

論 文

Ni 基耐熱合金のヘリウム中の高温酸化におよぼす Mn, Si の影響

新 藤 雅 美*・近 藤 達 男**

Influence of Manganese and Silicon on High Temperature Oxidation of Nickel-base Heat Resistant Alloys in Simulated VHTR Helium Environment

Masami SHINDO and Tatsuo KONDO

Synopsis:

Roles of Mn and Si in Hastelloy alloy X were examined in terms of the high temperature oxidation behavior of several experimental heats at 1000°C in flowing helium containing very small amounts of impurities. Both elements were found to have significant influence both on the steady state oxidation rates, evaluated as Cr consumption rate, and on the oxide film spallation resistance. In such a special environment, characterized by very low oxygen potential, the following effects were observed:

1) Within the range (max. 1.32 wt%) tested addition of Mn improved the oxidation resistance nearly proportionally to the increase of Mn content. The effect was interpreted in formation of the outer $MnCr_2O_4$ spinel oxide layer outside the inner Cr_2O_3 oxide layer.

2) Addition of Si caused the similar effect on the steady state oxidation rate to the maximum (1.02 wt%) amount tested. The degree of adherence of the protective oxide film, however, was maximized at around 0.3 wt%, above and below which spallation of oxide film tended to occur with either increasing or decreasing Si content. These two could be explained in formation and morphology of the Si oxide phase in the oxide and metal interface.

1. 緒 言

プロセス加熱用原子炉として黒鉛炉心，ヘリウム冷却型の高圧ガス炉 (VHTR) の開発研究が西ドイツ，日本，アメリカなどで進んでいる。

ヘリウムの利用は不活性気体であることにその最大の根拠がある。一方大量かつ高温 (1000~1300°C) の黒鉛を系内に含む流動系では，精製設備を用いても常に微量の不純物が介在することが実験炉などの経験によつて知られている¹⁾²⁾。これらの不純物は基本法には炭素と水との反応で生成し H_2 , H_2O , CO , CO_2 , CH_4 が主体となる。ただし分子状酸素など酸化ポテンシャルの高い成分は事実上存在しない。したがつて，この種のヘリウムの持つ酸化ポテンシャルは H_2O/H_2 , CO_2/CO の分圧比で決まる。経験的なデータ²⁾によると H_2/H_2O , CO/CO_2 比は 25/1~250/1 といわれることから，酸素分圧換算でたかだか約 10^{-16} ~ 10^{-19} μatm 程度の条件と考

えられる。したがつてここで言うヘリウム環境の腐食作用とは，ヘリウム中の数種の不純物と金属材料中の反応可能な成分との間の問題と言える。

一般に Ni 基耐熱合金を構成する元素の酸化物との平衡条件を考えると，上記のように酸化ポテンシャルの低い流動気体中では合金中の活性元素のみが反応することになる。このような条件下では，一般に知られている耐熱合金の耐食性は必ずしも大気その他と同じ支配因子によつて決定されるものとは言えず，むしろこの系特有の反応形態や律速因子が存在するものと考えられる³⁾。また実用温度が 800°C を上まわるようになると，クリープや疲労などの構造健全性に直接かわる性質も環境の影響をうける⁴⁾ という問題もあり，この命題の検討は広い波及効果を持つている。

著者らは前報³⁾において二，三の Ni 基耐熱合金中に含まれる Al, Ti の影響について調べ，それらが微量であつても選択的に酸化されるために合金全体の腐食挙動

昭和 56 年 9 月 18 日受付 (Received Sept. 18, 1981)

* 日本原子力研究所東海研究所 (Tokai Research Establishment, Japan Atomic Energy Research Institute, 2-4 Aza-Shirane Shirakata Tokaimura Naka-gun 319-11)

** 日本原子力研究所東海研究所 Ph. D. (Tokai Research Establishment, Japan Atomic Energy Research Institute)

に大きな影響をおよぼすことを示した。

本報では、その他の元素で一般に共通的に耐熱合金中に見出されるものとして Mn および Si に注目して実験を行つた結果を報告する。Mn についてはすでに述べたような低酸化ポテンシャル条件下では、貴な Ni, Co, Fe などが酸化をまぬがれてしまうのと対照的に、Cr とともに酸化されスピネル酸化物を作りうる⁵⁾⁶⁾ 数少ない元素として注目した。一方 Si については酸化被膜直下に集積して SiO₂ を形成する傾向があることから、防護被膜の密着性を支配するものと考えた。

1.1 Mn と Si の影響に関する予備考察

耐酸化性におよぼす Mn の効果については、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 MnCr₂O₄ のスピネル酸化物が形成され、その結果耐酸化性が低下するという報告がある⁷⁾⁸⁾。また被膜と合金の界面に MnCr₂O₄ のスピネル層が形成される程度の大量添加 (3%) をすると耐酸化性が向上するという報告もある⁹⁾。

本報であつかうような原子炉近似の酸化性の低いヘリウム環境中における Mn の効果については、Ti に似たふるまいをするという予想が述べられていた²⁾。なお Ti ヘリウム中の酸化を促進することが明らかにされてい

る¹⁰⁾。高温ガス炉一次系環境を近似した不純ヘリウム中のインコロイ 800⁵⁾、ハステロイ X⁶⁾ の酸化の研究から合金表面に形成される被膜は Cr₂O₃ と MnCr₂O₄ からなること、後者のスピネル酸化物は被膜の外層に存在することなどが確認されている。このように連続した表面被膜を作る傾向を持つ元素は酸化膜の防護性に直接的な影響を持つ可能性が強いので特に注目される。

一方 Si の効果については大気中などの高酸化ポテンシャル下の研究が多くなされてきた^{9)11)~14)}。一般に Si の添加は基本的に耐酸化性を改善するが、熱サイクルをともなる条件下では Si 酸化物 (SiO₂) の $\beta \rightarrow \alpha$ クリソトバライト変態 (220~270°C) をはさむ場合、温度がその上下を変動するに際して界面に大きな応力が発生し被膜のはく離が起こる有力な要因となると指摘されている。ヘリウム中でも合金がある程度の Si を含む場合、酸化被膜と合金素地の界面に SiO₂ が形成される傾向がある¹⁵⁾¹⁶⁾ので被膜の密着性に影響を与えることが考えられる。

1.2 実験の手順

ハステロイ X 合金の組成をもとにして Mn 含有量を変動させた数種の試料を作成し、主として全面酸化におよぼす Mn の影響を調べた。Si の効果については、一

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

(a) Manganese variation series.

	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	0.6	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	1.15	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

(b) Silicon variation series.

	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 composition (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

定量の Mn を含有するハステロイ X 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調べた。

2. 実験方法

2.1 供試材料

供試した材料の化学組成を Table 1(a)(b) に示す。(a) は Mn の効果を調べることを目的とした 15 種で Mn 含有量を 0.02% から規格 (1% まで) をこえる 1.32% までの範囲とした。なお Heat-I~N の Mn, Si

Table 2. Impurity levels in the test environment prepared in simulation of VHTR coolant. (μ atm).

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

以外の組成は配合値である。(b)は Si の効果を調べることを目的とした系列である。基材組成を Hastelloy X 合金の規格に準じ、Mn 添加効果の結果を参考にして Mn は規格をこえ防食効果を明らかに示す 1.1~1.2% 加えたほか、局部酸化を促す Al をその影響がほとんど見られなくなる 0.02% 以下におさえ、Si 含有量を 0.30~1.02% 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

試験雰囲気として用いたヘリウム中に混入させる不純物は既存の高温ガス実験炉、原型炉などの経験を参考にして原子炉の炉心温度をやや高めた場合を想定し、若干 H₂, CO を多目にした組成としてある。ガスの供給は連続的な精製と不純物添加の機能をもつ容量 20 l/min のループ形式のヘリウム純度管理装置¹⁾から供給した。Table 2 に試験装置入口、出口における不純物濃度の測定結果を長時間運転実績の変動幅を加味した値で示す。H₂/H₂O, CO/CO₂ 比はおおの 170~260/1, 30~55/1 である。分析には H₂O は静電容量型センサー使用の露点計 (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。なお酸素は実質ゼロとなるように配慮し、分析結果はガスクロマトにおける検出限界未満 ($\leq 0.4 \mu$ atm) を維持した。

2.3 実験手順

使用した試験片は 5×10×2 mm に切断したクーボンである。表面は 1200 番エメリー紙で湿式研磨により仕上げたが、特に試料の鋭い角部は酸化膜の応力集中をさけてすべ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。試料は両端を開放した直径 6 mm, 長さ 50 mm の石英管の中に 1 つずつ入れヘリウムループに接続した石英製の反応炉に装入し、数時間約 10⁻² torr で真空排気後、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ペ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し、表面積 1 cm² 当たり 100 cc/min 以上を保つようにした。

試験温度はすべて 1000±2°C とし、加熱は最長 3000 h まで行つた。

2.4 酸化速度の定量的評価

重量変化による酸化速度の評価は蒸発や脱炭、酸化膜のはく離などの諸要因のためにある程度以上の温度、時間では定量精度に欠けることがわかつている。本研究では Cr 主体の酸化膜形成がなされる際、被膜直下の合金素地中に Cr の濃度変化が起こることを目安とする方法を取つた。それには X 線マイクロアナライザー (EPMA) を用い試料表面の直角断面について深さ方向にポイントカウント法によつて測定し、得られた Cr 欠乏層の濃度プロファイルから欠乏層形成の深さをもつて酸化の進行の目安とした。

3. 実験結果

3.1 Mn の効果

3.1.1 酸化速度におよぼす Mn の効果

Fig. 1 に Mn 含有量が最も少ない Heat-I と Mn 含有量が最も多い Heat-N を 1000 h 酸化したときの表面直下の Cr 濃度の変化とそれに対応する金属組織を示す。この図の上の写真の暗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 の欠乏量が多いことがわかる。Cr 欠乏層の深さは被膜と合金の界面から Cr 量が本来の Cr 平均濃度の値 (酸化によつて影響を受けない母材の値) にもどる点までの距離として定義した。この場合、Heat-I では約 200 μ , Heat-N では約 100 μ 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. 2 に示す。各時間酸化材とも Mn 含有量の増加にともなつてほぼ直線的に Cr 欠乏層の深さは減少する。一方酸化の進行過程を反応速度の形で把握して合金間の比較を行う目的で、Cr 欠乏層の深さを時間の関数として示したものが Fig. 3 である。縦軸を Cr 欠乏層深さの自乗で整理するとほぼ直線関係が得られる。すなわち放物線速度則

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

が成立していることがわかる。ここで X は Cr 欠乏層深さ (μ), k_p は速度定数 (μ^2/h), t は時間 (h), C は定数 (μ^2) である。Fig. 3 で見るならば、ちょうど直線の勾配が (1) 式の k_p に相当することになる。この放物線速度定数 (k_p) を Mn 含有量の関数としてプロットしたものが Fig. 4 である。Mn 含有量の増加とともに速度定数が直線的に減少していることが確認される。すなわち酸化による Cr の消費速度は Mn の添加により引き下げられる。

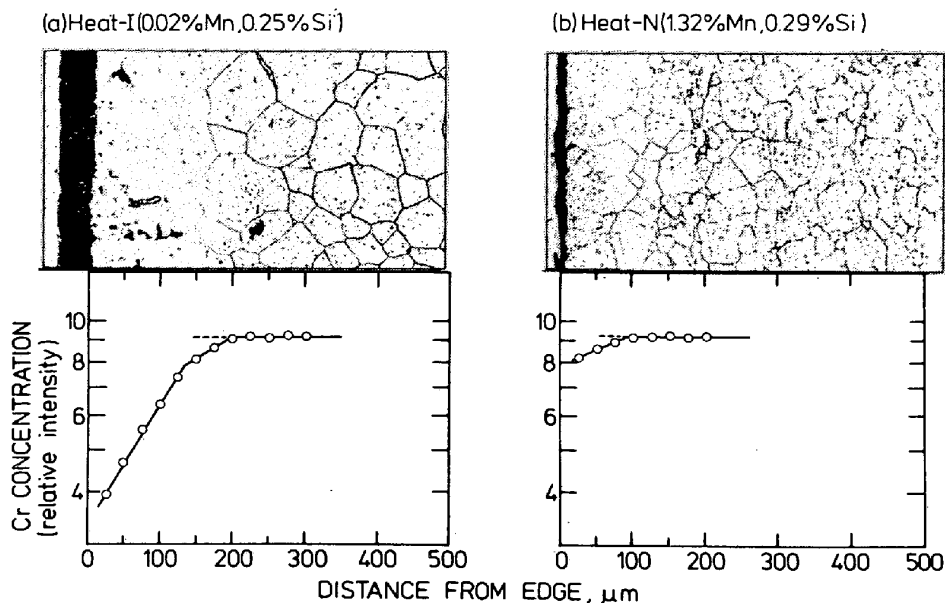


Fig. 1. Effect of Mn content on the thickness of surface oxide film and the depth of Cr-depleted zone formed underneath the film after exposure for 1 000h.

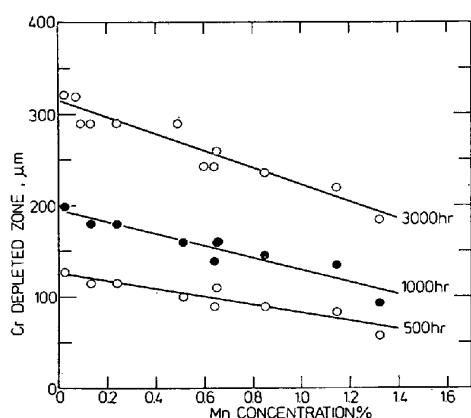


Fig. 2. Effect of Mn content on formation of Cr-depleted zone underneath the oxide film.

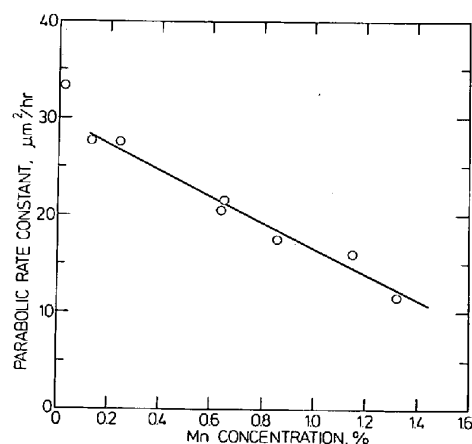


Fig. 4. Parabolic rate constants obtained for the growth of Cr-depleted zone plotted as a function of Mn content.

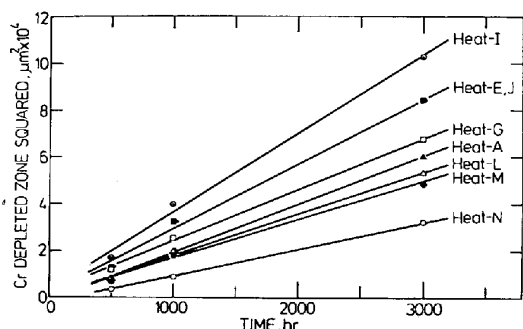


Fig. 3. Depth of Cr-depleted zone as parabolic functions of exposure time.

3.1.2 被膜の組成と構造

形成された酸化被膜の組成と構造を知るため被膜断面の EPMA 分析と表面からの X 線回折を行った。

Photo. 1 は Mn 含有量の異なる三つの合金, Heat-I

Heat-G, Heat-N について, 1 000 h 酸化後の被膜断面を EPMA によつて Cr と Mn の線分析した結果である。それぞれの写真の中央が被膜, 左側は Ni めつき層である。まず断面の写真から Mn 含有量の増加にもなつて膜厚が薄くなるのがわかる。EPMA の線分析の結果からは Mn をほとんど含まない Heat-I の被膜が当然 Cr のみで構成されるのに対し, 0.65% の Mn を含む Heat-G は二層構造を持ち, Cr の濃縮した内層の外側に Mn の濃縮した層が見られる。さらに 1.32% の Mn を含む Heat-N では Mn と Cr のピークがほとんど一致して現れることからほぼ種類の膜から成るものと判断される。

次に, 上に述べた 3 合金について 3 000 h 酸化後の被膜表面からの X 線回折の結果を Fig. 5 に示す。Heat-I

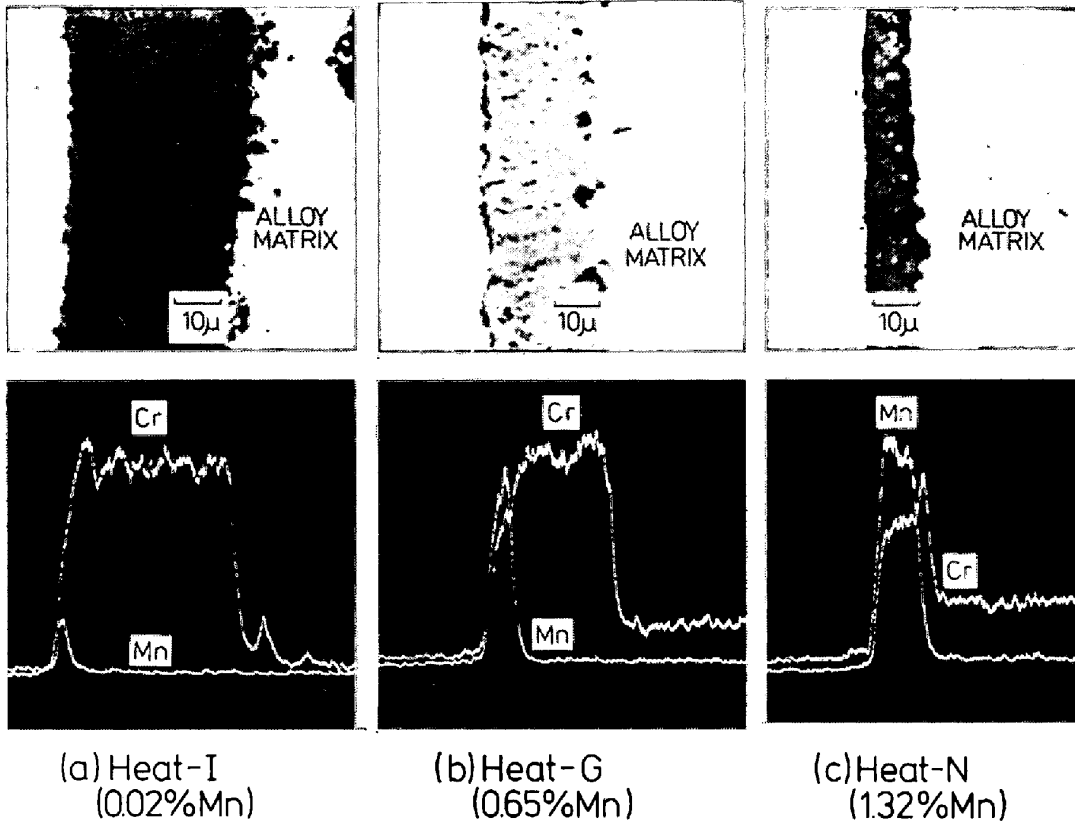


Photo. 1. Concentration profiles of Mn and Cr through the cross-sections of oxide films on specimens with varied Mn content after exposure for 1000h.

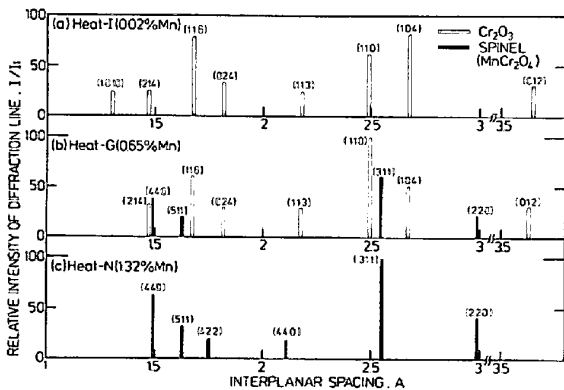
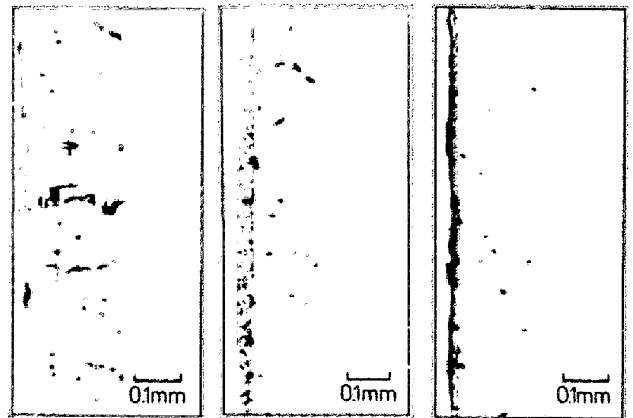


Fig. 5. Results of X-ray diffraction analysis of the oxide films formed on the three different specimen alloys after exposure for 3000h. (Cu K α -line at 40 kV, 50mA)



Heat-I (0.02%Mn) Heat-G (0.65%Mn) Heat-N (1.32%Mn)
Photo. 2. The cross-sectional views of the alloy matrix underneath the oxide film after exposure for 3000h. (Optical micrographs)

(0.02%Mn) の被膜は EPMA の結果を裏付けており、 Cr_2O_3 一種のみで構成されスピネル酸化物は存在しない。二層構造を示した Heat-G の被膜は Cr_2O_3 とスピネル酸化物の共存を示し、EPMA の結果と合わせると合金素地に近い部分が Cr_2O_3 、その外層に Mn を含むスピネル酸化物が存在しているものと判断される。Heat-N の被膜はほとんどスピネル酸化物で構成されており、やはり EPMA の結果をよく裏付けている。Heat-G と Heat-N に形成されたスピネル酸化物の格子定数

がそれぞれ 8.4434 Å, 8.4511 Å であり、これらが $MnCr_2O_4$ の格子定数¹⁸⁾ とほぼ一致したことから、上記の結果からスピネル酸化物は $MnCr_2O_4$ と同定した。

3.1.3 局部酸化

Al を含んでいる試料の局部酸化は粒界酸化の形態をとる。本報では Mn の効果を中心に調べることを目的とするため Al を含まない合金における局部酸化の有無

について検討した。Photo. 2 にこれらの中から Mn 含有量の異なる 3 つの合金の 3 000 h 酸化後の断面の酸化形態を示す。Mn 含有量が少ないものに局部酸化傾向が高いことが明らかである。また Mn 含有量が低いと内部酸化は Cr の酸化物形成の形で進行するのに対して、Mn 含有量が高まると内部酸化生成物が Mn と Cr を含むようになることが EPMA の分析結果で明らかになった。

3.2 Si の効果

3.2.1 酸化速度におよぼす Si の効果

Fig. 6 は Cr 欠乏層の深さを時間の関数として示したものである。この場合も 3.1.1 で述べた Mn の場合

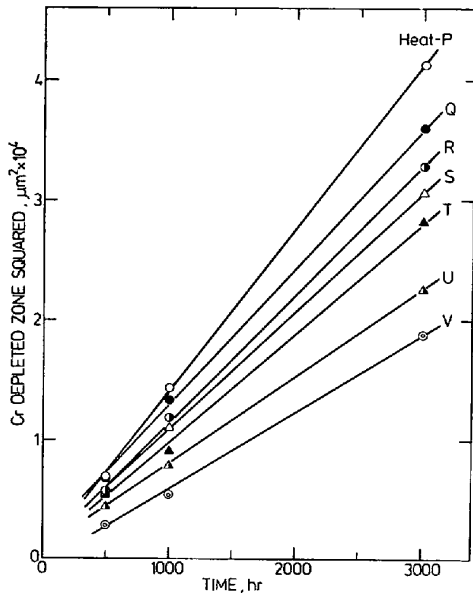


Fig. 6. Depth of Cr-depleted zone as parabolic functions of exposure time.

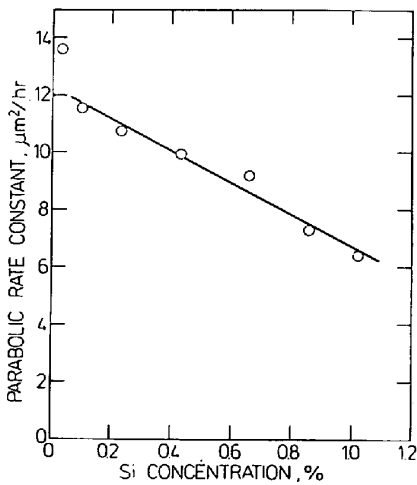


Fig. 7. Parabolic rate constant obtained for the growth of Cr-depleted zone plotted as a function of Si content.

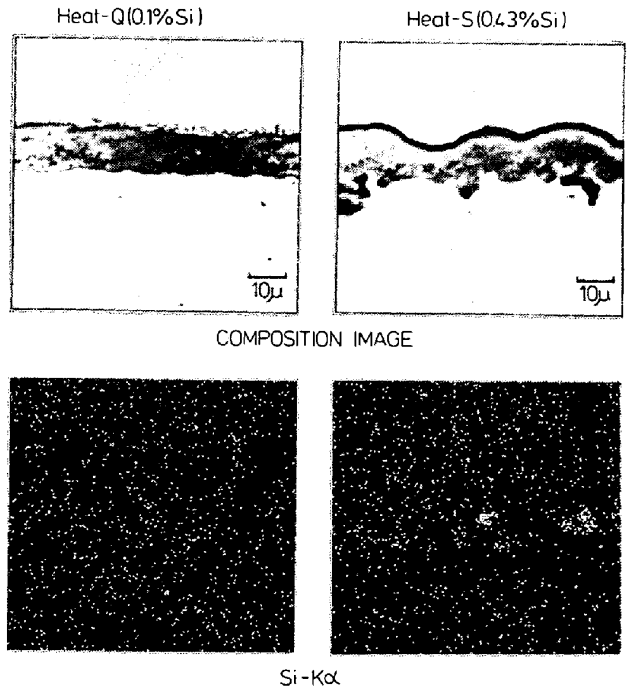


Photo. 3. The cross-sectional views and the corresponding characteristic X-ray images of the near surface portions of Heat-Q and Heat-S after exposure for 3 000h.

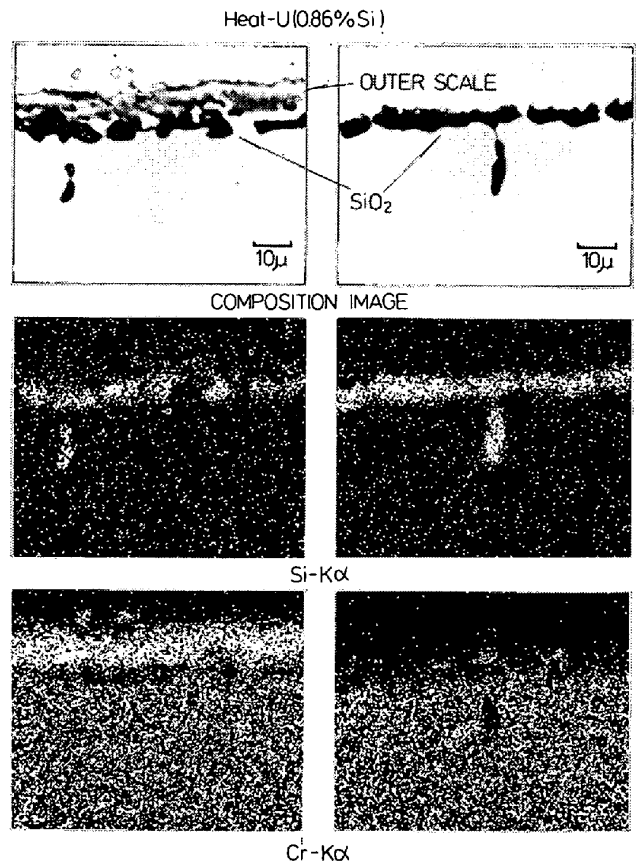


Photo. 4. The cross-sectional views and the corresponding characteristic X-ray images of the near surface portions of Heat-U after exposure for 3 000h.

と同様に放物線速度則にしたがう。この図から求めた放物線速度定数 (k_p) を Si 含有量の関数としてプロットしたものが Fig. 7 である。この結果から Si 含有量の増加にともなつて速度定数 (k_p) が単調に減少する傾向があることがわかる。このことは合金素地の Cr の消費速度が Si の添加により遅くなることを示している。

3.2.2 被膜の構造

酸化被膜のX線回折の結果からは $MnCr_2O_4$ のスピネル酸化物と Cr_2O_3 が検出された。EPMA により酸化された表面に垂直な断面の Si の分布を調べた。Photo. 3, Photo. 4 は Si 含有量が異なる三つの合金の 3000 h 酸化後の特性線像である。Si の含有量が多くなると被膜と合金素地の界面に Si が濃縮する傾向が強まることわかる。Photo. 3 に示す Heat-Q の場合 Si の濃縮はほとんど検出できないが、Heat-S では被膜と合金の界面に被膜に比較して暗く粒状に見える部分が生じ、これが Si の濃縮部に相当する。Photo. 4 は Heat-U で Si の濃縮部は被膜と合金の界面ではほぼ連続して層を形成している。この部分は SiO_2 と考えられる。Si の分布は Si 含有量の増加にともなつて被膜と合金の界面にある間隔で分布して粒状に形成され、やがてそれらが連続して層状に変化していくものと判断される。Photo. 3 に示した Heat-S の場合、写真では識別が困難であつた

酸化被膜と合金界面でも特性X線の線分析の測定により Si の若干の濃縮を検出することができた。

3.2.3 被膜の密着性と Si 含有量の関係

Photo. 5 は 7 つの供試材の 1000 h 酸化後の表面のマクロ観察結果である。白く光っている部分は試験温度から冷却してくる過程で酸化被膜がはく離した部分に相当する。Heat-R と Heat-S はほとんどはく離が生じていない。ここで Si 含有量と被膜の密着性の関係を半定量的に表して相対比較を行う目的で、マクロ写真からはく離部の面積の測定を行つた。Fig. 8 ははく離部分の面積を測定対象全面積で割つた値をはく離率として百分率で示したものである。Si 含有量の影響を 500 h と 1000 h 酸化後について比較して見た。この図は表面被膜の密着性は Si 含有量がある範囲より少なすぎても多過ぎても低下し、0.23% と 0.43% の範囲で酸化時間にかかわらず比較的安定であることを示している。

すでに述べたように、著者らのこれまでの観察によると被膜のはく離は降温過程でその大部分が起こっている。したがつて恒温試験中は 500 h, 1000 h いずれの場合も、一応酸化被膜は試料のいずれにおいても酸化時間末期まで密着していたものと考えられるが、その間に形成された酸化被膜と合金の界面の状態が合面によつて異なり、結局冷却時の熱収縮差から生ずる界面応力に耐え

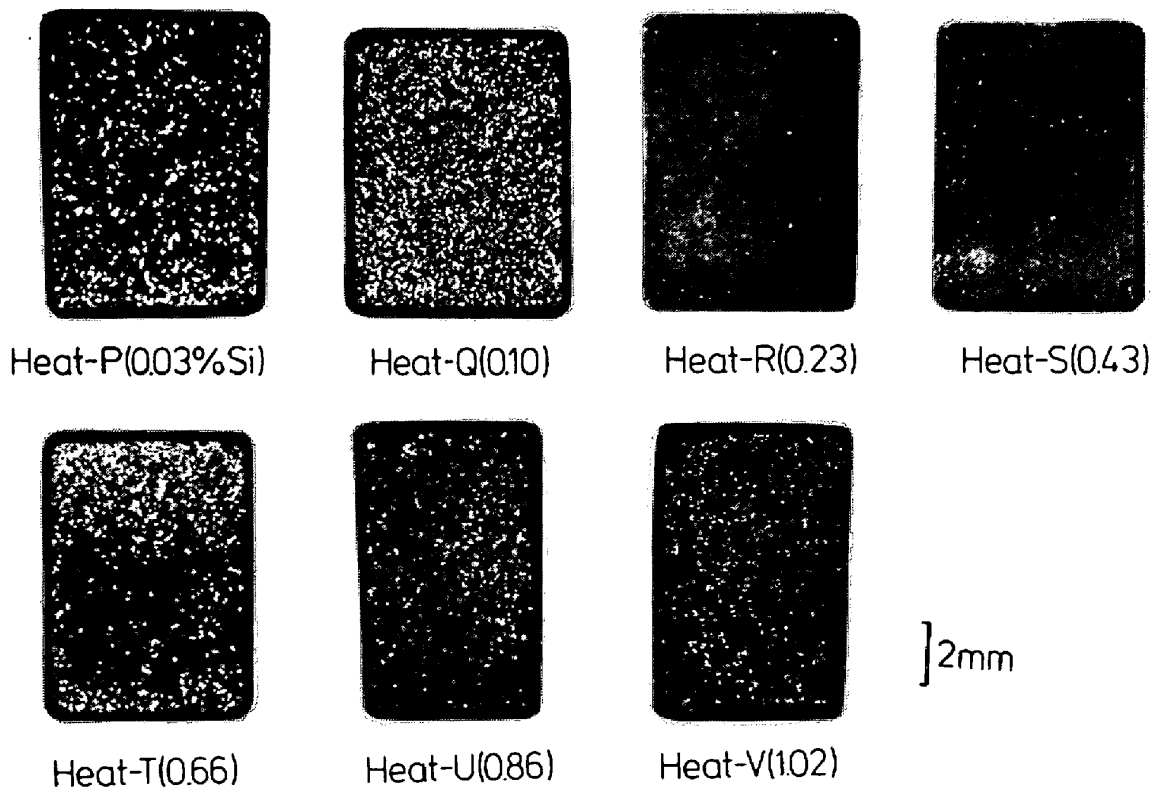


Photo. 5. The cross-sectional views and the corresponding characteristic X-ray images of the near surface portions of Heat-U after exposure for 1000h.

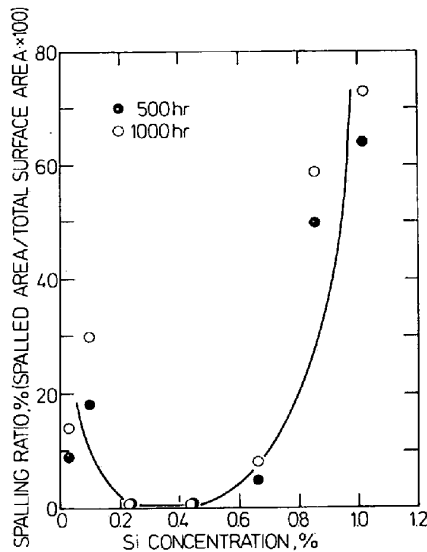


Fig. 8. Relationship between the adherence of oxide film and Si content.

られる度合に差がでてくるものと考えられる。

4. 考 察

4.1 Mn とそのスピネル酸化膜形成の効果

ハステロイ X 合金の Mn の規格組成は最高 1% となっているが、実用されているものの Mn 含有量は 0.5~0.6% に集中している。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 含有量と耐酸化性関係を調べた結果最高値の 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。当然ながら過度の Mn 添加は一般に熱間加工性を悪くすると言われるが、本研究で用いた範囲では、特に有害な範囲までは達していないことがたしかめられている。またこの実験によつて耐酸化性改善が MnCr_2O_4 のスピネル酸化層形成に関係があることがわかった。ここで二重構造の被膜の外側に生ずる MnCr_2O_4 層が厚くなるほど内側の Cr_2O_3 層が薄くなることが認められている。すなわち実験に用いた範囲では 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。

大気中の実験結果ではあるが、数種のハステロイ X を比較してスピネル酸化物/ Cr_2O_3 の比が大きいく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つて増加するという報告¹⁹⁾がある。この結果はヘリウム中における著者らの得た結果と一致している。

ここで MnCr_2O_4 スピネル層がヘリウム中の耐酸化性を改善する機構について考察する。前に述べたように MnCr_2O_4 層は必ず Cr_2O_3 層より外側に生ずる。これは

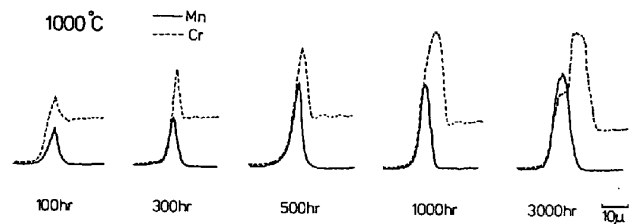


Fig. 9. Change in concentration profiles of Mn and Cr in oxide film formed on Heat-0 specimens at different time stages.

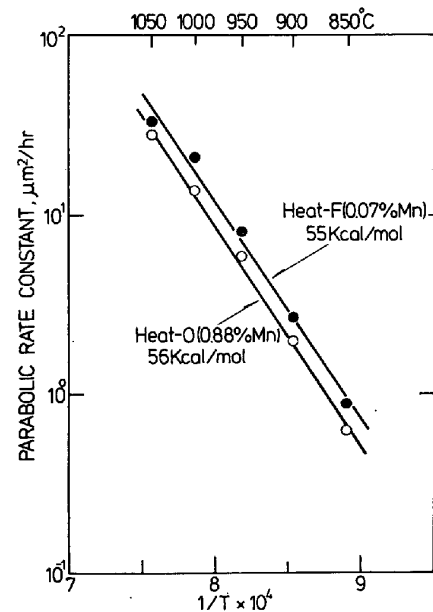
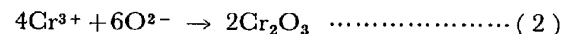


Fig. 10. Arrhenius plot of parabolic oxidation rate constants obtained for formation of Cr-depleted zone in two heats of alloys, Heat-O and Heat-F.

Cr_2O_3 中の Mn イオンの拡散が Cr イオンより速²⁰⁾いということからもうなずける。Fig. 9 に示すように EPMA 分析によつて被膜の構造の時間変化を見ると、不明瞭な短時間の結果を除けば Mn のピークが Cr のピークの外側につねに存在することでも明らかである。外層での MnCr_2O_4 の成長を別にして、酸化反応の主体となる Cr の消費すなわち



は MnCr_2O_4 層と Cr_2O_3 層の界面で起こっているものと考えなければならない。

一方 Fig. 10 に示すアレニウスプロットは、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定数で構成したものである。両合金とも見かけの活性化エネルギーはそれぞれ 55 kcal/mol, 56 kcal/mol と有意な差はなく、 Cr_2O_3 中の Cr イオンの拡散の活性化エネルギーの 61.1 kcal/mol²¹⁾に近い値を示した。このことは MnCr_2O_4 層はそれほど完全な障壁作用を持つものではない

く、むしろ多孔質に近い構造と考える方が自然であり、そして酸化反応速度の律速となる活性化過程には直接かわらず、依然 Cr_2O_3 中の Cr イオンの拡散が律速であることを示唆しているものと思われる。

結局、著者らは(2)式の反応が MnCr_2O_4 と Cr_2O_3 の界面で起こり、実質的な反応物質の濃度すなわち H_2O 、 CO_2 の水準が MnCr_2O_4 層の形成によつて制限されるばかりでなく、反応生成物である H_2 や CO の濃度を反応とともに界面付近で急激に高める結果となる効果を考えた。すなわち MnCr_2O_4 層の存在が反応界面である Cr_2O_3 表面での実質的な酸化ポテンシャルを強く下げる役割をする効果を最も有力な機構と考えた。これは不活性気体を媒体として反応物質が微量の H_2O や CO_2 に限定されるこの系特有の状況を考慮に入れたものである。

次に局部酸化について注目してみる。局部酸化、すなわち内部酸化や粒界酸化は合金素地中への酸素の溶け込みによつて起こり被膜の防護性に支配されている。Photo. 2で明らかなように、Mn含有量が多く MnCr_2O_4 層が形成されて膜の保護性が高まってくると局部酸化は減少する傾向を見せる。内部酸化の起こりやすさはそれを誘発する Al などの活性元素の介在によつて大きく支配されるとともに、被膜の保護性を支配する要因によつても影響を受けることがわかる。

4.2 Si の効果

4.2.1 酸化速度

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、熱サイクルのともなわない恒温に近い状態を保つかぎり、実験で用いた最高値 1.02% (Si の規格は最高 1%) まで Si 含有量の増加とともに Cr の消費はおさえられ耐酸化性が良くなる事実を認めた。

大気のような強酸化性雰囲気中で $900^\circ\text{C}\sim 1200^\circ\text{C}$ の高温の場合⁹⁾¹¹⁾、1% 程度の Si 添加でも耐酸化性に改良が見られるが、3~4% の大量添加でさらに増進することが知られ、そこでは 1% 程度では合金と被膜の界面に形成される SiO_2 が不連続であるが、3~4% の大量添加により連続した層になることを挙げている。

高温ガス炉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他元素に比べて一層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% 程度の添加で形成されるとされる連続した SiO_2 層が、酸化物形成元素の限定されるヘリウム中ではたかだか 1% 程度あれば十分な効果を示すと見ることができ、本実験で Si 含有量の増加にともなつて被

膜と合金界面における Si の濃縮量が増す事実が確認された。したがつて恒温状態の Si 添加による防食効果は SiO_2 の界面占有率の増加による障壁効果で説明される。

4.2.2 被膜の密着性

本実験においては被膜の密着性は Si 含有量が少なくても多くても低下し、0.3% 前後に最適条件が見出された。断面の観察をもとにしてその理由を考察して見る。Photo. 3に見られるように、Si 含有量の少ない材料では被膜と合金の界面で SiO_2 の形成が少ないばかりでなく、結果として単純平坦な界面の形態を持つ。一方 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、このような状況では界面における物質輸送の不均一がもたらされる。その結果最も重要な変化として合金と被膜の界面が複雑に入りくんだ形態となり、被膜と合金素地の機械的接着性は著しく向上する。従来も被膜の密着性と界面の生成物による固着効果²²⁾を指摘する例は少なくない。しかし本研究の場合は粒状の SiO_2 そのものが接合力を高めると言うよりむしろ界面がこれらの障害物の存在の結果複雑に入りくんだ構造のものになるためと解釈するほうが観察事実をよく説明している。

Si 含有量が多くなるにつれて Photo. 4に見られるように、粒状の SiO_2 が連続した SiO_2 の層へと変化する傾向は、恒温時の耐酸化性の向上とは対照的な結果をもたらす。すなわち SiO_2 のクリストバライト ($\beta\rightarrow\alpha$) 変態による界面応力は変態温度付近では容易に緩和されず、結局脆い SiO_2 層が割れて酸化被膜の巨視的なはく離を促し、はく離感受性が増加する結果になる。こうした層状はく離の場合、き裂伝播の方向に断続的に金属部分があり、伝播が停止するような曲折の多い界面がはく離抵抗を高めることになり、そのため必要最低の粒状 SiO_2 の分布を得ることが効果的な防食効果を生むと考えられる。本実験の諸条件下では Si 0.3% 前後がこれにあたる。

別にハステロイ Xとは異なる Ni 基合金のヘリウム中酸化で 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²³⁾がある。この結果は本実験とほぼ一致している。

被膜の密着性は耐酸化性の上で問題となるばかりでなく、原子炉一次冷却系に用いる材料の場合、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可能性が出てくる。また保護被膜のはく離で防護性が低下し、浸炭などの物質移行現象も進行しやすくなり合金素地の組織変化もある。さらに環境安全上の問題である原子炉で生成されたトリチウムが構造材料を透過して

外に出る問題にもかかわってくる。なぜならば最近の研究では²⁴⁾トリチウム、水素の透過は金属表面の酸化被膜によつて決定的な支配を受けることがわかっている。これらのことから判断すると酸化の問題を単に Cr の消費速度に限定して考えるより、被膜の密着性の確保がもつとも重要な課題と言うこともできよう。

5. 結 言

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 Mn, Si 含有量の関係を調べた結果以下の結論が得られた。

1) Mn の含有量 1.32% までの範囲で、添加量が多いほど耐酸化性が良くなる。Mn を増加すると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内層の Cr_2O_3 も含めて全体の膜厚が薄くなる。結局スピネル酸化物からなる外層の存在が内層の Cr_2O_3 の成長をおさえ、酸化反応を遅らせているものと判断された。

2) Si 含有量 1.02% までの範囲で、添加量が増加するとともに耐酸化性が良くなる。しかし Si 添加量が過大でも過小でもはく離が起こる。とくに Si がある程度以上では SiO_2 層が被膜直下に形成して割れを誘発し被膜のはく離感受性を高める。結局 Si 0.23% から 0.43% の範囲で被膜と合金の界面の形態が改善され、最も好ましい密着性が得られた。

終わりに臨み、X線回折で援助された斉藤保氏、ならびに試料用素材を製作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。

文 献

- 1) 近藤達男: 日本原子力学会誌, 15 (1973), p. 13
- 2) R. A. U. HUDDLE: BNES Conf. Session VII, 40 (1974)

- 3) 新藤雅美, 近藤達男: 鉄と鋼, 62 (1976), p. 1540
- 4) 木内 清, 近藤達男: 学振 123 委員会研究報告, 19 (1978), p. 321
- 5) R. J. PEARCE: BNES Conf. 25 to 26 Sept. 11 (1974), p. 129
- 6) 山本克宗, 伊丹宏治, 野村末雄: 日本原子力学会誌, 17 (1975), p. 37
- 7) J. M. FRANCIS: JISI, 204 (1966), p. 910
- 8) D. CAPLAN, P. E. BEANDIEN, and M. COHEN: Trans. AIME, 233 (1965), p. 766
- 9) D. L. DOUGLASS and J. S. ARMIGO: Oxid. Metals, 2 (1970), p. 207
- 10) T. KONDO, T. KIKUYAMA, and M. SHINDO: Pro. Symposium on Corrosion in Energy Conversion and Generation, Electrochemical Soc., N. Y., Oct. (1974), p. 163
- 11) A. KUMAR and D. L. DOUGLASS: Oxid. Metals, 10 (1976), p. 1
- 12) 武井 厚, 新居和嘉: 日本金属学会誌, 40 (1976), p. 32
- 13) J. E. TRUMAN and K. R. PIRT: Corros. Sci., 16 (1976), p. 103
- 14) J. M. FRANCIS: JISI, 204 (1966), p. 910
- 15) T. HIRANO, M. OKADA, H. YOSHIDA, and R. WATANABE: J. Nucl. Mat., 75 (1978), p. 304
- 16) F. N. MAZANDARANY: GA-A 13482 (1975)
- 17) 新藤雅美, 近藤達男: 日本原子力研究所研究報告書, JAER-M レポート 8770 (1980)
- 18) 例えば, H. PFEIFFER: Z. Metallkde, 51 (1960), p. 322
- 19) W. L. CLARK Jr. and G. W. TITUS: AGN-8289, 1 (1968)
- 20) R. K. WILD: Corros. Sci., 17 (1977), p. 87
- 21) W. G. HGEL and A. V. SEYBOLT: J. Electrochem. Soc., 108 (1961), p. 1148
- 22) 例えば, C. A. BARRET and C. E. LOWELL: Oxid. Metals, 9 (1975), p. 307
- 23) 大村泰三, 佐平健彰, 迫ノ岡晃彦, 米沢 登: 鉄と鋼, 62 (1976), p. 1550
- 24) 岸本直樹, 田辺龍彦, 吉田平太郎, 渡辺 亮治: 鉄と鋼, 66 (1980) S 467