772. 耐熱合金シート材のヘリウム中腐食特性

川上 春雄*

(1983年 9月16日 受理)

Corrosion Properties of Heat Resistant Alloys Sheets in Helium Environment

By Haruo KAWAKAMI

Corrosion behavior of heat resistant alloys sheets, which would be used for gas seal elements of an experimental VHTR in Japan, was investigated in a helium environment. Materials were Hastelloy X, Incoloy 800 and Incoloy MA 956. The test temperature range was 700~1,000°C, and the duration time was 1,000 h.

Weight change of specimens of Hastelloy X and Incoloy 800 was approximately proportional to (time)^{1/2}, whereas that of Incoloy MA 956 was proportional to (time)^{1/3}.

For protection of the alloys, two surface treatments, namely Al₂O₃ coating with CVD method, and preoxidation in air, were tried. At the Al₂O₃ coated specimens, oxidation and carburization were almost completely suppressed at a temperature range below 900°C, whereas some features of deterioration of protective film were observed at 1,000°C.

Preoxidation in air reduced carburization to some extent, but little advantageous effect on oxidation was observed. Especially, oxide film of Incoloy 800 formed in air was not protective in helium environment.

KEYWORDS: VHTR type reactors, Hastelloy X, Incoloy 800, Incoloy MA 956, sheet materials, oxidation, carburization, decarburization, seal element, coating, preoxidation, aluminium oxides, very high temperature, corrosion

I. 序 論

現在、日本原子力研究所で計画されている高温ガス実験炉の炉内構造はほとんど黒鉛ブロックで構成されている。冷却材である He ガスは黒鉛ブロック内に設けられた冷却材流路を通して炉外へ熱を取り出すべく設計されるが、黒鉛ブロック間の隙間を通しての He ガスの漏れ(クロスフロー)は一般に炉内の熱流動特性を低下させる。これを抑制する手段として固定反射体においては、金属シートのガスシール要素の使用が考えられている。

この金属シートはシール性能上の要求から 0.4 mm 程度であることが要求され、He 中の不純物との反応や黒鉛との接触反応に対する健全性を検討する必要がある。

高温ガス実験炉内近似雰囲気における耐熱合金の腐食挙動については、すでに多くの研究報告がなされている⁽¹⁾⁽²⁾。また、この耐食性を改善するため、Lai はパック法による Al 被覆を⁽³⁾、村瀬らはプラズマ溶射による Mo 被覆を試みて⁽⁴⁾それぞれ成果を収めている。しかし、これらの表面処理は一般に被膜の厚さが 100 μm 以上となるため、ガスシール要素へ適用した場合には基板の変形への追従性が悪いことが考えられる。

著者らは以前に耐熱合金と黒鉛の接触反応を検討し、耐熱合金表面に Al₂O₃ を化学蒸着 (CVD) 被覆することにより反応が抑制されることを見出した⁽⁵⁾。この CVD による Al₂O₃ 膜は緻密であり、膜厚が薄くても十分な耐食性と基板の変形に対する追従性を有する

* ㈱富士電機総合研究所 (Fuji Elec. Corporate Res. & Develop., Ltd.)

と考えられる。本報では、各種の耐熱合金の He 中腐食特性を検討し、また、特に耐熱合金に Al_2O_3 CVD 被覆と空气中予備酸化処理を施した場合の防食効果を検討した結果を報告する。

II. 実験方法

原子炉内において Ni を多く含む合金は中性子照射により脆化することが知られている⁶⁾。シール要素の適用される高温ガス実験炉の固定反射体の中性子照射量は約 $2 \times 10^{17} \text{n/cm}^2 (> 1 \text{ MeV})$ と比較的少なく、脆化はほとんど起きないと考えられるが、材料の選定に際してはなるべく Ni 含有量の少ない合金を選ぶことが望ましいと考えられる。このため今回の試験では、2つの Fe 基合金(インコロイ 800, インコロイ MA 956)と、Ni 基合金の中でも比較的 Ni 含有量の少ないハステロイ X を試験対象とした。このうちインコロイ MA 956 は Y_2O_3 を 0.5% 含む分散強化型の合金である。材料はすべてシート材で、厚さはハステロイ X が 0.5mm, インコロイ 800 が 0.8mm, インコロイ MA 956 が 0.64mm であった。これらは入手可能な範囲で 0.4mm に

近い材料を選んだものである。これらの材料の化学成分と熱処理条件を Table 1 に示す。

腐食試験に用いた He ループの概要を Fig. 1 に示す。He ガスは Ti スポンジと液体チッ素冷却された活性炭により純化された後、所定の不純物を添加されて実験用電気炉へ導入される。電気炉の炉心管は Al_2O_3 製であった。試験片はそれぞれの材料を $5 \times 30 \text{ mm}$ の短冊状に切断したもので、これを Al_2O_3 管の試料ホルダに 1 個ずつ入れて試料間の干渉を防いだ。He ガス圧力は 0.15 MPa, ガス流量は試料面積あたり約 $200 \text{ cc/min} \cdot \text{cm}^2$ であった。He 中の不純物は高温ガス実験炉内の近似雰囲気で、いわゆる原研 He B ガスの組成を目標として制御したが、実験用電気炉の出口と入口で組成の変化はほとんど認められなかった。実験用電気炉出口での不純物濃度分析値を Table 2 に示す。試験温度は 700, 800, 900, 1,000°C で、それぞれ 1,000 h の試験を行なった。シール要素の通常使用温度は約 700°C であるが、以下に述べる防食被膜の加速試験として、より高温での試験を行なったものである。

試験片の防食手段として、空气中での予備酸化と

Table 1 Chemical composition of tested materials

(%)

Materials	C	Mn	Si	P	S	Cr	Mo	Co	W	Fe	Ni	Al	Ti	Cu	V	Y_2O_3
Hastelloy X (ST)	0.083	0.55	0.32	0.002	0.002	20.7	8.92	1.73	0.065	17.2	47.5	0.18	<0.01	0.05	0.05	—
Incoloy 800 (980°C×15 min,WQ)	0.04	0.82	1.19	—	—	21.4	<0.1	0.01	<0.01	Bal	32.6	0.63	0.48	<0.01	—	—
Incoloy MA 956 (1,300°C×30 min,AC)	0.022	0.13	0.14	0.049	0.003	21.5	<0.01	0.10	<0.01	Bal	0.36	4.89	0.46	<0.01	0.06	0.5

Fig. 1 Schematic of He test loop

Table 2 Impurity concentration in He atmosphere

Impurity	H ₂	CO	CH ₄	CO ₂	H ₂ O	O ₂
Content (Pa)	21.2±2.5	11.1±1.5	0.49±0.09	0.24±0.07	<0.1	<0.01

Photo. 1 Al₂O₃ CVD film coated on Hastelloy X

CVD 法による Al₂O₃ 被覆を試みた。空気中予備酸化は900°Cで24h行なった。これによりハステロイ X とインコロイ 800 では Cr₂O₃ と MnCr₂O₄ が、インコロイ MA956 では Al₂O₃ が表面に生成した。各材質の重量増加はそれぞれ約 0.17, 0.47, 0.12 mg/cm² であった。CVD による Al₂O₃ 膜の厚さは約 3 μm であった。

Photo. 1 には、ハステロイ X 表面に施した Al₂O₃ 膜を示す。Al₂O₃ の粒径は数 μm 程度であり、膜質は緻密であった。なお、空気中予備酸化については 900, 1,000 °C でのみ試験を行なった。

Ⅲ. 実験結果

1. 試験片の重量変化

Fig. 2(a)~(c) と 3(a)~(c) に各試験片の重量変化を示す。

ハステロイ X とインコロイ 800 の表面処理なしの重量変化は、Fig. 3(a), (b) でわかるように、ほぼ(時間)^{1/2} に比例していたが、低温側では依存性は小さくなる傾向があった。また 1,000°C においては、長時間側で酸化膜剥離によると思われる重量減少が認められた。一方、Al₂O₃ 被覆した試料では重量変化は小さく抑えられており、特に 900°C 以下では測定精度以内の変化しか認められなかった。しかし、1,000°C においては若干の重量変化が認められ、インコロイ 800 試験片では

目視でも緑色の酸化物が認められた。

インコロイ MA956 の表面処理なしの試験片の重量変化は、Fig. 3(c) に示すように見掛け上(時間)^{1/2~1/4} に比例している。空気中予備酸化した試験片の重量変化速度は表面処理なしの場合より若干小さい。Al₂O₃ 被覆した試験片の重量変化は最も小さいが、1,000°C では重量増加が認められた。

Fig. 4 には、各合金の表面処理なしの試験片の重量増加の温度依存性を示す。酸化膜剥離のある 1,000°C を除いてよくアレニウスプロットに乗っており、見掛け上の活性化エネルギーは 14~20 kcal/mol の範囲にあった。

2. 表面生成物の同定

Photo. 2 には、表面処理なしのハステロイ X の 1,000 °C 試験後の断面 EPMA 観察結果を示す。表面から約 60 μm に Al の内部酸化物が認められる。また、表面酸化膜中の外側に Mn と Cr、内側に Cr が認められる。X 線回折では Cr₂O₃ と MnCr₂O₄ が検出されており、これらから表面酸化膜は、新藤ら^ω が報告しているように外層が MnCr₂O₄、内層が Cr₂O₃ で構成されていると考えられる。Photo. 3 には SEM による表面観察結果を示すが、1,000°C での酸化物はウィスカ状であった。Al₂O₃ 被覆したハステロイ X 試験片の表面 X 線回折では Al₂O₃ だけが検出されたが、Photo. 3(b) に示すよう

(a) Hastelloy X

(b) Incoloy 800

(c) Incoloy MA 956

Fig. 2(a)~(c) Weight changes of tested specimens

に 1,000°C では局部的にウィスカー状酸化物が認められた。900°C 以下ではこのような酸化物は認められなかった。

Photo. 4 にはインコイ 800 の断面金相写真を示す。

表面処理なしの試験片では内部酸化が顕著である。内部酸化深さの温度依存性を Fig. 5 に示す。見掛け上の活性化エネルギーは 28.5 kcal/mol であった。Al₂O₃ 被覆した試料では内部酸化は少なく、900°C 以下では全く認められなかった。空气中予備酸化した試験片の酸化膜厚さは表面処理なしの試験片よりも明らかに厚く、両者の膜厚があまり変わらない Hastelloy X と対照的である。これは重量変化の傾向とも一致している。表面酸化物は Hastelloy X と同様、Cr₂O₃ と MnCr₂O₄ の 2 層構造であることが確認された。Al₂O₃ 被覆した試験片では、前述のように、1,000°C 試験後では目視でも緑色の酸化物が認められたが、Photo. 3 (c) の SEM 観察では散在する点からウィスカー状の酸化物が成長しているように見られる。Photo. 5 の断面観察では、局部的に Al₂O₃ 膜にクラックが生じており、その下に Al の内部酸化が進行している。

インコイ MA 956 では、Photo. 6 に示すように表面に均一な Al₂O₃ 膜が形成されていたが、CVD 被覆した試験片では、Photo. 7 に示すように Al₂O₃ 膜が 2 層に分れていた。これらは CVD による Al₂O₃ 膜と母材の酸化による Al₂O₃ 膜と思われる。表面に Al₂O₃ を生成する合金の酸化過程においては、Al₂O₃ 膜中の酸素の拡散が金属元素の拡散よりも速い場合が多いとされている⁽⁶⁾。

Fig. 3(a)~(c) Time dependence of weight changes of not-treated specimens

Photo. 2 Cross-sectional microstructure of not-treated specimen of Hastelloy X tested at 1,000°C for 1,000 h observed with EPMA

Photo. 3 SEM observation of specimen surfaces; (a) Not-treated specimen of Hastelloy X tested at 1,000°C, (b) Al_2O_3 coated specimen of Hastelloy X tested at 1,000°C, (c) Al_2O_3 coated specimen of Incoloy 800 tested at 1,000°C

Fig. 4 Temperature dependence of weight change of not-treated specimens tested for 1,000 h

Fig. 5 Temperature dependence of depth of internal oxide of Incoloy 800 tested for 1,000 h

(a) Not-treated specimen tested at 1,000°C
 (b) Preoxidized specimen tested at 1,000°C
 (c) Al₂O₃ coated specimen tested at 1,000°C
 (d) Al₂O₃ coated specimen tested at 900°C

Photo. 4 Cross-sectional microstructures of Incoloy 800 specimens

Photo. 5 Cross-sectional microstructure of Al₂O₃ coated specimen of Incoloy 800 tested at 1,000°C

仮に、CVDにより被覆した Al₂O₃ 膜でもこれが適用されるとすれば、母材の酸化により成長したのは内側の Al₂O₃ ということになるが確認はできなかった。

3. 脱クロム

表面処理なしの Hastelloy X の脱 Cr 層深さの温度依

存性を **Fig. 6** に示す。ただし、1,000°C 試験片においては EPMA による線分析でも断面深さ方向の Cr の分布は平坦であり、脱 Cr 層を測定できなかった。これらの試験片の Cr 含有量を蛍光 X 線で定量した結果を **Table 3** に示す。表面処理なしと空气中予備酸化した

Photo. 6 Cross-sectional microstructure of not-treated specimen of Incoloy MA 956 tested at 1,000°C

Photo. 7 Cross-sectional microstructure of Al_2O_3 coated specimen of Incoloy MA 956 tested at 1,000°C

Table 3 Cr content of Hastelloy X specimens tested at 1,000°C for 1,000 h

Specimen	Cr content (%)
As-received	20.7
Tested at 1,000°C	
not treated	19.3
preoxidized in air	18.8
Al_2O_3 coated	21.5

試験片とでは Cr 含有量の低下が認められ、平坦な Cr 分布と合わせて脱 Cr は全厚みに及んでいると思われる。900°C以下での活性化エネルギーは16.8kcal/molであった。これはFig. 4に示した重量増加の活性化エネルギー 16.5kcal/mol と良く一致している。ただし、重量増加は浸炭によるものも含まれているので、この

Fig. 6 Temperature dependence of depth of Cr depleted zone of Hastelloy X tested for 1,000 h

一致は偶然のものかもしれない。

脱 Cr 層深さの温度依存性については、新藤ら¹⁰⁾が 850~1,050°Cの範囲で(脱 Cr 層深さ)²の活性化エネルギーとして 56 kcal/mol を求め、これが Cr イオンの Cr_2O_3 中の拡散係数の活性化エネルギー 61 kcal/mol と良く一致したと報告している。本実験は上記の実験とは温度範囲が異なり、また低温でのデータのバラツキも大きい¹¹⁾が、(脱 Cr 層深さ)²の活性化エネルギーは $16.8 \times 2 = 33.6$ kcal/mol となり、上記の値と一致しな

い。この原因は不明であるが、Fig. 3(a)でもわかるように、700, 800°Cでの重量増加の時間依存性が、900°Cで見られる脱炭率よりも低下していることに関連していると考えられる。

これに対し、 Al_2O_3 被覆した試験片では1,000°Cで約10 μm の脱炭層は認められたものの、Cr量は低下しておらず良好な耐食性が確認された。

4. 脱炭

Fig. 7には各試験片のC分析結果を示す。脱炭は一般にCの拡散律速であり、試験片表面から深さ方向のC含有量の分布は均一ではないと推察されるが、Fig. 7の分析値は試験片全体の平均値を示したものである。

Fig. 7 Carbon content of specimens tested for 1,000 h

ハステロイ X とインコロイ 800 では1,000°Cで脱炭、900°C以下では浸炭が認められた。表面処理をした場合にはこれらの脱炭、浸炭は良く抑制されており、特にCVD Al_2O_3 被覆は優れた保護効果を示している。

インコロイ MA 956 では900, 1,000°Cで浸炭が認められたが、800°C以下では脱炭、浸炭は起きなかった。低温側で脱炭、浸炭が起きなかったのは、酸化により生成した Al_2O_3 膜の保護効果によると考えられる。

IV. 考 察

1. 試験片の重量変化

試験片の重量変化は腐食の時間的経過を知る上で重要なデータであるが、酸化膜の剝離や金属元素の蒸発等の要因に影響されることも考慮しなくてはならない。また、特にHe雰囲気では酸化反応のほかに脱炭、浸炭反応も同時に進行するので問題は一層複雑となる。しかし、Fig. 2と3に示した重量変化曲線では以下の点が特徴的であった。

(1) インコロイ MA 956 の重量変化

インコロイ MA 956 の重量変化の時間依存性は、一般的な拡散律速から予想される(時間)^{1/2}則には適合していない。この原因としては、①He中における脱炭、浸炭反応、②酸化膜成長による母材中のAl量の低下、③母材中の Y_2O_3 粒子の効果が考えられる。

インコロイ MA 956 はFig. 7に示したように900, 1,000°Cで浸炭されており、これによる重量増加はそれぞれ約0.015, 0.05 mg/cm^2 と算出される。浸炭が比較的早い時期に発生したとすれば、酸化による重量変化の時間依存性は若干大きくなるが、それでも(時間)^{1/2}則により予測されるよりは長時間側での重量変化量は少ない。また、酸化物生成による母材中のAl含有量の低下は1,000°Cにおいて初期の約5%と計算され、900°C以下ではさらに少ないので、これが主な原因とも考えられない。

Giggins ら⁽⁹⁾は、 ThO_2 を分散したNiCr合金について分散粒子による拡散抑制効果を指摘しているが、上記の考察と合わせて、今回の試験結果も基板中に分散された Y_2O_3 粒子の効果によると考えるのが妥当と思われる。

(2) インコロイ 800 の重量変化

インコロイ 800 は1,000°Cでの重量減少が著しい。これは空气中予備酸化やアルミナ被覆した試験片でも同様の傾向が見られる。重量減少の原因としては酸化膜の剝離も考えられるが、インコロイ 800 の場合は比較的蒸気圧の高いFeの含有量が高いため、ハステロイ X に比して蒸発による重量減少が大きかったことが考えられる。

(3) 空气中予備酸化試験片の重量変化

空气中で予備酸化した試験片の重量変化は各合金で異なった挙動を示している。

- (1) ハステロイ X の空气中予備酸化試験片の重量は試験開始後 50~100 h はあまり変化せず、その後は表面処理なしの試験片とほぼ同じ挙動を示す。
- (2) インコロイ 800 では試験開始直後に 900°C で重量が減少しているが、それ以降は表面処理なしの試験片と同程度の重量変化速度を示し、予備酸化量と同程度の重量差が維持される。
- (3) インコロイ MA 956 では試験当初から重量増加速度が小さくなっている。この重量増加速度は表面処理なしの試験片が He 中で、空气中予備酸化量と同程度の重量増加をした以降のそれとほぼ一致している。

空气中の予備酸化膜が He 中で形成する酸化膜と同様の保護性を持つとすれば、試験片の重量変化はインコロイ MA 956 のような傾向を示すことが期待される。

空气中での予備酸化膜を EPMA 等で検討した範囲では、He 中での生成した酸化膜と明瞭な差異は認められなかった。しかし空气中においては、Cr, Mn, Al のほか、He 中では酸化されない Fe, Ni 等も酸化され得るので、酸化膜中にこれらの酸化物が含まれている可能性がある。これら Fe, Ni の酸化物は He 中においては還元されるので、空气中予備酸化膜は、He 中においては欠陥が多くなり保護性が低下すると思われる。

ハステロイ X とインコロイ 800 で He 中試験開始後、しばらくは重量が増加せず、その後空气中予備酸化膜の保護効果があまり認められないのは上記のような理由によると推測される。特にインコロイ 800 はハステロイ X よりも Fe 含有量が多いため、上記の傾向が顕著であったと思われる。

これに対し、インコロイ MA 956 では Al が特に優先的に酸化されるため、空气中でも Fe の酸化が少なく、He 中の酸化膜との差異が少なかったと考えられる。

2. 脱炭

今回の試験材料中の C 活量を Natesan ら¹⁰⁾ の式を用いて計算した結果を Table 4 に示す。Natesan らの式は Fe-Cr-Ni-C 系の合金についてのものであり、Ti, Mo 等の効果を見ることはできないが、今回試験した材料ではハステロイ X > インコロイ 800 > インコロイ MA 956 の順に C 活量が高いことがわかる。これは主として Ni 含有量の差によるものである。

一方、He 雰囲気中の C 活量は、不純物間の化学平衡を考えた場合には 1.0 となり¹¹⁾、今回の供試材料はすべて浸炭されるはずである。だが実験ではハステロイ

Table 4 Carbon activity of tested materials at 1,000°C calculated with Natesan's formula¹⁰⁾

Materials	Carbon activity
Hastelloy X	1.4×10^{-2}
Incoloy 800	3.4×10^{-3}
Incoloy MA 956	5.7×10^{-4}

X とインコロイ 800 は 1,000°C で脱炭していた。この時インコロイ MA 956 は浸炭されていたので、He 雰囲気中の C 活量は 2 つの合金の中間の値であったと思われる。この原因としては、① He 雰囲気中に O₂, H₂O 等の不純物が混入したか、② 不純物間で化学平衡が成立していなかったか、が考えられる。

He B ガス中に H₂O や O₂ が微量に混入すると、雰囲気中の C 活量が低下して脱炭性になることが報告されている¹¹⁾。今回の試験の不純物測定は電気炉出口で行っており、H₂O 等が混入したとしても電気炉内で消費されてしまえば検出されなかった可能性はないとはいえない。混入原因としては、例えば電気炉炉心管への吸着ガスが考えられる。

電気炉内で不純物間の化学平衡が成立していなかったとすれば、脱炭炭反応は次の 2 つの反応が競合していたと思われる。

このうち (2) 式の反応は試験温度範囲では浸炭側へ進行するが (1) 式の反応は 900°C 付近に脱炭側の境界があり、それ以上の温度では脱炭側へ進行すると思われる。(1), (2) 式の逆反応はそれぞれ C の酸化、還元反応であるが、特に還元反応は反応速度が遅いので、1,000°C で化学平衡に達して減少した CH₄ が室温の測定で入口と同じ濃度に復帰するとは考えにくい。今回の試験においては、不純物測定は主として電気炉出口で行ったが、炉入口での測定や炉の昇温前の炉出口での測定と不純物組成に大きな変化は認められなかった。これらは、今回の試験においてはガス不純物間での化学平衡が成立していないことを示唆していると思われる。

以上から、ハステロイ X とインコロイ 800 が 1,000°C で脱炭されたのは (1) 式の反応による可能性が強いと思われるが、雰囲気中への H₂O 等の混入の可能性も完全には否定できず、さらに検討する必要があると思われる。

3. Al_2O_3 被覆の効果

試験温度900°C以下においては、CVDにより Al_2O_3 被覆した試験片の重量変化は各合金とも測定誤差以内であった。 Al_2O_3 膜には損傷は認められず、脱、浸炭も抑制されて良好な防食効果を示した。

1,000°Cにおいてはハステロイ X の重量は減少し、インコロイ 800 とインコロイ MA 956 では増加しており、 Al_2O_3 膜を通しての腐食が観測された。これらの腐食の進行過程としては、① Al_2O_3 膜中の金属元素の拡散、② Al_2O_3 膜中の酸素の拡散、③ Al_2O_3 膜の機械的欠陥を通しての腐食等の可能性を考えることができる。

Al_2O_3 中の金属の拡散係数は1,000°Cにおいて $3 \times 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{s}$ とされており、酸素についても同程度である⁽⁷⁾⁽⁸⁾。 Al_2O_3 膜厚を $3 \mu\text{m}$ として拡散による腐食増量を試算すると1,000 h で $2.9 \times 10^{-3} \text{ mg/cm}^2$ を得る。これは観測された重量変化に比して極めて小さい値である。このことから1,000°Cで認められた腐食は、 Al_2O_3 膜に何らかの欠陥が生じたためと推察される。

ハステロイ X に比してインコロイ 800 やインコロイ MA 956 において重量変化が大きかった理由として、これらの合金が比較的多くの Al を含有していたことが考えられる。Al の平衡酸素分圧は他の元素に比して低いため、前述のように低い拡散係数で Al_2O_3 膜内を拡散してくる酸素によっても、 Al_2O_3 膜と母材の境界で酸化反応が進行すると考えられる。また、ここでの酸素分圧が Al の平衡酸素分圧で決定されるとすれば、他のほとんどの元素は酸化されない。この反応による重量変化自体は前述の通り小さいと思われるが、酸化物生成による体積膨張は CVD Al_2O_3 膜に応力を生じさせ欠陥の原因になり得ると考えられる。900°C 以下においてもこのような過程は考えられるものの、酸素の拡散係数が小さいため重量変化等では観測されなかったものと思われる。Photo. 5, 7 で見られたインコロイ 800 やインコロイ MA 956 の CVD Al_2O_3 膜の欠陥はこのようにして生じたと解釈することができる。

ハステロイ X 表面の Al_2O_3 膜上の Cr 系酸化物は試験片の辺に平行に生成しており、これは Al_2O_3 と基板

の熱膨張差による熱応力等により生じた欠陥を拡散した Cr が酸化したものと考えられる。

以上のように1,000°Cにおいては若干耐食性は低下するが、900°C以下においてはCVDによる Al_2O_3 被覆は良好な耐食性を示しており、高温ガス炉内のHe腐食に対する防食法として有効であることが確認された。

V. 結 論

ハステロイ X、インコロイ 800、インコロイ MA 956 のシート材について He 中腐食試験を行い、以下の結論を得た。

- (1) ハステロイ X とインコロイ 800 は900°C以下で浸炭、1,000°Cでは脱炭が見られた。インコロイ MA 956 では 900, 1,000°Cで浸炭が見られたが、800°C以下では脱、浸炭は抑制された。
- (2) 表面に CVD 法により Al_2O_3 を被覆した場合、900°C 以下では良好な防食効果が認められた。1,000°C においては防食効果は若干低下した。
- (3) インコロイ MA 956 の重量変化は見掛け上ほぼ(時間)^{1/3}に比例した。
- (4) 空気中の予備酸化は、He 中の脱、浸炭に対してある程度の抑制効果があった。

本研究に際し、インコロイ 800 材料の圧延にご協力頂いた(株)三菱金属中央研究所 佐平健彰氏に謝意を表します。

— 参 考 文 献 —

- (1) 新藤雅美, 近藤達男: 鉄と鋼, **68**, 1628 (1982).
- (2) HIRANO, T., et al.: *Met. Trans. A*, **12A**, 451 (1981).
- (3) LAI, G.Y.: *GA-A* 15825, (1980).
- (4) MURASE, H., et al.: *Iron Inst. Jpn. Trans.*, **20**, 441 (1980).
- (5) 川上春雄, 他: 高温誌, **7**, 108 (1981).
- (6) 渡辺勝利, 他: 鉄と鋼, **68**, 138 (1982).
- (7) 新居和嘉: 防食技術, **26**, 389 (1977).
- (8) 斎藤安俊: 鉄と鋼, **65**, 747 (1979).
- (9) GIGGINS, C.S., PETTIT, F.S.: *Met. Trans.*, **2**, 1071 (1971).
- (10) NATESAN, K., KASSNER, T.K.: *ibid.*, **4**, 2557 (1973).
- (11) NODA, T., et al.: *Boshoku Gijutsu*, **28**, 3 (1979).