

(398) ハステロイ-Xのヘリウム中の酸化における酸化膜のはく離と酸化速度の関係

日本原子力研究所

○新藤雅美 近藤達男

1. 緒言：原子炉用構造材料のような長期間にわたって使用される材料にとって、酸化による保護膜のはく離は寿命期間中にくり返し起るものと推定されるがその間の酸化挙動を知ることは重要なことである。耐熱合金の強酸化性雰囲気での酸化において表面の保護膜のはく離した場合、一般に酸化速度は加速されることは良く知られている。このことは $Cr_2O_3$ の酸化物形成にともなう表面近傍での $C_r$ 量の減少に起因している。一方高温ガス炉近似のヘリウムのような低酸化ポテンシャル環境では $C_r$ 含有量が低いほど重量増加でみたときの速度が遅くなるという事実が認められている<sup>(1)</sup>。したがって酸化ポテンシャルの低いヘリウム中の酸化で保護膜のはく離後 $C_r$ が減少した界面の酸化挙動は強酸化性雰囲気のものとはかなり異なることが予想される。一般に表面被膜のはく離状態を定量的な試験で検討するのは困難である。本研究では真空中加熱で、均一なはく離を生じたあとの表面と似た状態が得られる事実に着目して、実験を行い、一応の近似的評価をすることができたので報告する。

2. 実験方法：供試材としてはハステロイ-X Rを用いた。ハステロイ-X Rはヘリウム中の耐酸化性を高めるために $M_n$ を多くし、 $A_l$ 、 $C_o$ を減じたものである。試料はヘリウム中酸化試験の前に $1000^{\circ}C$ の真空中( $2 \sim 4 \times 10^{-5}$  torr)で100hrの加熱を行い、これによって起る蒸発で表面近傍に $C_r$ 、 $M_n$ の欠乏層を生じさせた。その欠乏状態を図1に示す。ヘリウム中の酸化で生じたものと比較すると表面の濃度が低く、深さは浅い。試験条件は $1000^{\circ}C$ のHTR冷却材近似ヘリウム中で3000hrまで行った。結果の評価は真空中で前処理を行ったものとそうでないものとの比較によった。

3. 結果：酸化速度はヘリウム中酸化の間に被膜のはく離がほとんど生じていないので重量変化測定で評価することができた。図2に重量変化曲線を示す。酸化前に $C_r$ と $M_n$ の欠乏層が生じているものの酸化は300hrまでは低速で進行するが300hr以後は本来の合金の酸化速度とほぼ同じになる。このことは被膜のはく離が生じている部分は一時的に低 $C_r$ 材の酸化挙動、すなわち遅い酸化速度を示すことを示唆している。結局ヘリウム中のような弱酸化性雰囲気では被膜のはく離が生じることによって、とくに高酸化性雰囲気で見られるような加速効果はなく、ここでみられた初期の若干の変化は全面積に対するはく離面積の少ない現実の酸化ではほとんど影響として現れないと言う過去の観測結果<sup>(2)</sup>をうらづけている。

参考文献

- (1) 近藤, 磯部: 鉄と鋼  
64 (1978)11. S952
- (2) M. Shindo, T. Suzuki and T. Kondo, Proc. Japan-U.S. Seminar on HTGR Safety Tech. Vol.3(1978)2-1

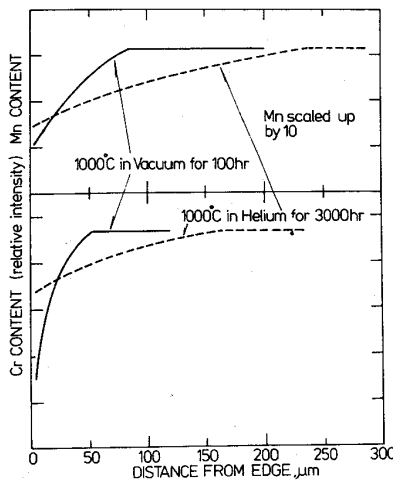


図1.真空中加熱によって生じた $C_r$ と $M_n$ の欠乏状態

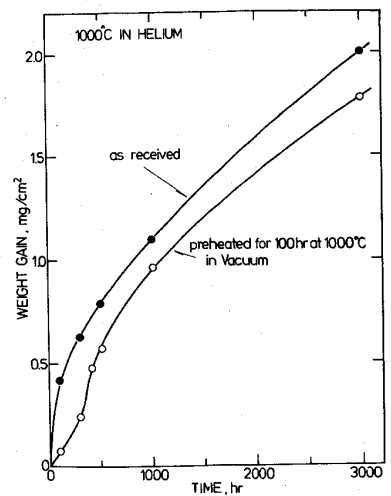


図2.酸化における重量変化曲線と表面状態の関係