

© 1986 ISIJ

原子力製鉄用 Ni 基耐熱合金の高温水蒸気中での腐食挙動

論 文

阿部富士雄*・荒木 弘*²・吉田平太郎*³・岡田 雅年*

Corrosion Behavior of Nickel Base Heat Resisting Alloys for Nuclear Steelmaking System in High-temperature Steam

Fujio ABE, Hiroshi ARAKI, Heitaro YOSHIDA and Masatoshi OKADA

Synopsis :

The corrosion behavior of nickel base heat resisting alloys is investigated in steam at 800°C and 40 atm, simulating the superheated steam of the nuclear steelmaking system. The alloys tested are five new alloys developed for the nuclear steelmaking system and one commercial alloy, Inconel 617.

A protective surface oxide scale, consisting of Cr₂O₃ mainly and of MnCr₂O₄, forms on all of the alloys except Inconel 617. Internal oxides, consisting of Al and Ti oxides, also form in the alloys containing Al. For Inconel 617, nodular oxides, consisting of NiO in the outer layer and Cr oxide in the inner layer, form in addition to Cr₂O₃ and MnCr₂O₄ after 1 000 h.

1. 緒 言

高温ガス炉の核熱エネルギーをプロセスヒートとして利用する原子力製鉄システムの開発が、我が国においては国家プロジェクトとして推進されてきた¹⁾²⁾。本システムでは、製鉄に用いる還元ガス(H₂-15%CO-5%CO₂)は高温水蒸気とナフサの熱分解による生成ガスとの反応によつて製造される。水蒸気過熱器は、直径 25 mm 厚さ 5 mm の管で、外側からヘリウムガスで加熱され、内側を 850°C、45 atm の水蒸気が流れる。この温度は、火力発電プラントの水蒸気過熱器のそれ(650°C 以下)に比べて非常に高い。従つて、本システムの水蒸気過熱器に用いられる耐熱材料は厳しい腐食を受けることが予想され、優れた耐食性が要求されている。

水蒸気環境下で使用されている耐熱材料の腐食障害が問題になつている一例として、火力発電用ボイラを挙げることができる³⁾。水蒸気中では酸化速度が大きいこともあつて、はく離する酸化スケールの量は少なくない。はく離した酸化物が堆積すると、水蒸气流路が極端に狭くなるか、場合によつては閉塞してしまい、ボイラー過熱器管のオーバーヒートの障害を引き起こす。従つて、水蒸気過熱器の材料としては、腐食速度が小さい上に、生成酸化物がはく離し難いこと、すなわち密着性が良好であることも要求される。

本研究では、原子力製鉄システムの熱交換器用材料として我が国で開発された 5 種類の Ni 基耐熱合金(NSC-1⁴⁾、SZ⁵⁾、KSN⁶⁾、113M⁷⁾、R4286⁸⁾) 及び商用合金 Inconel 617 の計 6 合金について、原子力製鉄システムの水蒸気過熱器の水蒸気中での腐食挙動を調べることを目的とした。腐食試験は、装置の安全性を考慮して、実際の使用条件より 50°C、5 atm 低い 800°C、40 atm の水蒸気中で行つた。腐食量を評価するために、重量増加、Cr 欠乏層深さ、内部酸化深さを測定した。腐食挙動と合金組成との関係が議論される。

2. 実験方法

試験材の化学組成を Table 1 に示す。いずれの合金も出発材は熱処理済みの 100 mm×20 mm×2 mm の板材である。これらの板材から 20 mm×10 mm×2 mm の試験片を水冷カッターで切り出した。試験片には、ニクロム線を用いて試験片ホルダーに吊すため、長手方向の両端に直径 1 mm の小穴をあけた。また、試験片の表面は 1 200 番のエメリ紙で研磨した後、アセトン中で超音波洗浄した。

腐食試験は、Hastelloy X製のオートクレーブを用いて、800°C、40 atm、流量 3 l/h の水蒸気中で行つた。試験時間は 300、1 000 及び 3 000 h である。水蒸気流量は、供給する水の流量(0.42 cc/min)で制御した。供

昭和 56 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 59 年 10 月 29 日受付 (Received Oct. 29, 1984)

* 金属材料技術研究所筑波支所 工博 (Tsukuba Laboratories, National Research Institute for Metals, 1-2-1 Sengen Sakura-mura Niihari-gun Ibaraki pref. 305)

*² 金属材料技術研究所筑波支所 (Tsukuba Laboratories, National Research Institute for Metals)

*³ 金属材料技術研究所 工博 (National Research Institute for Metals)

Table 1. Chemical compositions of the alloys tested (wt%).

	C	Cr	W	Mo	Ni	Al	Ti	Fe	Co	B	Zr	Y	S	Si	Mn	P	Nb
NSC-1	0.06	17.88	14.3	0.52	66.793	0.014	0.31	—	—	0.003	0.02	0.005	0.003	0.06	0.03	0.002	—
SZ	0.04	27.65	5.04	5.02	61.877	—	—	—	—	0.0056	0.017	—	0.009	0.02	0.32	0.001	—
KSN	0.028	15.88	25.83	—	57.79	—	—	—	—	—	0.033	—	0.004	0.005	0.007	0.003	0.42
113 M	0.035	22.64	17.69	—	59.085	—	0.47	—	—	—	0.032	—	0.003	0.04	0.05	0.005	—
R 4286	0.046	18.89	5.8	3.98	55.66	2.13	2.41	0.31	10.65	0.0036	0.054	—	0.004	0.06	Trace	0.002	—
Inconel 617	0.069	20.31	—	8.64	56.713	0.72	0.57	1.02	11.71	—	—	—	0.003	0.19	0.05	0.005	—

給水はあらかじめ精製され、溶存酸素濃度 0.1 ppm, 電気伝導度 $4 \times 10^{-7} (\Omega\text{-cm})^{-1}$ である。試験片ホルダーには、放射状に 8 個の試験片をセットできる。腐食試験方法の詳細については文献 9) を参照されたい。

腐食試験終了後、重量変化, Cr 欠乏層深さ, 内部酸化深さを測定した。また, 生成酸化物の同定は X 線回折, 酸化物の形態観察は走査型電子顕微鏡, 酸化物中の元素分布は X 線マイクロアナライザーにて調べた。

3. 実験結果

3.1 水蒸気酸化による重量増加

Fig. 1 に各合金の重量増加曲線を両対数表示で示す。各合金とも腐食試験前後で炭素濃度に変化は認められず脱炭を示さなかつたので, 重量増加は酸化によつてゐる。合金 SZ と KSN では, 1000 h で重量増加曲線に谷がみられるが, これは Photo. 1 に示すように生成酸化物の一部がはく離したことによる。はく離した部分は金属光沢を呈している。このことは, はく離が腐食試験終了後の冷却中に起こつたことを示唆している。SZ と KSN では 3000 h 試験においてもわずかながらはく離が起きた。他の合金でははく離は認められなかつた。

重量増加曲線の時間依存指数 n ($\Delta W = kt^n$; ΔW は重量増加量, k は速度定数, t は腐食時間) は, R 4286 では $1/2$ すなわち放物線則に近い。NSC-1 と 113 M では $1/3$ に近い。Inconel 617 の場合は, 後述するように 1000 h 以降で腐食挙動が変化するので, 単一の n で表現できない。1000 h 以降では n は $1/2$ より大きい。SZ と KSN の場合は, はく離が起きたので重量増加の測定値から腐食速度の評価は行わなかつた。冷却中の酸化物ははく離に影響されないで腐食量を表すパラメーターとして, Cr 欠乏層深さを測定した結果を後で述べる。

3.2 表面酸化物の同定

Fig. 2 に, 3000 h 腐食した試験片の表面酸化物の X 線回折パターンを示す。NSC-1, SZ, KSN, 113 M では, Cr_2O_3 及び MnCr_2O_4 が生成する。KSN と 113 M にはタングステンによる回折ピークが現れるが, これ

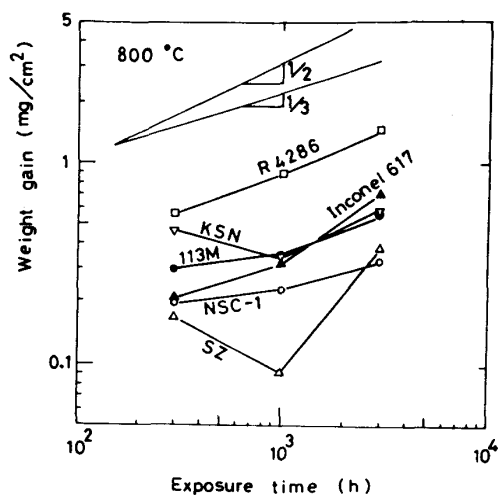


Fig. 1. Weight gain curves of the alloys in steam at 800°C and 40 atm. Reference lines of slopes of $1/2$ and $1/3$ are corresponding to parabolic and cubic rate laws, respectively.



Photo. 1. Specimen appearance of the alloys SZ and KSN corroded in steam at 800°C and 40 atm for 1000 h, showing a spalling of the surface oxides.

は母相中に析出した $\alpha\text{-W}$ (タングステン主体の bcc 相¹⁰⁾¹¹⁾ によるものであり, 腐食生成物ではない。これらの Cr_2O_3 及び MnCr_2O_4 に加えて, R 4286 では

TiO₂, Inconel 617 では NiO も検出された。ただし、NiO の生成は 1000 及び 3000 h 試験において認めら

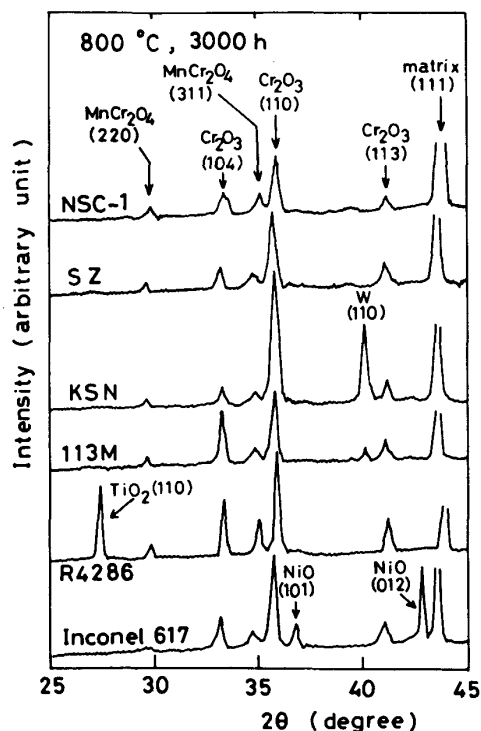


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of the alloys corroded in steam at 800°C and 40 atm for 3000 h. Cu K_α ($\lambda=1.5405 \text{ \AA}$) 30 kV-20mA.

れたが、300 h 試験では認められなかった。このことは、300 から 1000 h にかけて Inconel 617 の腐食挙動が変化することを示唆している。Inconel 617 以外の合金では、Fig. 2 の結果は 300, 1000 h でも同様であった。

3.3 酸化物の形態

Photo. 2 に、3000 h 腐食した試験片の表面酸化物形態を示す。NSC-1, SZ, KSN 及び 113 M の 4 合金を比較すると、生成酸化物が Cr₂O₃ 及び MnCr₂O₄ で同一であるにもかかわらず、酸化物の形態は合金間でかなり異なっている。すなわち、NSC-1 と 113 M では酸化物粒子が粗粒で粒子間には空隙がみられるのに対し、SZ と KSN では微細粒である。

R 4286 では、微細粒酸化物の上に大きさ 10 ないし 20 μm の粒状の酸化物が多数生成している。後述する EPMA 元素分析により、下地の微細な酸化物は Cr₂O₃, MnCr₂O₄ に対応し、粒状酸化物は TiO₂ であることが知られる。

Inconel 617 では、ノジュール状酸化物が多数生成している。下段の高倍率写真には、ノジュール状酸化物と Cr₂O₃, MnCr₂O₄ との境界近傍を示した。ノジュール状酸化物は大きさ 10 μm 程度の粒子から成り、これは周囲の Cr₂O₃, MnCr₂O₄ のそれに比べて非常に大きい。Cr₂O₃, MnCr₂O₄ の形態は、SZ, KSN, R 4286 と同様に微細である。

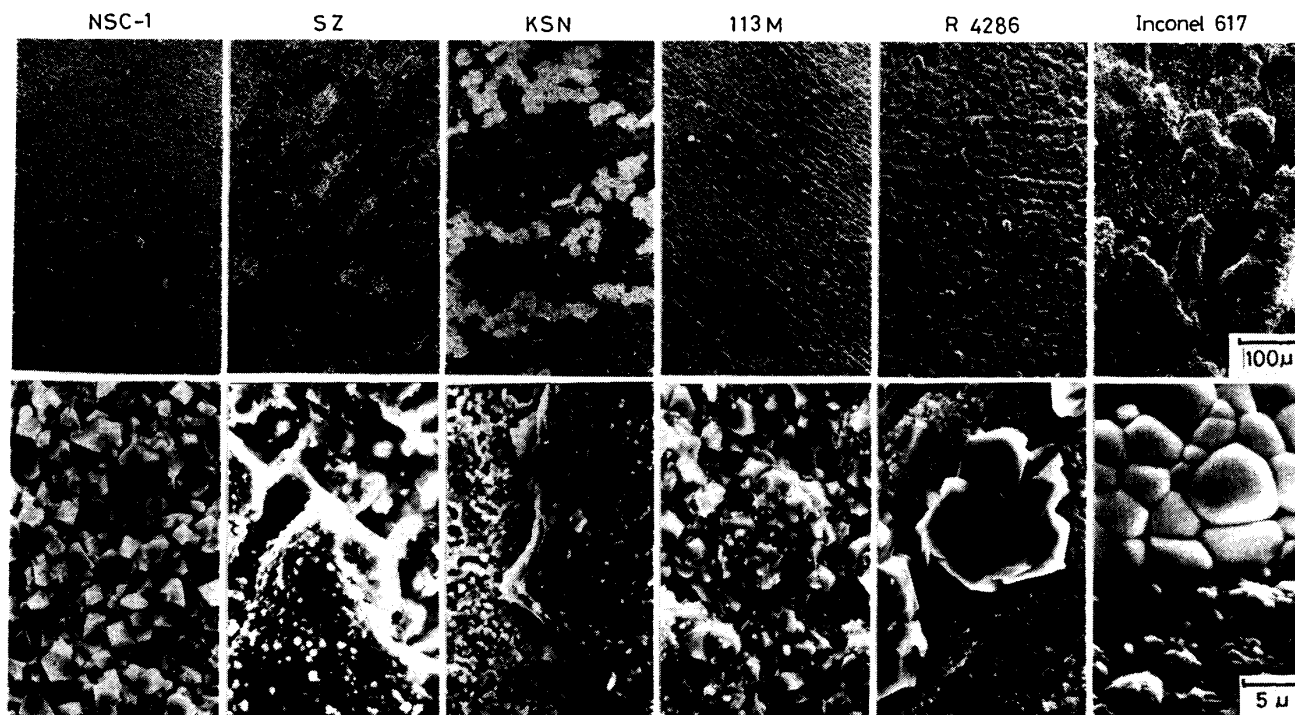


Photo. 2. Scanning electron micrographs of the surface oxides formed on the alloys corroded in steam at 800°C and 40 atm for 3000 h. Micrographs in the lower row are high magnification ones of those in the upper row.

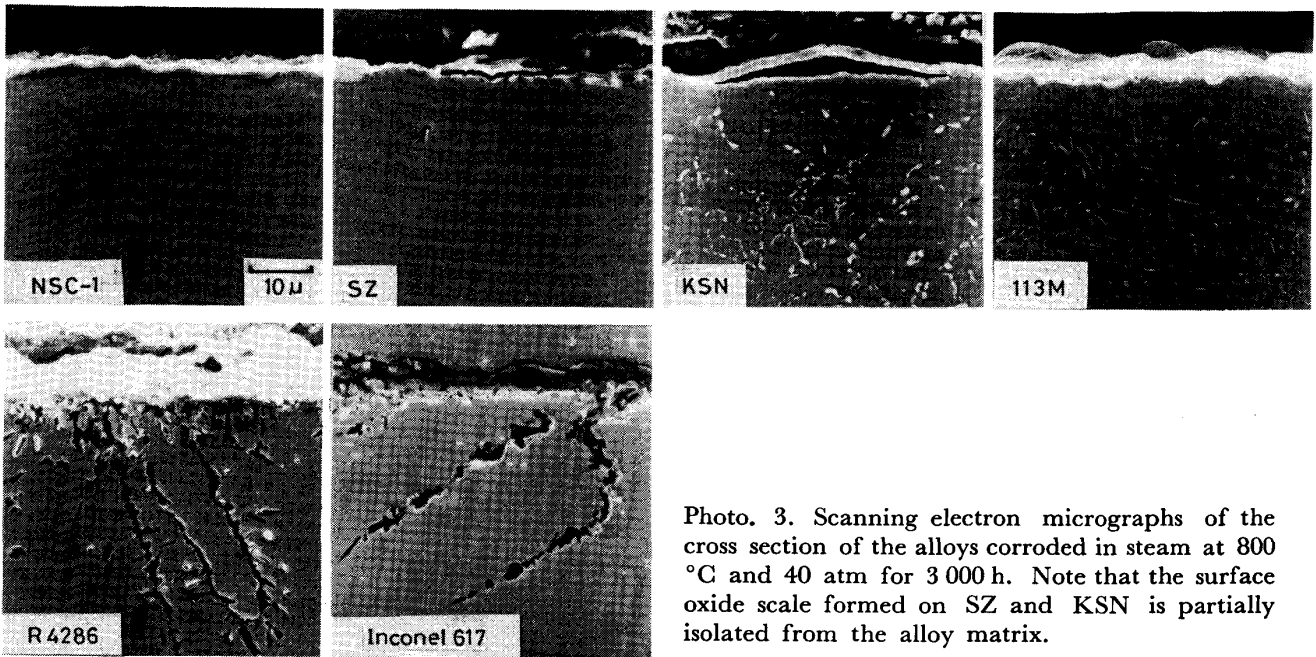


Photo. 3. Scanning electron micrographs of the cross section of the alloys corroded in steam at 800 °C and 40 atm for 3 000 h. Note that the surface oxide scale formed on SZ and KSN is partially isolated from the alloy matrix.



Photo. 4. Scanning electron micrograph of the cross section of nodular oxide formed on Inconel 617 corroded in steam at 800°C and 40 atm for 3 000 h.

Photo. 3 に、3 000 h 腐食した試験片の断面を示す。

SZ と KSN では、表面酸化スケールの一部が母相から遊離している。一方、NSC-1、113 M、R 4286、Inconel 617 では、酸化スケールの母相からの遊離は認められなかった。R 4286 と Inconel 617 には、木の根状の形状をした内部酸化物が表面酸化スケール直下から母相中に生じている。

Photo. 4 に、Inconel 617 に生成したノジュール状酸化物の断面を示す。ノジュール状酸化物は内外 2 層より成り、外層は柱状晶の酸化物である。外層と内層の界面の位置は、腐食前の試験片表面位置とほぼ一致する。ノジュール状酸化物と母相との密着性は良好であった。

3.4 酸化物中の元素分布

Photo. 5 に、各合金の酸化物中の元素分布を EPMA によつて調べた結果を示す。各合金とも、表面酸化スケールの主体は Cr の酸化物であり、Fig. 2 に示したように Cr_2O_3 である。Mn に富む層は Cr_2O_3 層の外側に位置しており、これは Fig. 2 の MnCr_2O_4 である。

NSC-1 や SZ では、 MnCr_2O_4 層が他の合金に比べて厚い。

Ti の分布については、Ti 含有量が 0.5 wt% 程度の NSC-1、113 M、Inconel 617 では、酸化スケール中にもある程度含まれているが、むしろ酸化スケールと母相との界面に濃縮している。Inconel 617 の内部酸化物にも Ti が含まれている。Ti を 2.4 wt% も含有する R 4286 では、Ti は酸化スケール中に含まれるのみならず、酸化スケールの上に粒状の Ti 酸化物が生成し、また内部酸化物にも含まれている。

Al は、R 4286 と Inconel 617 の内部酸化物のみに含まれ、表面酸化スケール中には含まれていない。

なお、Inconel 617 に生成したノジュール状酸化物では、外層の柱状晶酸化物は Co をわずかに含む Ni の酸化物で Fig. 2 の NiO に対応していた。内層は Cr を主体とする酸化物で Co、Mn、Mo、Fe なども含まれていた¹²⁾。

3.5 Cr 欠乏層深さ

Fig. 3 に、各合金の Cr 欠乏層深さ曲線を両対数表示で示す。Cr 欠乏層深さは、表面酸化スケールと合金母相の界面から Cr 濃度が合金本来の値（酸化によつて影響を受けていない母相の値）に戻る点までの距離という定義¹³⁾に従つて測定した。ここでは、EPMA を用いて CrK_α 特性 X 線強度の線分析を 6 カ所について行い上述した距離を求め、その平均値を Cr 欠乏層深さとした。

Cr 欠乏層深さ曲線の時間依存指数 n は、R 4286、

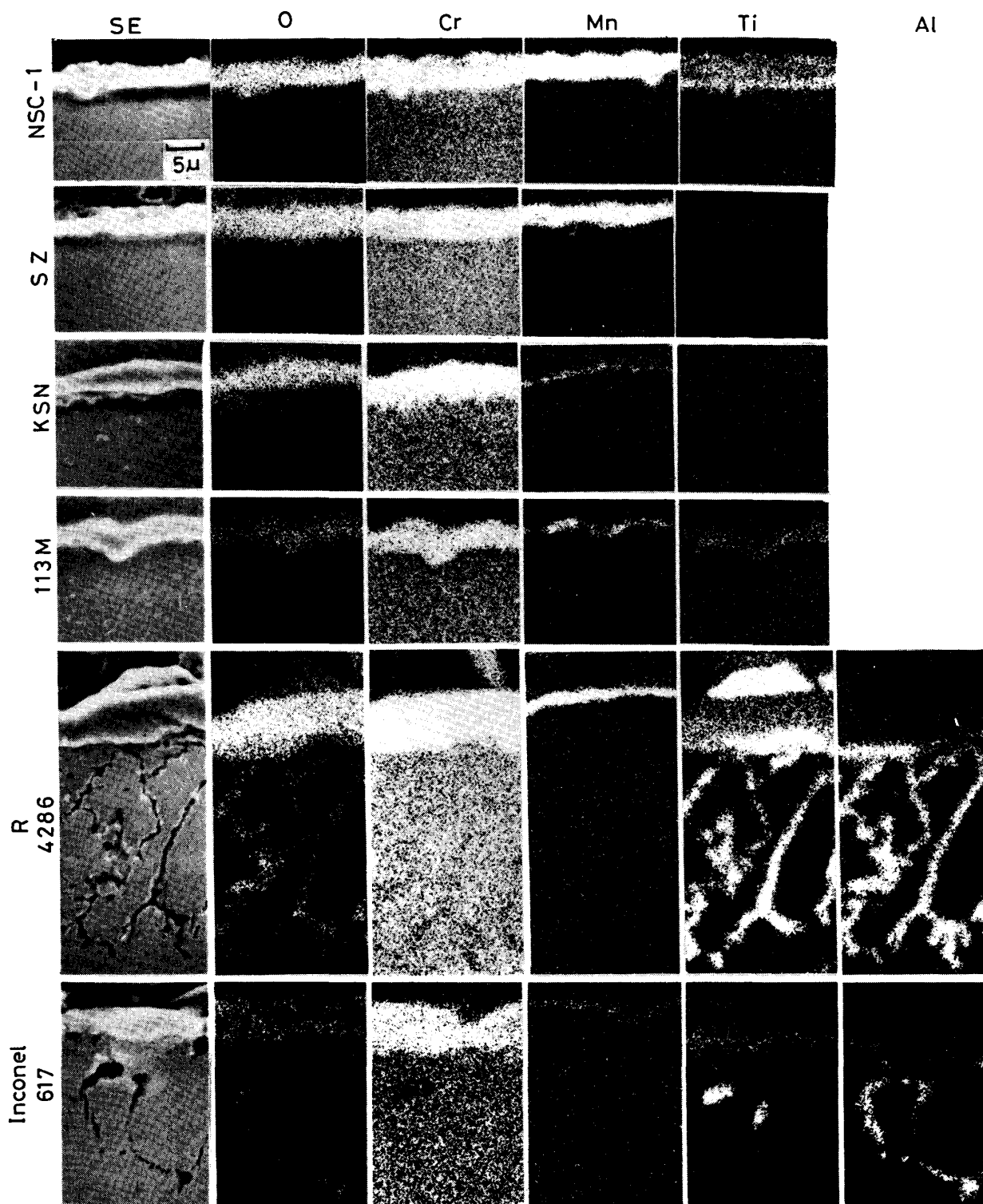


Photo. 5. Characteristic X-ray images of the cross section of the alloys corroded in steam at 800°C and 40 atm for 3 000 h. Left-hand sides are secondary electron micrographs.

KSN, Inconel 617 の 3 合金では 1/2 すなわち放物線則に近く、113 M, SZ, NSC-1 の 3 合金では 1/2 よりも小さく、むしろ 1/3 に近い。

3.6 内部酸化

Photo. 3 及び 5 に示したように、R 4286 と Inconel

617 の 2 合金には木の根状の内部酸化物が多数生成した。Fig. 4 に、合金表面から内部酸化物の先端までの距離の最大値を時間の平方根に対して示す。直線関係が成り立つことは、内部酸化の進行が放物線則に従うことを示している。放物線速度定数は、R 4286 では 1.23,

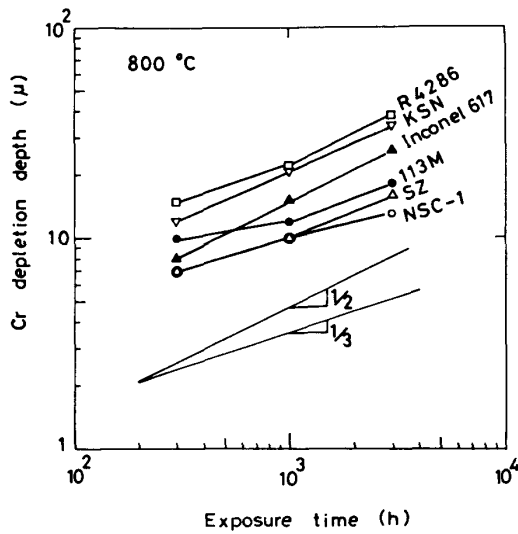


Fig. 3. Depth of Cr depleted zone beneath the Cr_2O_3 scale of the alloys in steam at 800°C and 40 atm as a function of exposure time.

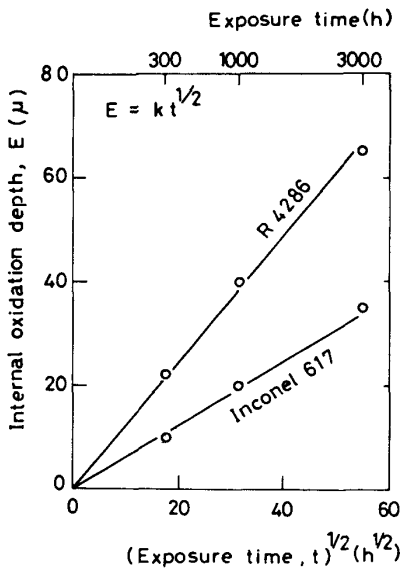


Fig. 4. Parabolic plot of internal oxidation depth of the alloys in steam at 800°C and 40 atm.

Inconel 617 では $0.62 (\mu\text{m}/\text{h}^{1/2})$ と求まる。

内部酸化物は、Photo. 5 に示したように、Al と Ti の酸化物である。ただし、内部酸化物の先端近傍は Ti よりもむしろ Al の酸化物であった。また、Al を 0.007 wt% と極わずかししか含有しない NSC-1 及び Al を含有しない 113 M の 2 合金の場合、Ti を Inconel 617 と同程度含有するにもかかわらず、内部酸化物の生成は認められなかつた。このことは、Al が内部酸化物生成のための必要条件になつてゐることを示唆している。

Fig. 5 に、R 4286 と Inconel 617 について、内部酸化の放物線速度定数と合金中の Al 含有量の関係を示

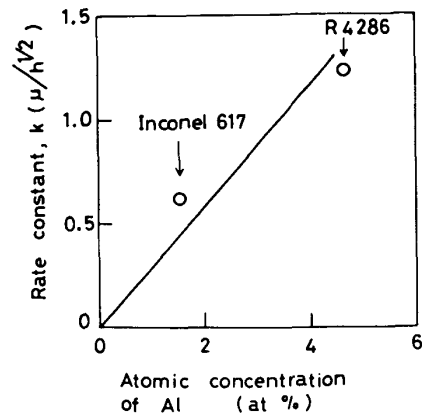


Fig. 5. Parabolic rate constant for internal oxidation versus atomic concentration of Al in the bulk of the alloys.

す。ただし、ここでは Al 含有量として Table 1 の重量濃度を原子濃度に換算した値、すなわち R 4286 では 4.64 at%、Inconel 617 では 1.45 at% なる値を用いた。放物線速度定数と Al 含有量の間には直線関係が成り立つ。

4. 考 察

4.1 Cr, Mn の酸化挙動

本実験で用いた 800°C 、40 atm の水蒸気中の酸素分圧 P_{O_2} は、水蒸気分子 H_2O の解離によって生じる酸素及び供給した水に含まれる溶存酸素 (0.1 ppm) の両者から成る。前者の P_{O_2} は解離が平衡に達していれば 1×10^{-5} atm、一方後者は 1×10^{-7} atm となる。不活性な合金元素 Ni でも NiO 生成のための臨界の P_{O_2} は 800°C では 3×10^{-14} atm¹⁴⁾ なので、本試験条件では Ni をはじめ各合金元素とも安定な酸化物を生成し得る。

上述のように本試験の水蒸気が強酸化性であるにもかかわらず、Inconel 617 を除く開発合金では Cr, Mn, Ti, Al などの活性元素の選択酸化が起こつた。表面酸化スケールは、少量の Ti を含む Cr_2O_3 及び MnCr_2O_4 から成り、主体は Cr_2O_3 であつた。 Cr_2O_3 主体の酸化スケールの生成に伴う Cr 欠乏層深さの時間依存性は、R 4286, KSN, Inconel 617 のように放物線則に従う合金と、113 M, SZ, NSC-1 のように $1/3$ 乗則に従う合金との二つのグループに分かれた。

Cr 欠乏層深さの時間依存性の違いは、 MnCr_2O_4 層の厚さに依存していると考えられる。すなわち、 Cr_2O_3 層のみが生じる場合は、 Cr_2O_3 層の成長は層中の Cr イオンの外向拡散に律速されることから放物線則に従うことが知られており、Cr 欠乏層深さも放物線則に従う。 MnCr_2O_4 層が Cr_2O_3 層の外側に生じる場合は、Cr 欠

乏層深さは二つの層の成長に対応する。この2層の成長においては、2層間の界面における界面反応や Cr と Mn イオン間の相互作用などの過程も関与している可能性がある。このため、詳細は明らかでないが、 $MnCr_2O_4$ 層が厚いと2層の成長が Cr イオンの拡散以外の過程に律速されるようになり、Cr 欠乏層深さが放物線則からずれ $1/3$ 乗則に移るものと考えられる。 $1/3$ 乗則に近い SZ や NSC-1 では $MnCr_2O_4$ 層は他の合金に比べて厚い。一方、放物線則に近い KSN や Inconel 617 では $MnCr_2O_4$ 層は非常に薄い。Table 1 の合金組成と比較すると、0.1% 程度の Mn の添加によつて $MnCr_2O_4$ による Cr 欠乏層進展の抑制効果が現れている。なお、 $MnCr_2O_4$ 層による Cr_2O_3 層成長の抑制は、不純ヘリウム中で腐食した Hastelloy X について報告されている¹³⁾。

Inconel 617 では、他の合金と異なり 1000 h 以降で NiO を含むノジュール状酸化物が生成した。ノジュール状酸化物の生成は次のように考えられる。Cr 主体の表面酸化スケールの成長に伴つて、その直下の母相中の Cr 濃度は低下していく。酸化スケール中に割れが生じた場合、水蒸気に直接さらされる母相の Cr 濃度が低すぎると Cr_2O_3 の外部酸化スケールが再生されず、母相中に Cr の内部酸化物が生じる。この場合、合金が Cr_2O_3 スケールによつて水蒸気から保護されていないため、Ni のような不活性元素でも内部酸化物の間の母相中を拡散して表面に NiO を形成できる。NiO の分解酸素圧 (800°C で $3 \times 10^{-14} \text{ atm}$ ¹⁴⁾) の下で Cr は Cr_2O_3 を形成できるので、ノジュール状酸化物は Photo. 4 に示したような内外2層の酸化物として成長することになる。Inconel 617 以外の合金にノジュール状酸化物が生じないのは、酸化スケールに割れが生じないか、あるいは割れが生じてスケールがただちに再生されるためと考えられるが、詳細は明らかでない。ノジュール状酸化物の生成は、Inconel 600 においても観察されている⁹⁾。

4.2 Al, Ti の酸化挙動

Al や Ti は Cr よりも活性なため Cr_2O_3 スケールの下の母相中でも酸化物を形成できるが、Photo. 5 に示したように、Al と Ti では酸化物の分布に大きな違いが認められた。すなわち、Al の場合、含有量が 2.13 wt% (4.64 at%) の R 4286 でも母相中に内部酸化物を形成するのみであつた。一方、Ti については含有量が 0.5 wt% 程度の NSC-1, 113 M 及び Inconel 617 の場合は内部酸化物を形成し、また Cr_2O_3 スケール中にも含まれているが、含有量が 2.41 wt% (2.96 at%) の R 4286 では Cr_2O_3 スケールの外側にも粒状の TiO_2 が

生じた。Ti の酸化物が Cr_2O_3 スケールの内側、外側に広範囲に分布するのは、Ti が Cr よりも活性であることの他に、以下に述べるように、Ti イオンの拡散速度が大きいことにも関係していると考えられる。

高温領域で測定された拡散係数¹⁵⁾¹⁶⁾をアレニウスの温度依存性に従つて 800°C に外挿すると、 Al_2O_3 中の Al イオンの拡散係数は $1.7 \times 10^{-22} \text{ cm}^2/\text{s}$ 、 TiO_2 中の Ti イオンは $1.2 \times 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s}$ となる。これらの値を用いて 800°C における平均拡散距離 \sqrt{Dt} (D は拡散係数、 t は時間) を求めると、Al イオンの場合は 1000 h でも $10^{-2} \mu\text{m}$ しかないのに対し、Ti イオンは 1 h で $1 \mu\text{m}$ にもなる。従つて、Al は酸化物を形成するとその中で事実上不動とみなせるのに対し、Ti は大きな拡散速度を有する。Ti イオンが Cr_2O_3 や $MnCr_2O_4$ 中でも TiO_2 中と同程度の拡散速度を有していれば、厚さ $10 \mu\text{m}$ 程度の Cr_2O_3 - $MnCr_2O_4$ 層を試験時間内に容易に移動でき、その外側に TiO_2 粒子を形成できることが予想される。R 4286 のように、何種類もの酸化物が生じる場合の酸化物分布の解明は今後の課題であると思われる。

4.3 酸化スケールのはく離

SZ と KSN の2合金では、表面酸化スケールの一部が腐食試験終了後の冷却中にはく離した。Photo. 3 に示したように、SZ と KSN では表面酸化スケールの一部が合金母相から遊離した部分が認められた。このことは酸化スケールの密着性が低いことを示唆しており、遊離がさらに進行するとはく離に至ると考えられる。

SZ と KSN 以外の4合金では、はく離は認められなかつた。このうち R 4286 と Inconel 617 では、木の根状の内部酸化物によつて表面酸化スケールが楔どめされているため、はく離が起きなかつたと考えられる。希土類元素添加による楔どめ効果の例はよく知られている¹⁷⁾。

酸化スケールの密着性に関しては、上述した木の根状の内部酸化物による楔どめ効果のほかに、Ti の効果も重要であると考えられる。SZ と KSN 以外の合金は少量ながら Ti を含有しており、Photo. 5 に示したように、表面酸化スケールと合金母相の界面に Ti の濃縮部が認められる。以下に述べるように、界面の Ti 酸化物を介して表面酸化スケールの密着性が高められていると考えられる。すなわち、 Cr_2O_3 のように金属イオンが拡散してスケールが外向に成長する場合は合金中に空孔が残る。これらはスケール/合金界面に凝集してポイドを作り、スケールと合金の接合面積が低下してスケールの密着性が低下する¹⁸⁾。ところで、Ti が合金中に酸化物

を形成する際は、酸素の内向拡散によるため空孔は導入されない。この場合、酸素の侵入による酸化物生成は体積膨張を伴うので、酸化物はポイドや結晶粒界に生じやすい。Ti 酸化物がスケール/合金界面のポイドを埋めつくすと、接合面積は増しスケールの密着性も増大することになる。

上述のように、はく離が起きた SZ と KSN では、Cr よりも活性な元素である Al や Ti を含有していないのが特徴的である。Al や Ti でなくても Cr よりも活性な元素であれば、 Cr_2O_3 スケールの下に内部酸化物を形成でき、スケールの密着性が高められると考えられる。ただし、内部酸化物の形状が針状で鋭いと、表面クラックの発生、伝播を助長するので¹⁹⁾、活性元素の添加量には注意を要する。

5. 結 論

我が国で開発された 5 種類の原子力製鉄用 Ni 基耐熱合金及び Inconel 617 について、 800°C 、40 atm の水蒸気中で腐食挙動を調べ、以下の結論を得た。

(1) 開発合金 5 種では、選択酸化により Cr_2O_3 と MnCr_2O_4 の表面酸化スケールが生じた。主体は Cr_2O_3 であつた。R 4286 と Inconel 617 には Al, Ti の内部酸化物が、また R 4286 には粒状の TiO_2 がスケールの上に生じた。Inconel 617 には、1000 h 以降で NiO を含むジュール状酸化物が生じた。

(2) Cr 欠乏層深さの時間依存指数は、 $1/2$ すなわち放物線則に近い合金と $1/3$ に近い合金の二つのグループに分かれた。 Cr_2O_3 層の外側に生じる MnCr_2O_4 層が薄い合金は放物線則に、厚い合金は $1/3$ 乗則に従う。

(3) 内部酸化物は Al を含有する合金のみに生じた。内部酸化は放物線則に従い、その速度定数は合金の Al 含有量と直線関係にある。

(4) SZ と KSN では、表面酸化スケールの一部が腐食試験終了後の冷却中にはく離した。他の合金は Al や Ti など Cr よりも活性な元素を含有しており、これらが木の根状内部酸化物を生成してスケールを楔どめしたり、また Ti 酸化物がスケールと合金の界面に生じてスケールの密着性を高めていると考えた。

試験片を提供された新日本製鉄(株)、住友金属工業(株)、(株)神戸製鋼所、日立金属(株)、石川島播磨重工業(株)に感謝します。また、本研究の遂行に当たり、原子力製鉄技術研究組合、直接製鉄耐熱合金ワーキンググループなどの各種委員会の御助言をいただいた。関係各位に深甚の謝意を表します。有益な討論をいただいた当研究所平野敏幸博士及び野田哲二博士に感謝します。

文 献

- 1) K. SHIMOKAWA: Trans. ISIJ, 19 (1979), p. 291
- 2) R. TANAKA and T. KONDO: Nucl. Technol., 66 (1984), p. 75
- 3) 諸石大司: 防食技術, 25 (1976), p. 97
- 4) 細井祐三, 榊原瑞夫, 篠田 暉, 土田 豊, 関野昌蔵, 青木司郎, 増井 昇: 鉄と鋼, 65 (1979), p. 1004
- 5) 行俊照夫, 榎木義淳, 吉川州彦: 鉄と鋼, 65 (1979), p. 994
- 6) 太田定雄, 青田健一, 元田高司: 鉄と鋼, 65 (1979), p. 1031
- 7) 渡辺力蔵, 千葉芳孝: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 118
- 8) 渡辺力蔵, 九重常男: 鉄と鋼, 61 (1975), p. 2274
- 9) F. ABE, H. ARAKI, H. YOSHIDA, M. OKADA and R. WATANABE: Corros. Sci., 21 (1981), p. 819
- 10) 菊池 実, 田中良平, 梶原正憲, 角屋好邦, 武田修一: 学振 123 委研究報告, 22 (1981), p. 31
- 11) F. ABE and T. TANABE: Proc. Japan-U. S. Seminar on Superalloys, ed by R. TANAKA, M. KIKUCHI and O. MIYAGAWA, Susono, Japan (1984), p. 57 [The Japan Institute of Metals]
- 12) F. ABE and H. YOSHIDA: Z. Metallkd., 76 (1985), p. 219
- 13) 新藤雅美, 近藤達男: 鉄と鋼, 68 (1982), p. 1628
- 14) O. KUBASCHEWSKI, E. L. EVANCE and C. B. ALCOCK: Metallurgical Thermochemistry (4th. Edn.) (1967) [Pergamon Press]
- 15) A. E. PALADINO and W. D. KINGERY: J. Chem. Phys., 37 (1962), p. 957
- 16) D. L. VENKATSU and L. E. POTTEAT: Mat. Sci. Eng., 5 (1969/70), p. 258
- 17) 斉藤安俊: 鉄と鋼, 65 (1979), p. 747
- 18) 新居和嘉: 防食技術, 26 (1977), p. 389
- 19) 太田定雄: 材料, 23 (1974), p. 174