型ヘリウム中では900°C付近において、Cr, Moなどの主要元素はすべてメタンと反応し、炭化物を形成する。試験中に形成される被膜が空洞を含む、保護性の悪いものであれば浸炭を起こすようになる。Table 4, 5に示したようにショット加工などの強加工を与えると浸炭しやすくなるのは、同時に生成される酸化膜の保護性が悪いためと説明できる。

4.2 酸化・浸炭の軽減策

通常のオーステナイト耐熱材料にショット加工のような強加工を与えると不純ヘリウム中で著しく酸化および浸炭しやすくなる。酸化に限れば大気中でも同じことが言える。しかし、従来は表面の冷間仕上は酸化に対して無害または有効と考えられてきた。^{1,5~11)}この二つの相反する現象を考察してみると、従来は本実験で行ったような900~1000°Cで500~1500hという高温、長時間の条件では試験されていないためであると考えられる。もう一つの原因是、今までの報告は、グラインダ加工または冷間圧延材を使った試験が多く、本報告で用いたような比較的粗いショット加工による試験が少なかったことにあるようだ。

表面のグラインダ仕上は、Fig. 2に示したように、条件さえ整えば、耐酸化性を向上させることもある。しかし、概して表面加工を与えると耐酸化性を害する。その原因是、ミクロな加工度の不均一さにあると推定した。前述のとおり、表面付近の硬さは、ミクロな加工度の不均一さの指標にはならない。均一に圧延した場合には、70%まで圧延しても酸化は促進されないし、ショット加工のあとSR(歪取焼鈍)処理して、硬さを回復させても、耐酸化性がなお悪いこともある。したがって、ミクロな加工度の不均一さを適格に表現できる指標がない現状では、表面の冷間仕上はすべて有害と考え、極力冷間仕上をせず、たとえするにしてもなるべく目の細かいものに限定することが望ましい。

5. 結 言

ハスティロイ-X合金の原研B型ヘリウム中の腐食挙動に及ぼす表面冷間仕上の影響を実用的な観点から検討し、以下の結論を得た。

- (1) ショット加工によって強い表面仕上を与えると、900～1000℃において耐酸化性、耐浸炭性を著しく害する。
- (2) グラインダによる精密仕上では、エメリ紙研磨仕上と比べ同程度のこともある。
- (3) しかし、概して表面冷間仕上は耐食性を害する傾向にある。表面冷間仕上材を1000℃で腐食させた時の酸化膜は冷却中に剥離しやすくなる。
- (4) 表面冷間加工によって耐酸化性が劣化する原因是加工によってクロムの表面への供給が容易になるからではなく、表面近くの加工度の不均一によって、被膜に割れを誘起しその結果、被膜の保護性が失われることにある。

謝 辞

本研究のために試料の作製に御協力いただいた日本鋼管株式会社鉄鋼技術部の谷幸男部長、技術研究所の亀村佳樹氏、さらに株式会社三菱金属中央研究所佐平健彰氏に感謝致します。X線回折試験に際し便宜を計っていただいた倉沢利昌氏に感謝致します。さらに、実験および解析に御協力いただいた新藤雅美氏および菊地正彦氏に感謝致します。

5. 結 言

ハスティロイ-X 合金の原研B型ヘリウム中の腐食挙動に及ぼす表面冷間仕上の影響を実用的な観点から検討し、以下の結論を得た。

- (1) ショット加工によって強い表面仕上を与えると、900～1000 °Cにおいて耐酸化性、耐浸炭性を著しく害する。
- (2) グラインダによる精密仕上では、エメリ紙研磨仕上と比べ同程度のこともある。
- (3) しかし、概して表面冷間仕上は耐食性を害する傾向にある。表面冷間仕上材を 1000 °Cで腐食させた時の酸化膜は冷却中に剥離しやすくなる。
- (4) 表面冷間加工によって耐酸化性が劣化する原因は加工によってクロムの表面への供給が容易になるからではなく、表面近くの加工度の不均一によって、被膜に割れを誘起しその結果、被膜の保護性が失われることにある。

謝 辞

本研究のために試料の作製に御協力いただいた日本鋼管株式会社鉄鋼技術部の谷幸男部長、技術研究所の亀村佳樹氏、さらに株式会社三菱金属中央研究所佐平健彰氏に感謝致します。X線回折試験に際し便宜を計っていただいた倉沢利昌氏に感謝致します。さらに、実験および解析に御協力いただいた新藤雅美氏および菊地正彦氏に感謝致します。

引 用 文 献

- 1) 日本原子力研究所編：”多目的高温ガス炉研究開発の現状”，(1976).
- 2) G.M. Ecer and G.H. Meier : Oxidation of Metals, **13** (1979), 119.
- 3) G.C. Wood and T. Hodgkiss : J. Electrochem. Soc., **113** (1966), 319.
- 4) C.S. Giggins and F.S. Pettit : Trans. Met. Soc. AIME, **245** (1969), 2509.
- 5) S.J. Allan and M.J. Dean : "Behaviour of high temperature alloys in aggressive environment", Proceedings of the Petten International Conference, The Metals Society, London, The Chameleon Press Ltd., (1980), p.319.
- 6) S. Leistikow : ibid., (1980), p.197.
- 7) S. Janson, W. Hübner, G. Östberg and M. de Pourbaix : Br. Corrosion J., **4** (1969), 21.
- 8) 耳野, 木下, 柴田:火力原子力発電, **25** (1974), 161.
- 9) T. Kanero, Y. Minami and H. Ichinose : Nippon Kokan Technical Report, Overseas, No.26 (1979), 17.
- 10) 加根魯, 南, 小寺:火力原子力発電, **32** (1981), 589.
- 11) L.D. Thompson : GA-A15674, UC-77 (1981).
- 12) 田村, 近藤:鉄と鋼, **66** (1980), S 1324, Trans. ISIJ, **21** (1981), B-152.
- 13) たとえば, 新藤, 鈴木, 近藤:学振123委員会報告 No.555, **22** (1981), 131.
- 14) 磯部, 近藤:学振123委員会報告 No.492, **20** (1979), 93.
- 15) 新藤, 近藤:日本原子力研究所報告 JAERI-M 8770, (1980).
- 16) 近藤 : Preprint for "IAEA Specialists' Meeting on High Temperature Metallic Materials for Application in Gas-Cooled Reactors", Vienna, May (1981).
- 17) H. Pfeiffer : Z. Metallkunde, **51** (1960), 322.
- 18) J.M. Francis : JISI, **204** (1966), 910.
- 19) たとえば, 新居:防食技術, **26** (1977), 389.
- 20) D. Caplan and G.I. Sproule : Oxidation of Metals, **9** (1975), 459.
- 21) 本間:防食技術, **25** (1976), 251.
- 22) J. Stringer : Corrosion Science, **10** (1970), 513.

Table 1 Chemical composition of specimens.(wt%)

Material	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	W	Fe	Ni	N	Co	Al
Hastelloy-X	0.07	0.09	0.91	0.001	0.003	20.86	9.18	0.61	16.59	bal	0.019	0.99	0.098
Alloy A-4	0.058	0.38	1.10	0.001	0.015	18.26	10.10	-	26.65	bal	-	-	0.015
Steel B-1	0.066	0.20	0.98	0.005	0.012	12.72	5.22	-	bal	10.60	-	-	-
Hastelloy-XR	0.07	0.31	0.94	0.005	0.005	21.67	8.97	0.49	18.31	bal	0.006	<0.05	<0.05

Table 2 Preparation of specimens.

Material	Symbol	Conditions
Hastelloy-X	A (Polished)	1180°C solution treatment and Shaper machined (max. roughness:6μm) └ 1200 grit emery paper finished
	B (Ground)	Surface ground (max. roughness:1.5μm)
	C (Shot-blasted)	└ 0.5mmΦ alumina shot blasted and pickled in HNO ₃ -HF solution
	D (Shot-SR)	└ Stress relieved in Ar at 1050°C and descaling in fused salt
Alloy A-4	E (Machined)	1180°C solution treatment and fraise machined (max. roughness:6μm)
	F (Ground)	└ Surface ground (max. roughness:1.5μm)
	G (Ground-SR)	└ Stress relieved in vacuum at 1050°C
Steel B-1	Cold rolled to 3.3mm in thickness and solution treated at 1180°C	
	H (Polished)	└ 42% cold rolled and 1180°C solution treated and 1200 grit emery paper finished
	I (20%CW)	└ 20% cold rolled (2.6mm ^t)
	J (40%CW)	└ 42% cold rolled (1.9mm ^t)
	K (60%CW)	└ 61% cold rolled (1.3mm ^t)
	L (70%CW)	└ 70% cold rolled (1.0mm ^t)

Table 3 Impurity levels in type B helium (uatm)

	H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	H ₂ O
Inlet	200 - 203	4.9	92 - 93	2 - 3	0.8 - 1.2
Outlet	204 - 206	4.4 - 4.5	92 - 95	2 - 3.	0.9 - 1.1

O₂: below detectable limit.

Table 4 Oxidation and carburization behaviour at 900°C for 500h in type B helium of surface finished material, Alloy A-4 and Steel B-1.

Material	Finish	Weight gain (mg/cm ²)	Cr depleted zone (μm)	Mass of carbon increase (mg/cm ²)
Alloy A-4	Polished	0.849	19	0.09
	Shot-blasted	1.108	60	0.368
	Shot and SR	0.862	63	0.324
Steel B-1	Polished	0.378	22	0.051
	Shot-blasted	1.043	54	0.280
	Shot and SR	0.564	38	0.157

Table 5 Mass of carbon increase of Hastelloy-X after
the exposure in type B helium. (mg/cm^2)

Conditions Finishes	900 °C		1000 °C	
	500h	1500h	500h	1500h
Polished	0.225	0.284	0.126	0.149
Ground	0.231	0.252	0.113	0.170
Shot-blasted	0.360	0.415	0.144	0.304
Shot and SR	0.225	-	0.175	-

Table 6 Results of X-ray diffraction analysis of the corrosion films
on the surface finished Hastelloy-X after exposure at 1000°C
for 500h in type B helium. (Cu K α line at 40kV 50mA)

No.	Polished $d(\text{\AA})$		Ground $d(\text{\AA})$		Shot-blasted $d(\text{\AA})$		Cr_2O_3	MnCr_2O_4	Matrix	Unknown
	I/I_m	I/I_m	I/I_m	I/I_m	I/I_m	I/I_m				
1	3.01	33	2.99	36	2.98	30		(220)		
2					2.667	15			x	
3	2.571	100	2.556	100	2.549	75		(311)		
4	2.488	10			2.481	5	(110)			
5	2.449	10			2.442	5			x	
6	2.132	30	2.127	33	2.127	25		(400)		
7	2.076	23	2.071	85	2.076	100		(111)		
8	2.027	12	2.034	14	2.034	17			x	
9					1.957	15			x	
10	1.814	10					(024)			
11	1.797	15	1.794	40	1.800	50		(200)		
12	1.737	17	1.731	11	1.731	15		(422)		
13	1.677	22	1.672	9	1.672	23	(116)	(511)		
14	1.637	40	1.635	40	1.631	33			x	
15					1.603	15				
16	1.506	48	1.501	42	1.497	45		(440)		
17	1.469	3			1.466	10	(214)			
18	1.435	13	1.437	6	1.433	20	(300)			
19	1.297	17	1.293	9	1.301	15	(1010)		x	
20					1.287	10				
21	1.272	17	1.271	42	1.273	60		(220)		
22					1.240	38	(220)			
23	1.225	7	1.222	5				(134)		x
24	1.135	7	1.136	5				(226)		
25	1.107	10	1.108	6						
26	1.085	23	1.085	50	1.085	55		(311)		

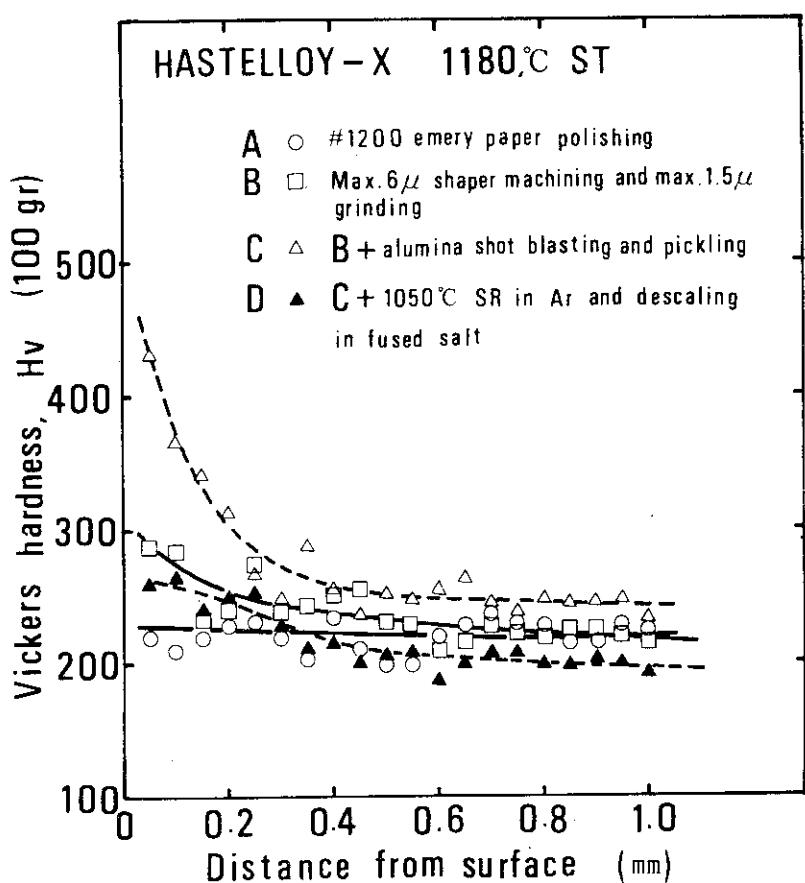


Fig.1 Hardness profile on the cross section of mechanically surface-finished Hastelloy-X.

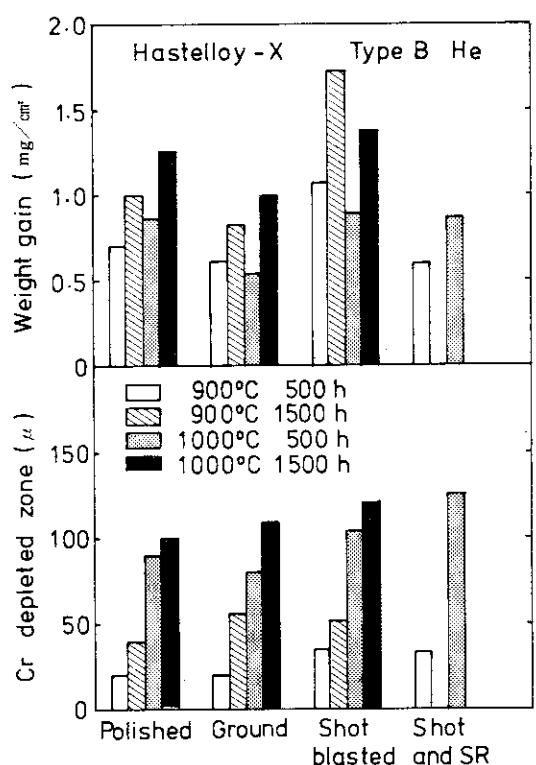


Fig.2 Depth of Cr depleted zone and weight gain of mechanically surface-finished Hastelloy-X after exposure in type-B helium.

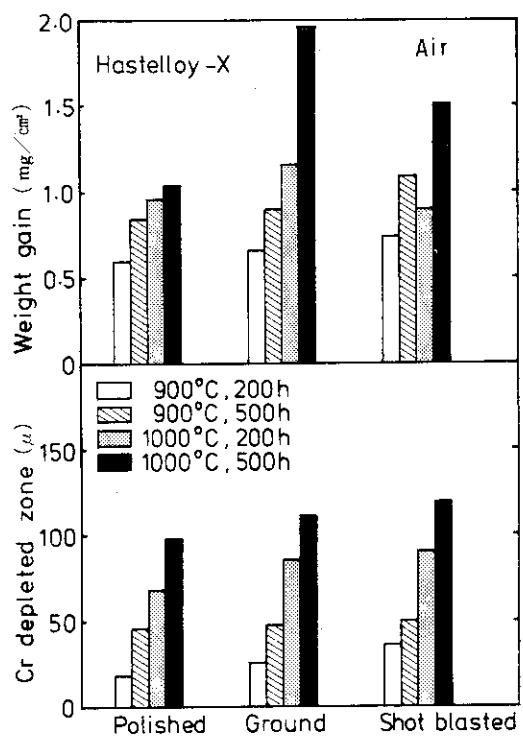


Fig.3 Depth of Cr depleted zone and weight gain of mechanically surface-finished Hastelloy-X after exposure in air.

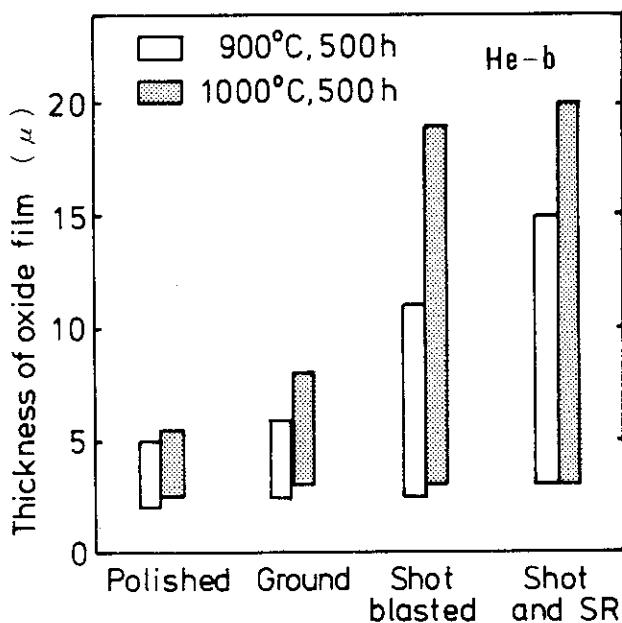


Fig.4 Thickness of oxide films of mechanically surface finished Hastelloy-X. Ranges from min. to max. value are shown in the figure.

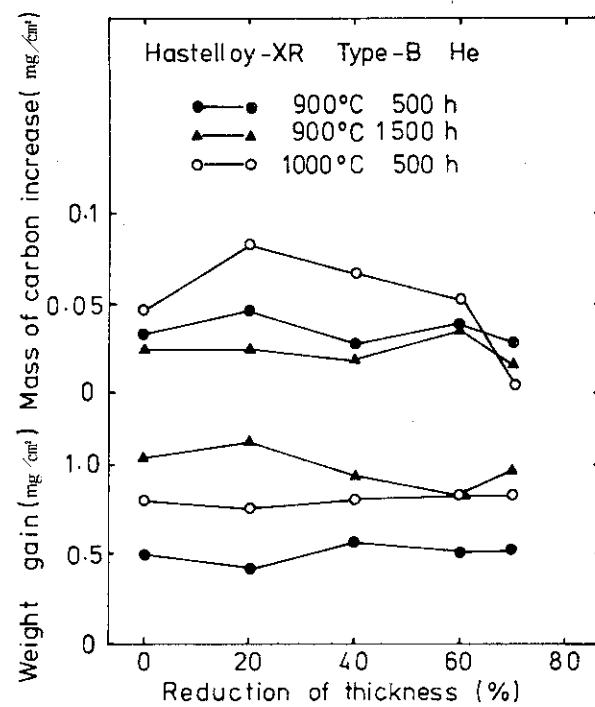


Fig.5 Weight gain and mass of carbon increase of Hastelloy-XR as a function of reduction of thickness by cold rolling.

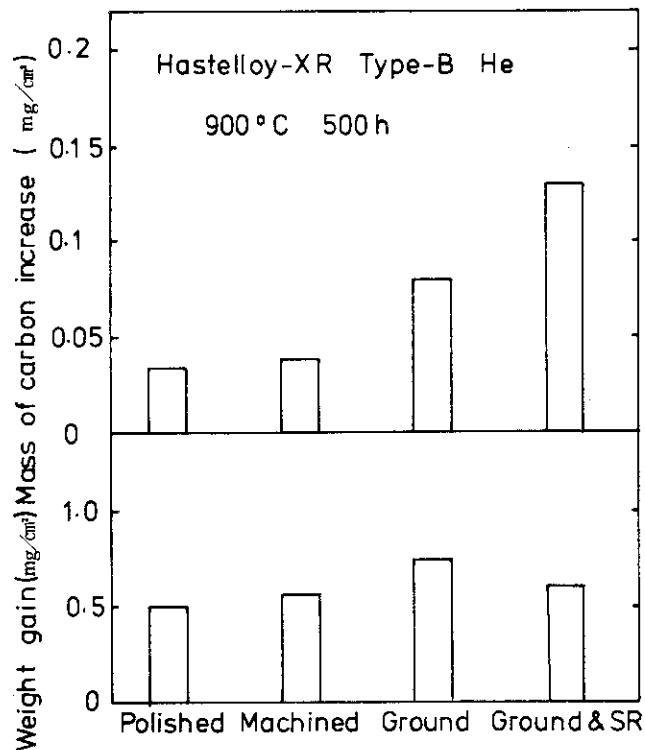


Fig.6 Weight gain and mass of carbon increase of mechanically surface-finished Hastelloy-XR after exposure in type B helium.

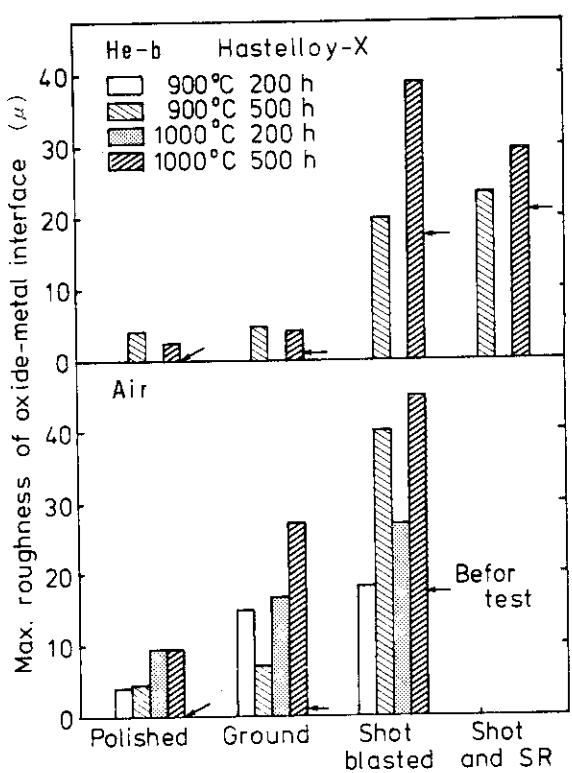


Fig.7 Maximum roughness of oxide-metal interface of mechanically surface-finished Hastelloy-X after exposure in type-B helium and in air.

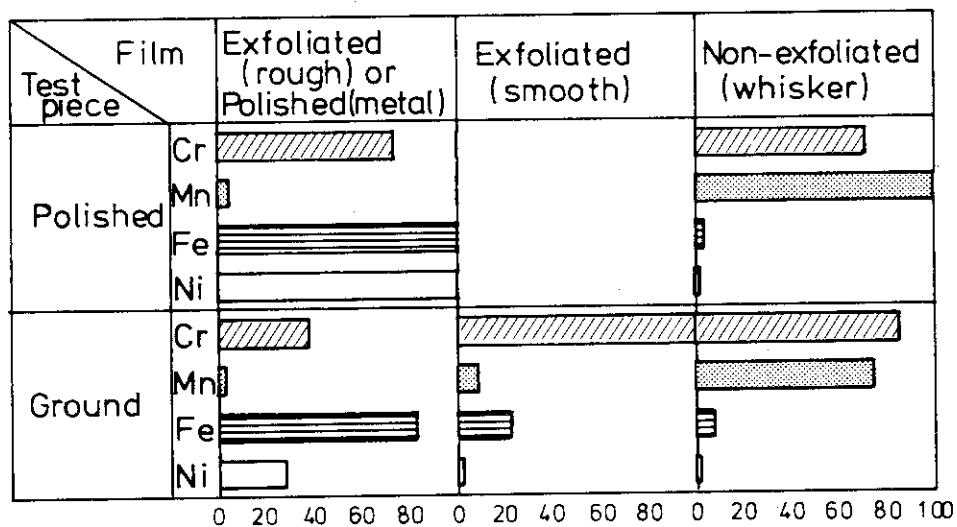


Fig.8 Results of surface composition analysis by using XMA of the oxide films after exposure at 1000°C for 500h in type-B helium. (arbitrary unit)

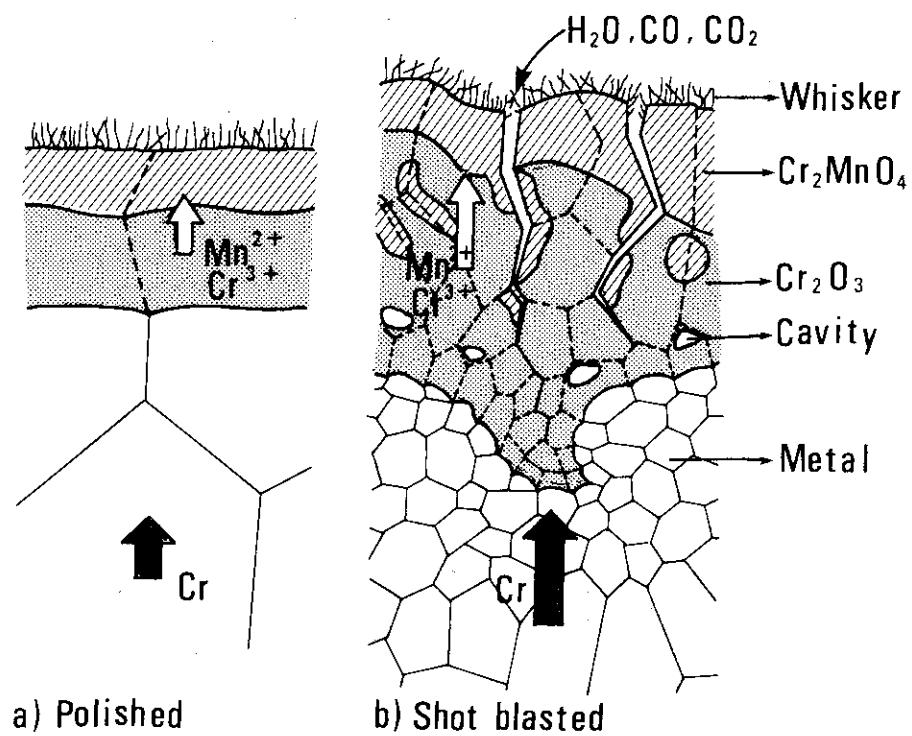


Fig.9 Schematic interpretation for the accelerated oxidation behaviour of the shot blasted specimen.

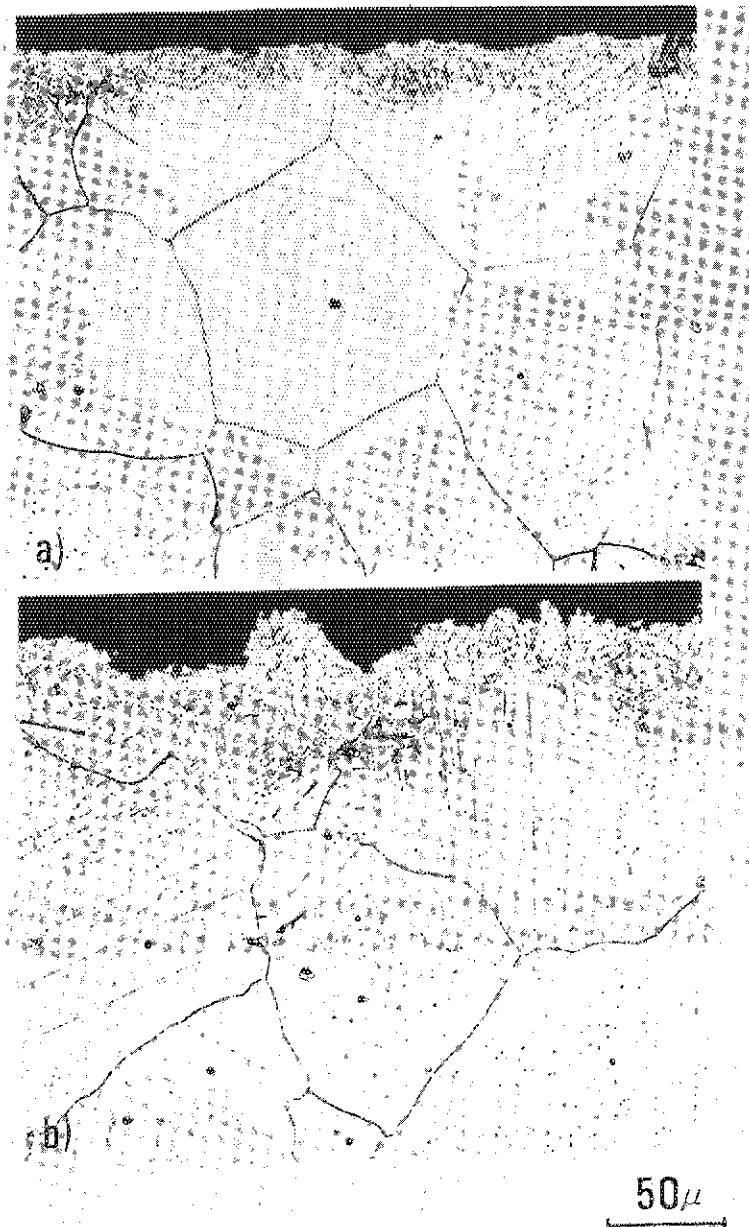


Photo. 1 Cross sectional views of the near surfaces of surface-finished Hastelloy-X after stress relieving at 1050°C for 30 min. Surface finishing: a) ground and b) shot blasted.

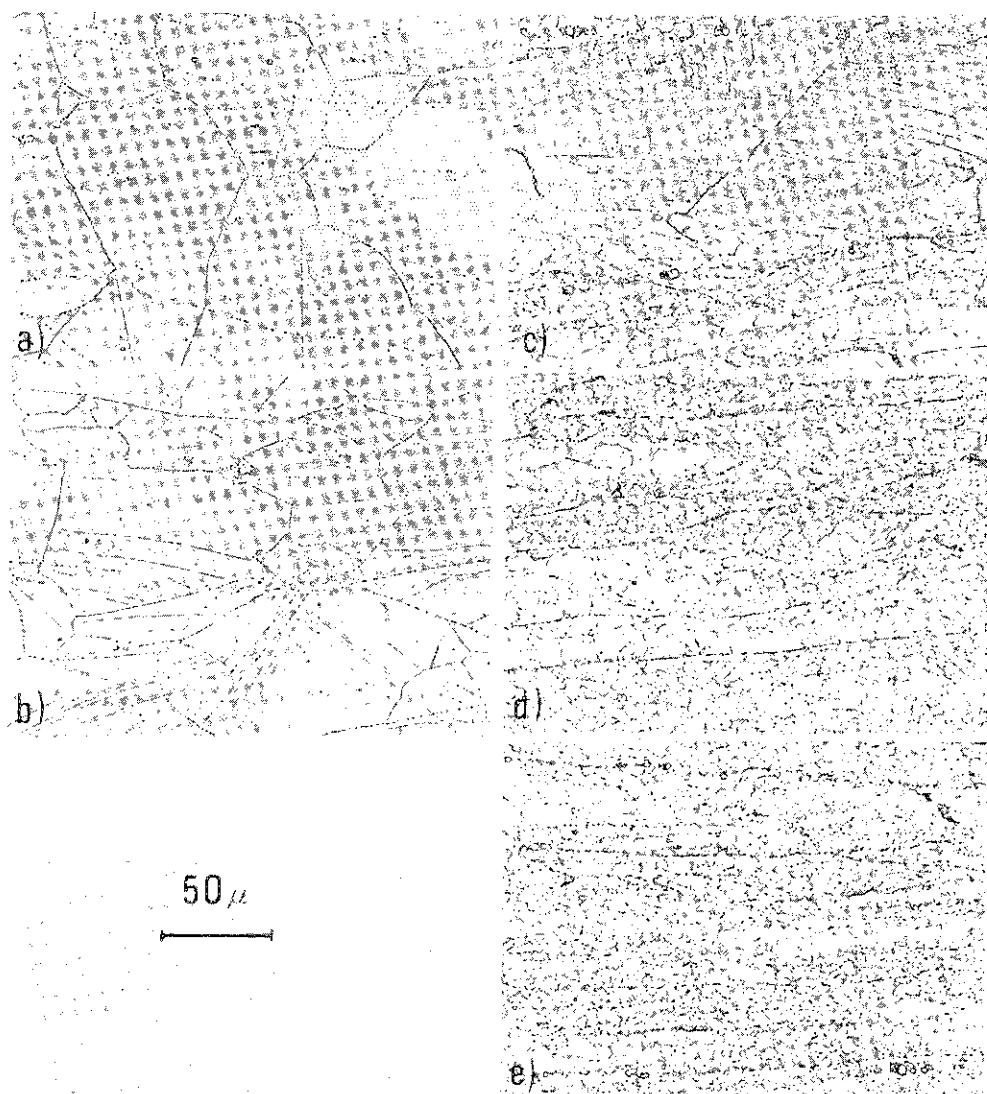


Photo. 2 Microstructures of Hastelloy-XR
a) solution treated and b-e) cold rolled and subsequently stress relieved at 1050°C for 30 min. Reduction of thickness and Vickers hardness values before stress relieving are a) 0% - Hv=192 b) 20% - Hv=222 c) 42% - Hv=382 d) 61% - Hv=410 and e) 70% - Hv=420 respectively.

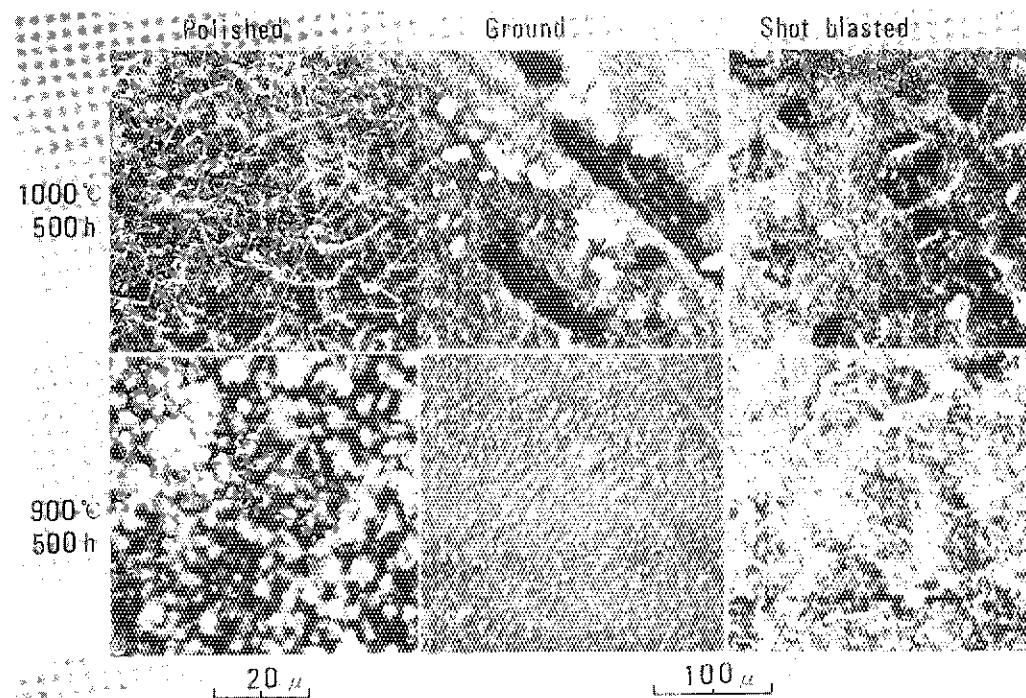


Photo.3 Surface SEM images of Hastelloy-X after exposures at 900°C and 1000°C for 500 h in type B helium.

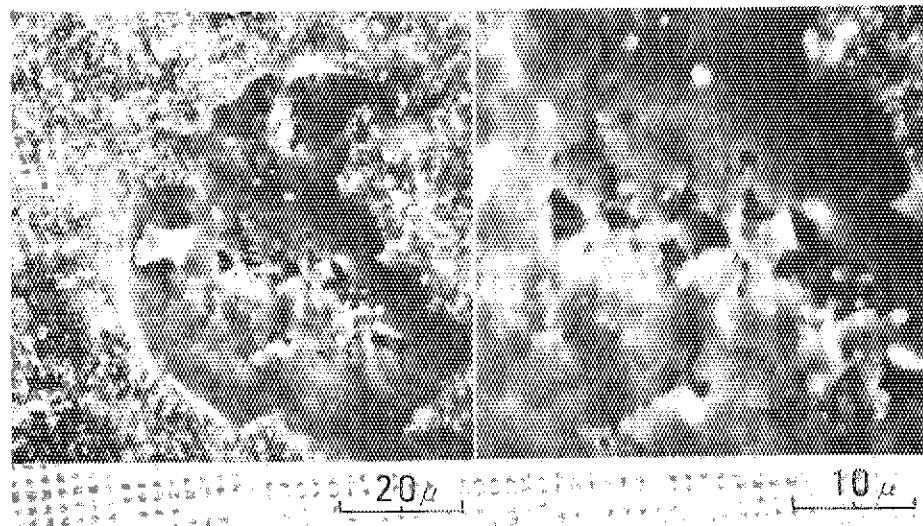


Photo.4 Surface SEM images on the spalled portion of the ground specimen of Hastelloy-X after exposure at 1000°C for 500 h in type B helium.

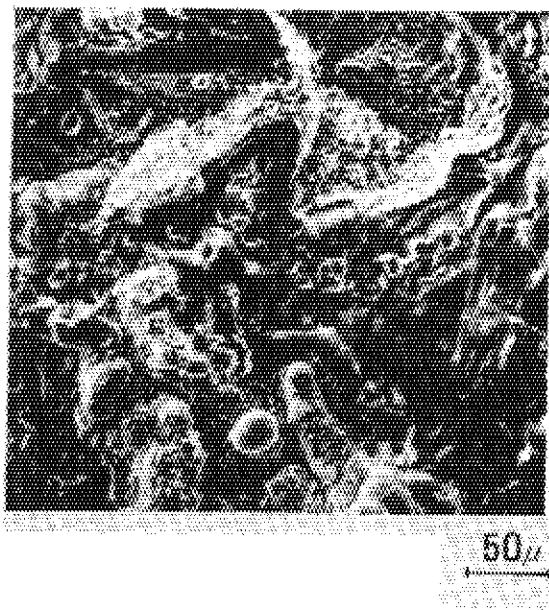


Photo. 5 A surface SEM image on the spalled portion of the shot blasted specimen of Hastelloy-X after exposure at 1000°C for 500h in air.

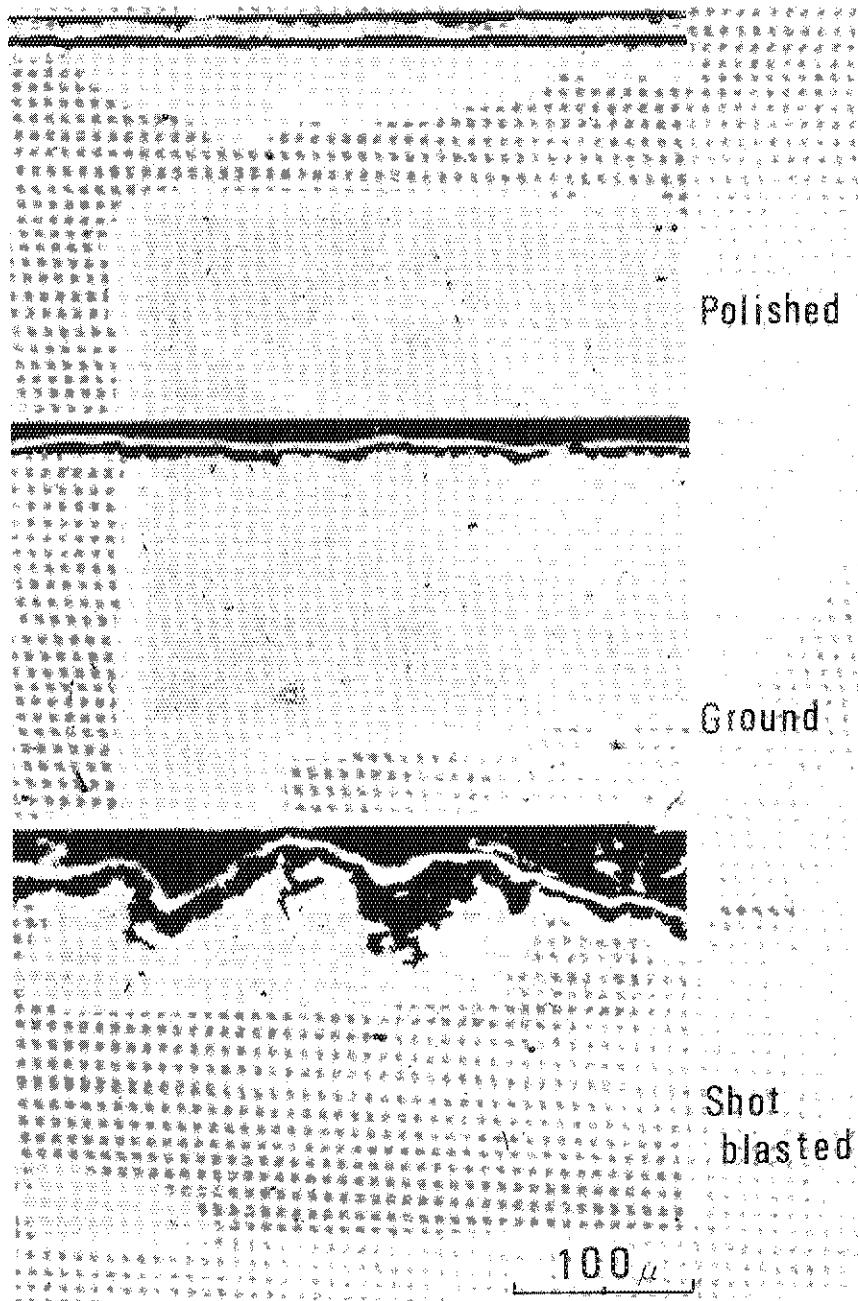


Photo. 6 The cross sectional views of the near surface portion of the polished, ground and shot-blasted specimen after exposure at 1000°C for 500 h in type B helium. The thickness of oxide film on the shot-blasted specimen is non-uniform and, moreover, the metal-oxide interface become to be more complicated than that of the before test.
(See Photo 1)

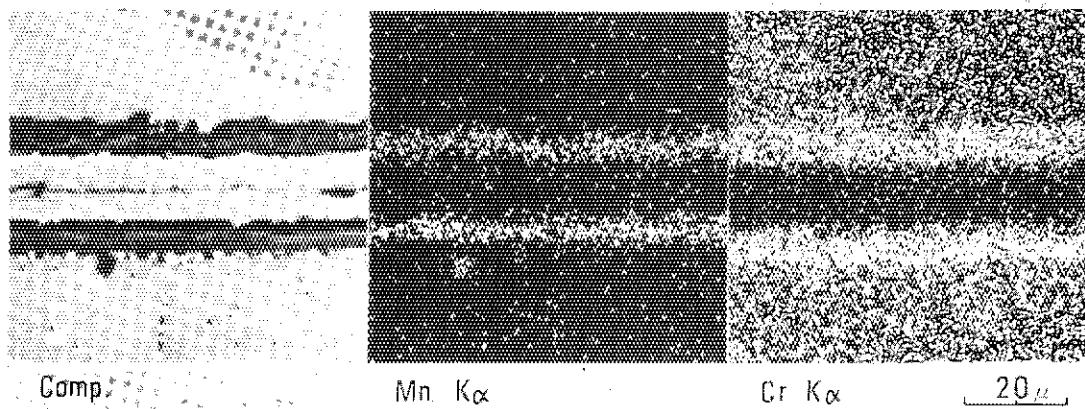


Photo. 7 Cross sectional composition-images and the corresponding characteristic X-ray images of the near surface portions of polished specimens after an exposure at 1000°C for 500h in type B helium. Hastelloy-X (upper) and Hastelloy-XR (lower) were faced to each other.

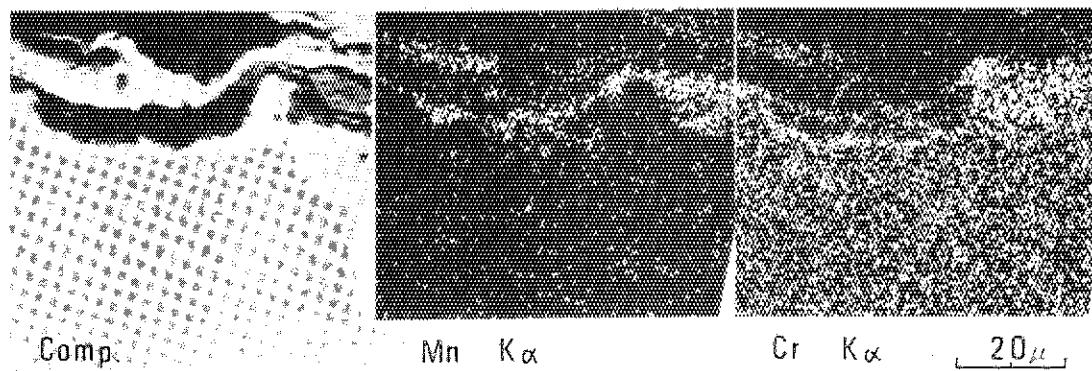


Photo. 8 A cross sectional composition-images and the corresponding characteristic X-ray images of the near surface portion of the shot-blasted Hastelloy-X after an exposure at 1000°C for 500h in type B helium.

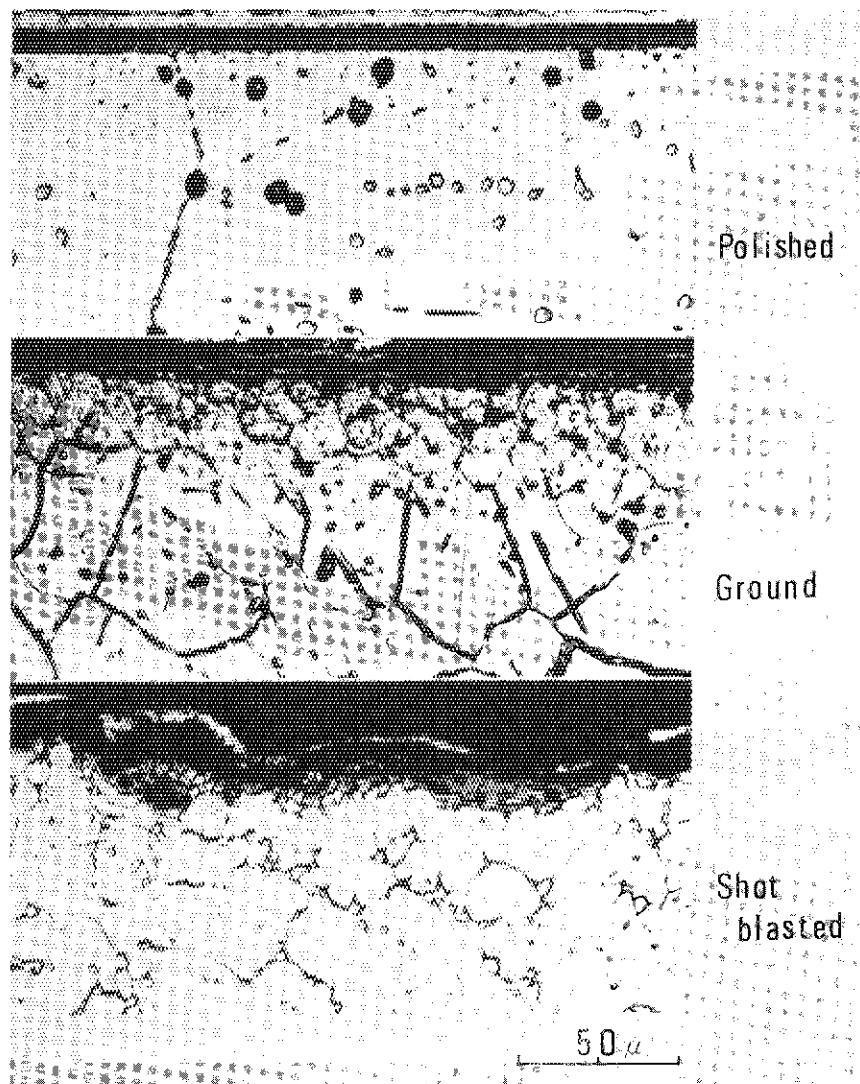


Photo. 9 Cross sectional views of mechanically surface finished Hastelloy-X after an exposure at 1000°C for 500 h in type B helium.

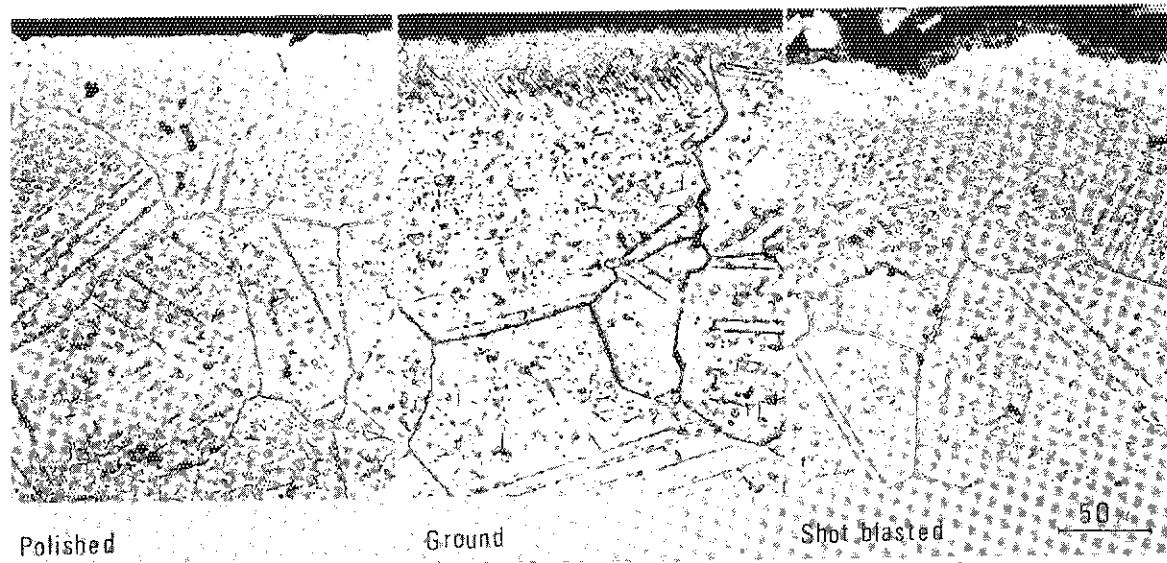


Photo.10 Cross sectional views of mechanically surface-finished Hastelloy-X after an exposure at 900°C for 500 h in type B helium.