

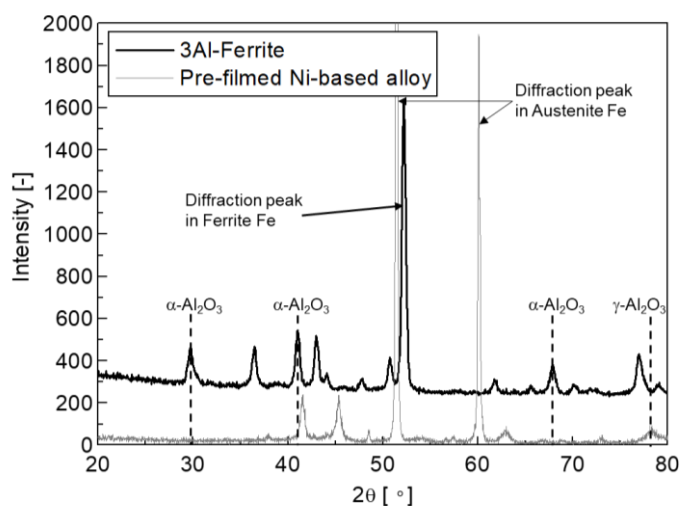
Accounts of Materials & Surface Research

Design of Surface Oxide Film Structure that Maintain Corrosion Resistance under High Temperature Sulfuric Acid Environment

Noriaki Hirota

Hydrogen and Heat Application Research and Development Office, HTGR Research and Development Center, Oarai Research and Development Institute, Japan Atomic Energy Agency
4002, Narita-cho, Oarai-machi, Higashi-ibaraki-gun, 311-1393, Japan
hirota.noriaki@jaea.go.jp

The Iodine Sulfur process (IS process) is anticipated as a promising thermochemical method for hydrogen production. There is concern about high-temperature corrosion of materials due to sulfuric acid when this method is implemented. To solve this problem, silicon carbide (SiC), a ceramic with heat-resistance and corrosion resistance, is used in sulfuric acid decomposer. However, using SiC in practical plants remains a challenge due to difficulties in predicting the lifespan of the sulfuric acid decomposer caused by sudden impact-induced cracks and restrictions on upscaling component size due to furnace limitations in SiC production. This paper discusses the development of corrosion resistant metallic materials using two types of surface oxide films on metals. The formation of a dense oxide film through chemical densified coating and the improvement of alloy composition with aluminum addition have led to the creation of α - Al_2O_3 , achieving sufficient corrosion resistance and long-term durability in high-temperature sulfuric acid environments.



Keyword: Sulfuric acid, Heat-resistant, Corrosion resistant, Chemical densified coating, Oxide film,

Noriaki Hirota holds a master's degree in materials science from the Tokyo Institute of Technology and has over 20 years of experience in the nuclear industry, first at the Japan Steel Works, Ltd. where he worked on the development of turbine rotor materials for thermal power generation and improvement of the forging process of stainless steel, and then at the Japan Atomic Energy Agency where he worked on materials development related to the thermochemical hydrogen production. He was involved in the development of corrosion resistant materials for sulfuric acid decomposers used in the Iodine Sulfur process and in the development of materials related to stainless steels to solve the stress corrosion cracking phenomenon. He has basic knowledge of metallic materials, corrosion science, and evaluation of mechanical property.



高温硫酸環境下で耐食性を維持する表面酸化皮膜構造の構築

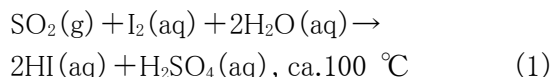
広田 憲亮

日本原子力研究開発機構 大洗研究所 高温ガス炉研究開発センター 水素・熱利用研究開発室

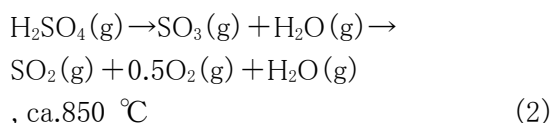
1. はじめに

近年、各国で CO₂削減の取り組みが活発に行われており、日本も 2050 年のカーボンニュートラル実現に向けて、エネルギー基本計画を策定している¹⁾。その中でも、水素は CO₂の排出がなく、化石燃料に依存しないエネルギー源として注目されており、日本では輸送や発電、産業への活用が検討されている²⁾。一方で、日本原子力研究開発機構(JAEA)では、これまで原子炉冷却材出口温度 950 °Cの高温ガス炉に水素製造施設及びガスタービン発電システムを組み合わせた高温ガス炉水素電力コージェネレーションシステム(GTHTR300C)³⁾のプラント概念検討を行ってきた。現在はこれを実証すべく、原子炉出口冷却材温度 950 °Cのヘリウムガスが得られる高温工学試験研究炉(HTTR)⁴⁾の核熱を用いたHTTR-熱利用試験施設(HTTR-GT/H₂)による実証試験を計画している⁵⁾。一方、水素製造プラントでは、CO₂を排出せず、大量の水素を製造可能な熱化学水素製造法(IS プロセス)を用いた健全性確証・工業材料機器試験が行われている。このプロセスは、ヨウ素と硫黄の化合物を循環物質として、次の 3 つの化学反応から構成されている⁶⁾。

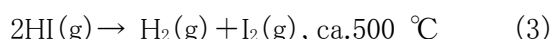
ブンゼン反応



硫酸分解反応



ヨウ化水素(HI)分解反応



これらプロセスの特徴として、腐食性の高い物質が使用されていること、また高温環境となる

ことから、硫酸分解反応容器の材料には、耐熱性、耐食性に優れるセラミックスである炭化ケイ素(SiC)が用いられている⁷⁾。しかしながら、今後のさらなる水素製造量増大を鑑み、実用プラントを考慮した場合、脆性材料である SiC は、突発的な衝撃によるクラック発生に伴う余寿命予測が困難であること、また SiC を製造する焼結炉の寸法制約上、大型化が難しい等、いくつかの課題が残る⁸⁾。

そこで本稿では、金属材料でこの課題を解決すべく、取り組んだ表面酸化皮膜構造を活用した耐食金属材料の開発状況について、紹介する。

2. 化学的緻密化法による表面酸化皮膜層

2-1. 実験方法及び試験片の作製

硫酸分解反応工程では、(2)式に示すように、気体の硫酸(H₂SO₄)は SO₃、O₂、SO₂、H₂O に熱分解する。一方で、H₂SO₄ の共沸点温度は 328 °Cであるため、(2)式の反応が進行する前に、常温の H₂SO₄ は液体から気体となる。この時、材料への腐食速度は急激に大きくなることから、まずこの沸騰硫酸環境下での耐食金属材料開発を目指し、この環境を模擬した腐食試験装置の製作に取り組んだ。具体的には、丸底フラスコ内に装填できる石英からなる引掛け治具を設置し、そこに穴の開いた試験片を据え置いた後、96 wt%の濃硫酸を流し込み、マントルヒーターでフラスコ全体を加熱した。なお沸騰した硫酸は、フラスコ上部へと移動するが、水を循環させたリーベッチ冷却器を備えつけることで、沸騰後のガス化した硫酸は液体へと再び戻される仕組みとした。腐食試験時間は、12 h、24 h、100 hで行った。また試験片には、母材にステンレス鋼として SUS304 を選定し、表面をエメリー紙で 600 番まで湿式研

磨した。これに対して、コーティングによる防食効果を期待し、フッ素コーティング、また化学的緻密化法により Cr₂O₃、Al₂O₃、SiO₂ を複合コーティングした2種類の計3種類を用意した。ここで化学的緻密化法の施工流れを図1に示す。この手法は、Cr₂O₃、Al₂O₃、SiO₂ 粒子のスラリーを母材にコーティングした後、500 °C~600 °Cの焼成処理を行うというものである。この時点でも、皮膜の緻密化は確保できるが、さらなる高緻密化、耐食性向上を成し遂げるべく、CrO₃ 水溶液、硼酸塩化合物、珪酸塩化合物、リン酸塩化合物からなる水溶液を、皮膜に含浸させて焼成処理を行った⁹⁾。これらコーティング、焼成工程を8回繰り返すことにより、化学的緻密化後に発生していた空隙や内部き裂を封止した(以後、S-ZAC と称する)。またこのコーティング、焼成工程を11回まで増加させることにより、皮膜のさらなる高緻密化の検討も行った(以後、MS-ZAC と称する)。この検討は 酸化物の中でも、熱膨張率が $8.7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ と高い Cr₂O₃ を増量させることに繋がることから¹⁰⁾、これまで金属材料に SiO₂ 単体をコーティングした際に問題となっていた母材との熱膨張差による皮膜割れ^{11)~14)}を解消できる可能性がある。作製されたコーティングによる皮膜厚さは、各コーティング処理方法により異なるが、58.3~94.3 μm であった。腐食試験終了後の試験片は、以下の手順で脱スケール処理を行った。脱スケール処理は、

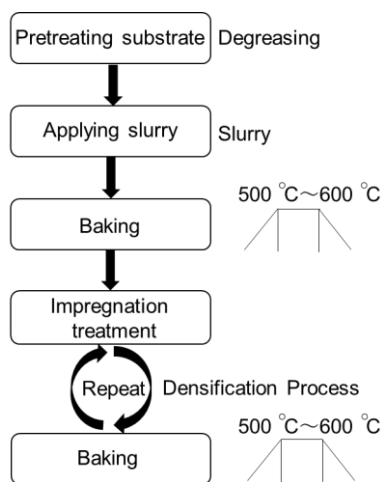


Figure 1. Flow of chemical densified coating method.

(1)試験片を 18 %水酸化ナトリウム・3 %過マンガン酸カリウム水溶液で煮沸した後、取り出した試験片を純水で水洗、(2)試験片を 10 %くえん酸水素ニアンモニウム水溶液で煮沸し、取り出した試験片を純水で水洗、(3)流水下で試験片をブラッシングした。その後、金属光沢が出るまで(1)~(3)の工程を繰り返した。最後にエチルアルコールで水分を置換・乾燥させ、重量を測定した。以上のことから、平均腐食速度(mm/year)は、コーティング前の試験片重量から腐食試験の脱スケール後の重量を差し引いた重量減量を、試験片表面積で除し、さらにこの値にそれぞれの密度を掛け、腐食時間で除して求めた。この値を用いて、各試験片での腐食速度の比較を行った。

2-2. 腐食速度評価

図2に各試験片における平均腐食速度の経時変化を示す。仮に平均腐食速度をすべて mm/year として整理すると、SUS304 では、24 h 腐食試験後で 48.9 mm/year、100h で 8.75 mm/year となった。次に母材に対して、フッ素コーティング処理を施した SUS304 では、12 h 腐食試験後の腐食速度で、24.2 mm/year と、SUS304 単体での 24 h 腐食試験後の腐食速度 48.9 mm/year と比較して、遅い速度ではあった。しかしながら、実際のサンプルは、金属光沢が現出しており、コーティングによる皮膜が完全にはく離していた。したがって、これ以上の耐食性維持は困難であるものと推察され

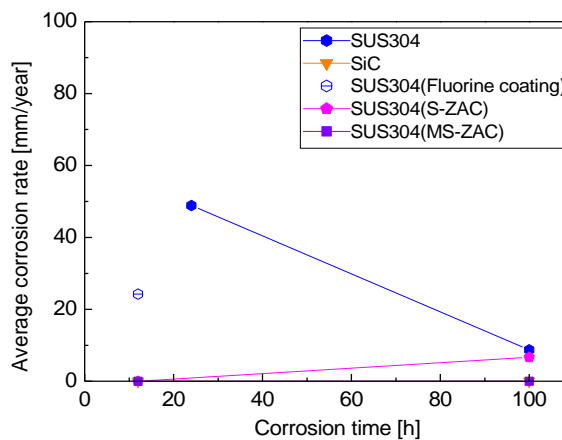


Figure 2. Corrosion rate changes of various samples with time in boiling sulfuric acid environment.

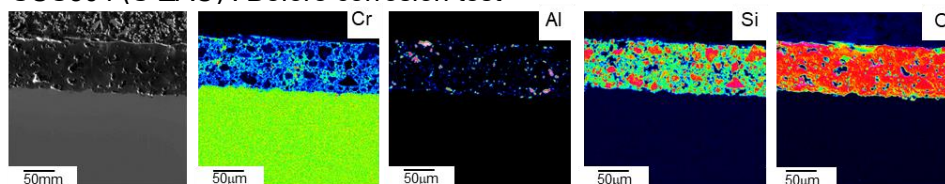
る。次に化学的緻密化法により S-ZAC をコーティングした SUS304 では、12 h 腐食試験後でも、脱スケール後に重量変化はほとんど生じていなかった。しかし、100 h 腐食試験後の腐食速度は 6.66 mm/year となり、急激に速くなった。この値は、SUS304 単体での 100 h 腐食速度と比較して、わずかに遅い腐食速度であったことから、S-ZAC をコーティングした SUS304 は 12 h 腐食試験後の時点では、耐食性を維持していたが、その後の 100 h 腐食試験の途中で、皮膜にクラックが入り、はく離が生じたことで、腐食が急激に進行したものと推察される。一方で、MS-ZAC をコーティングした SUS304 では、12 h、100 h 腐食試験後の時点でも、平均腐食速度 0.003 mm/year と優れた耐食性を示した。この値は、SiC の平均腐食速度 0.003 mm/year と比較しても、同等の腐食速度であった。以上のことから、化学的緻密化法により Cr_2O_3 を高緻密化させた MS-ZAC をコーティングした材料であれば、沸騰硫酸

環境下でも優れた耐食性を有することがわかった。

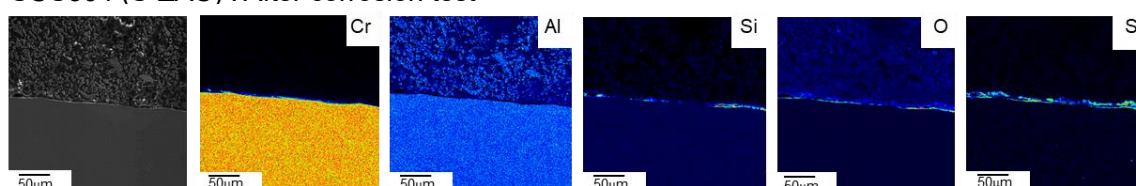
2-3. 沸騰硫酸腐食試験後の組織観察

図 3 に SUS304 に S-ZAC、MS-ZAC をコーティングしたままの試験片およびその後 100 h 腐食試験を実施した後の断面マイクロ組織観察および電子線マイクロアナライザー (EPMA) による元素マッピング結果を示す。なお、EPMA での元素マッピングの色は青い部分が低濃度であり、橙色、赤色となるほど、高濃度であることを表している。S-ZAC は MS-ZAC に比べ、 $94.3 \mu\text{m}$ と厚膜になっており、Cr、Al、Si、O からなる複合皮膜が形成されていた。特に、皮膜内の Cr の体積率は大きく、その隙間部に Al、Si の濃化が確認された。また Si については、微細な粒子だけでなく、 $20 \mu\text{m}$ 程度の凝集体が存在していた。この粒子径の違いは、溶液コーティング時の凝集によるものと推察されるため、今後さらなる微粒子化に向けた対策を検討する必要がある。これに加えて、

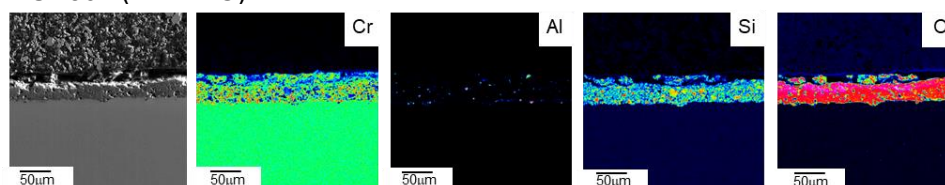
SUS304 (S-ZAC) : Before corrosion test



SUS304 (S-ZAC) : After corrosion test



SUS304 (MS-ZAC) : Before corrosion test



SUS304 (MS-ZAC) : After corrosion test

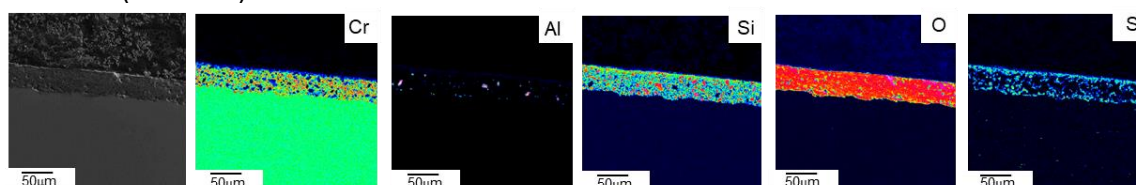


Figure 3. Cross-sectional microstructure and elemental mapping by EPMA for materials coated with S-ZAC or MS-ZAC on SUS304 and after 100 h corrosion test.

O の元素マッピングからは皮膜内の所々に 15 μm 程度の空隙が観察された。これらを 100h 腐食試験に供した結果、S-ZAC はすべて完全にはく離し、はく離後には、Si、O がわずかに残るのみであった。また SO_2 、 SO_3 ガス成分の一つである S の母材への侵入は観察されなかった。これに対して、MS-ZAC は 58.3 μm と S-ZAC に比べ薄膜であり、かつ母材よりも高濃度の Cr 濃化、5 μm 以下の微細な Al、Si 粒子が複合皮膜内に存在していた。また O の元素マッピングから空隙部は認められるものの、S-ZAC に比べ、2 μm 以下と非常に小さくなっていった。この結果から、MS-ZAC では、コーティング、焼成工程の増加により、Si 粒子の微細化、また空隙部が減少したことによる緻密化により、皮膜厚さが S-ZAC よりも薄膜化したものと推察される。これを 100 h 腐食試験に供した結果、MS-ZAC は腐食前と同様、健全性を保っており、皮膜厚さもほとんど変化していなかった。一方で、O の元素マッピングから、腐食試験後、空隙はさらに小さくなっている傾向も観察された。また S の濃化は、皮膜部のみに濃縮しており、母材への侵入は、S-ZAC と同様にほとんど認められなかった。以上の断面組織観察結果から、S-ZAC における皮膜はく離は、加熱による熱膨張で、厚い皮膜が湾曲することにより、粗大な Cr_2O_3 と SiO_2 界面でクラックが発生したことが主な原因と推察される。一方で、MS-ZAC の皮膜維持は、粒子および空隙部の微細化により皮膜全体が薄膜化したことに加え、各粒子層が積層構造化していたことが原因と推察される¹⁵⁾。

3. Al_2O_3 層を自然形成する合金の開発

3-1. 実験方法及び供試材

上記のコーティング技術の開発から、 Cr_2O_3 、 Al_2O_3 、 SiO_2 の複合酸化皮膜層が、沸騰硫酸環境下での耐食性維持に有効であることが明らかとなった。一方で、IS プロセスにおける硫酸分解反応は 850 $^{\circ}\text{C}$ で生じるため、反応容器は、加熱時の熱膨張、冷却時の熱収縮を繰り返す。このことから、MS-ZAC を H_2SO_4 の共沸点以上の高温硫酸分解ガス環境下で使用した場合、母材と皮膜との熱膨張差が大きくなりすぎ、剥離が生じてしまうことが予想される。そこで筆者は、金属材料が高温加熱された際に酸化によって自然形成される表面酸化皮膜層を利用した耐食合金の開発に着想を得た。まず(2)式における高温硫酸分解ガス環境を再現すべく、試験装置の製作に取り組んだ。試験条件は、GTHTR300C を想定し、水素製造プラントにおける SO_3 濃度である 40.4 mol% を満足するように、硫酸溶液、キャリアガスを調整した。具体的には、管状炉内に試験片を装填した後、96wt% 硫酸溶液をノズルから 2 mL/min で供給するとともに、Ar を 200 mL/min 流入させた。その上で、管状炉を熱処理にて 850 $^{\circ}\text{C}$ に加熱し、 H_2SO_4 の熱分解反応を再現した。腐食試験時間は、24 h、100 h、400 h で行った。供試材には 6 種類を選定した。表 1 に供試材の分析成分値を示す。合金には、表面に Cr 酸化皮膜を形成させることを目的とした Alloy800H と、Mo、Cu を含有した Alloy825、また表面に Al_2O_3 皮膜を形成させることを目的とし、Al を 3 mass% 含有し

Table1. Chemical composition of test materials.

Material	mass%									
	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	Cu	Ti	Al	Fe
Alloy800H	0.069	0.29	1.01	31.9	21.0		0.5	0.5	0.6	Bal.
Alloy825	0.011	0.30	0.31	40.0	21.0	3.0	2.0	0.7		Bal.
3Al-Ferrite	0.008	0.36	0.19	0.19	18.0			0.11	3.22	Bal.
Alloy600	0.010	0.28	0.30	75.2	16.0					Bal.
2.4Si Ni-based alloy	0.100	2.44	1.00	39.6	24.4	1.2	1.2	0.4		Bal.
Pre-filmed Ni-based alloy	0.066	1.42	0.31	61.0	29.9	2.0	2.0	0.3		Bal.

たフェライト系ステンレス鋼 3Al-Ferrite を選定した。また Ni を主要成分とした基材の表面に Cr 酸化皮膜を形成させることを目的として、Alloy600 を選定した。さらに高温硫酸分解ガス環境下において SiC が優れた耐食性を示したことを参考に、Si を 2.4 mass%まで含有した 2.4Si 含有 Ni 基合金を選定した。3Al-Ferrite は市販材を用い、その他の供試材は、実験室規模の溶解でインゴットを作製後、熱間鍛造、熱間圧延、冷間圧延、熱処理を経て、5 mm 厚さの板材とした。なお Al₂O₃ 皮膜を腐食試験前に予め形成させた材料(プレフィルミングした Ni 基合金と称する)は、後述の Ni 基合金の腐食試験片を研磨した後、市販のアルミナ希釈液を試験片表面に塗布し、100 °Cで乾燥した後、400 °Cで焼成し厚さ約 3 μmの Al₂O₃ 皮膜を形成した。

3-2. 腐食速度評価

図 4 に各供試材の平均腐食速度の経時変化を示す。24 h 腐食試験後の Alloy800H では、合

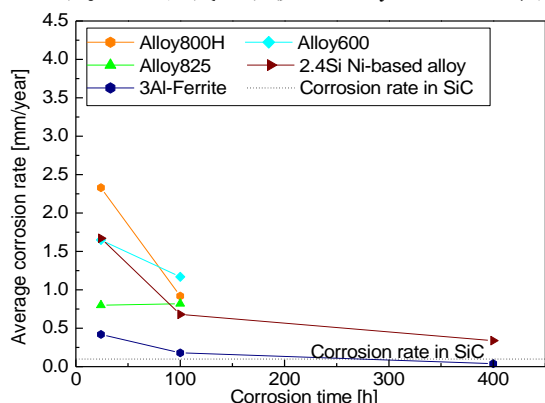


Figure 4. Corrosion curve under 40.4 mol% SO₃ (g) at 850 °C.

金中最も大きい腐食速度 2.3 mm/year が得られた。それ以外の材料で、腐食速度の大きかった順番は 2.4Si 含有 Ni 基合金 > Alloy600 > Alloy825 > 3Al-Ferriteとなった。これらの結果から、高温硫酸分解ガス環境下では、一般的に耐食性に優れるとされる Alloy600 等 Ni 基合金全般が、必ずしも Alloy825 等の Fe 含有量の多い合金よりも耐食性に優れるとはいえないことがわかった。一方で、耐食性向上に寄与するといわれる Mo 等を含有せず、Al を含有した 3Al-Ferrite は、他のどの材料より良好な 0.42 mm/year の腐食速度を示した。次に 100 h 腐食試験後の腐食速度では、総じて 24 h 後の腐食速度よりも小さくなった。その結果、2.4Si 含有 Ni 基合金、3Al-Ferrite を除いては、どの材料も 0.87~1.17 mm/year となり、合金成分の違いによる大きな差は生じていなかった。一方で、2.4Si 含有 Ni 基合金の腐食速度は 0.68 mm/year となり、Si 含有による耐食効果が認められた。また 3Al-Ferrite は、腐食速度がさらに小さい 0.18 mm/year となり、耐食性はより安定していた。最後に 400 h 腐食試験には 2.4Si 含有 Ni 基合金、3Al-Ferrite を供した。その結果、2.4Si 含有 Ni 基合金の腐食速度は 0.34 mm/year となり、3Al-Ferrite の腐食速度は、指標とする SiC の腐食速度 0.1 mm/year を下回る 0.04 mm/year を達成した。

3-3. 高温硫酸分解ガス腐食試験後の断面組織観察

図 5 に優れた耐食性を示した 2.4Si 含有 Ni 基合金及び 3Al-Ferrite の 400 h 後の皮膜／

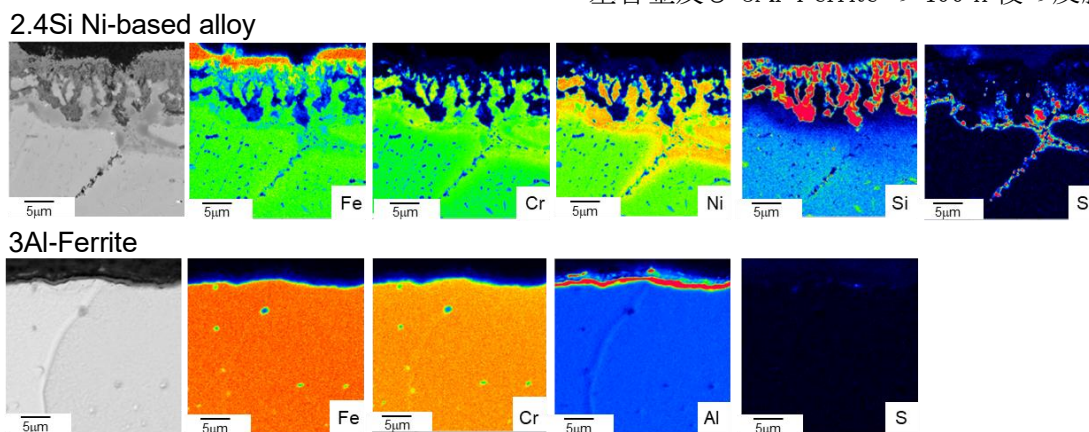


Figure 5. Cross-sectional microstructure and elemental mapping of oxide film / matrix by EPMA in 2.4Si Ni-based alloy and 3Al-Ferrite after corrosion test for 400 h.

母材断面の EPMA による元素マッピング結果を示す。2.4Si 含有 Ni 基合金では、最表層部に Fe の濃化が認められ、第 2 層部に厚さ 20 μm の Cr、Ni、Si の濃化が認められた。また母材の粒界では S が濃化していた。一方で、3Al-Ferrite では、均一な厚さ 1 μm 程度の Al 濃化層が観察された。また母材中に S の濃化は観察されなかった。以上の断面観察結果から、2.4Si 含有 Ni 基合金では、SiC を母材とした場合と同じ Si 酸化皮膜が形成されていた¹⁶⁾⁻¹⁹⁾。しかし、これら皮膜は 400 h という長時間腐食環境下となると、粗になり、母材粒界への S 侵入が確認された。このことから、2.4Si 含有 Ni 基合金の Si 酸化皮膜は長い期間での運用では、耐食性を維持できない可能性がある。これに対して、3Al-Ferrite では、従来表層部に認められる Fe、Cr 酸化皮膜は観察されず、1 μm 程度の均一な Al_2O_3 皮膜のみが生成していた。これは、Al の酸素ポテンシャルが Cr や Si より低いため選択的に酸化されたこと、また 3 mass% と多量の Al が含有された母相がフェライト相であったため、オーステナイト相より Al の拡散速度が大きかったことで²⁰⁾、早期に均一な Al_2O_3 皮膜が形成されたものと考えられる。特に他の供試材で観察された母材粒界への S 侵入が、3Al-Ferrite では 400 h 経過しても観察されなかった。このことから、 Al_2O_3 皮膜は硫酸分解ガスに対して、安定かつ母材への拡散を完全に防ぐことができる皮膜といえる。一方で、この 3Al-Ferrite と同じコンセプトで、 Al_2O_3 皮膜をプレフィルミングした Ni 基合金では、400 h 後の Al_2O_3 皮膜中に多数の欠陥が観察されたことに加え、S が粒界に侵入していた。このことから、同種類の Al_2O_3 皮膜であっても、両者には構造的な違いがあるものと推察された。

3-4. Al_2O_3 構造体の違いによる耐食性向上

これまでの腐食試験後の各材料の組織解析結果から、 Al_2O_3 皮膜を単に母材表面に形成しただけでは、優れた耐食性は発現されないことがわかった。そこでここでは、耐食性が良好であった 3Al-Ferrite の腐食試験 100 h 後、及び耐食性が劣った Al_2O_3 皮膜をプレフィルミングした Ni 基合金の腐食試験前の皮膜構造の違いについ

て調査した結果を示す。図 6、図 7 に両者の皮膜/母材断面における透過電子顕微鏡(TEM)観察結果について示す。3Al-Ferrite では、緻密な厚さ約 1 μm の酸化皮膜が表層に隙間なく形成されていたのに対し(図 6(a))、プレフィルミングした Ni 基合金では、ナノレベルの微細酸化物の間に、拡大図に示すように、無数のナノレベルの隙間(白色部)が存在していた(図 7)。ここで、3Al-Ferrite で観察された酸化皮膜を、制限視野電子回折図形にて解析した結果、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ と同定された(図 6(b)(c))。但し、TEM 観察で得られる酸化皮膜の組成や構造は、局所的な情報のみ限定される。そこで、図 8 に X 線回折を用いた両者の酸化皮膜における構造同定結果を示す。3Al-Ferrite では、母材のフェライト相と $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の回折ピークが検出された。一方で、プレフィルミングした Ni 基合金では、母材のオース

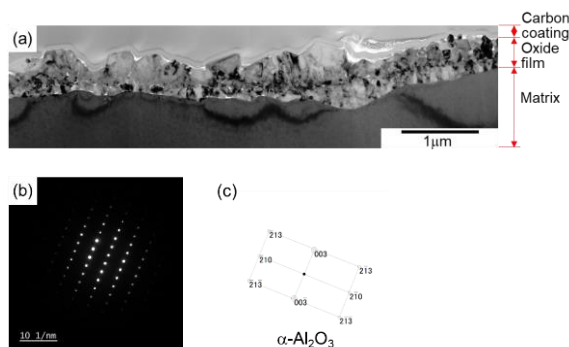


Figure 6. TEM Analysis of oxide film / matrix of 3Al-Ferrite after corrosion test for 100 h.

(a) Bright field image, (b)(c) Selected diffraction pattern.

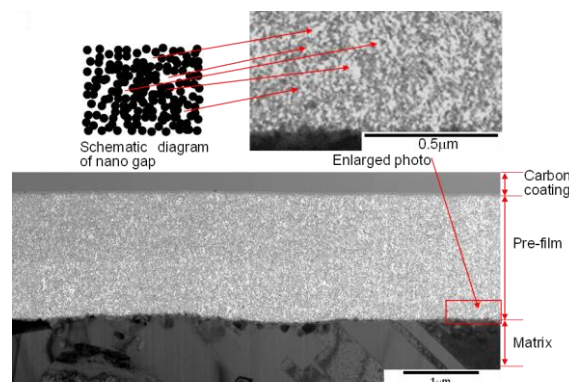


Figure 7. Bright field image and enlarge photo using TEM of oxide film / matrix of pre-filmed Ni-based alloy after corrosion test for 100 h, and schematic diagram of nano gap.

テナイト相の回折ピークに加えて、 α - Al_2O_3 と γ - Al_2O_3 が混在したピークが検出された。一般的に α - Al_2O_3 の耐食性は、 γ - Al_2O_3 よりも優れていることが知られているため²¹⁾、3Al-Ferriteの良好な耐食性は、皮膜の保護性を損なう要因となりうる γ - Al_2O_3 が一切形成されず、緻密な皮膜である α - Al_2O_3 のみが早期に母材表面に均一形成されたことによるものと推察される。また α - Al_2O_3 と γ - Al_2O_3 の形成過程を比較すると、 α - Al_2O_3 はアルミナ水和物であるダイアスポアから高温下で水熱処理される際にのみ形成されるのに対して、 γ - Al_2O_3 はアルミナゲル及びアルミナ水和物からなるベーマイトからの水熱処理により形成される²²⁾。このことから、3Al-Ferriteにおいて α - Al_2O_3 のみが生成した理由は、Fe中に含有したAlが硫酸分解反応にて生成した酸素と反応することにより、水和物、そして α - Al_2O_3 に変化したものと推察される。一方、プレフィルミングしたNi基合金では、アルミナゲルに近い希釈液を基に皮膜を形成したため、反応経路上 α - Al_2O_3 のみを生成させることは難しく、大半が γ - Al_2O_3 で構成された皮膜となったものと推察される²³⁾。

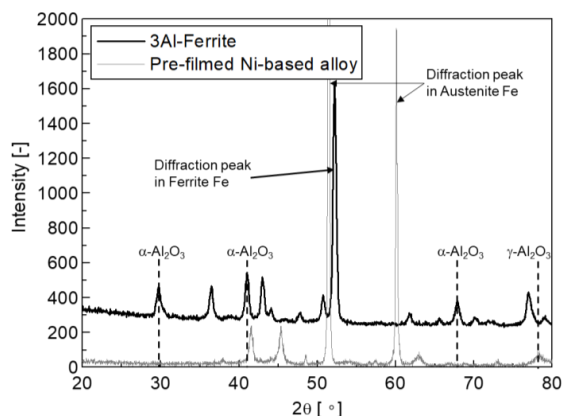


Figure 8. XRD profile of oxide film of 3Al-Ferrite and pre-filmed Ni-based alloy.

4. おわりに

これまでの検討により、沸騰硫酸環境下及び高温硫酸分解ガス環境下において、耐食性を維持した金属構造物を製作するには、表面に酸化皮膜を形成させる処理が有効であることがわかった。特に、金属材料に対して、コーティングを行う場合には、皮膜の酸化物粒子の微細化、緻密化が重要である。一方で、合金成分を改良

することにより、自然に緻密な酸化皮膜を表面に形成させる方法もあり、具体的には、適切なAl量の添加により、緻密な α - Al_2O_3 を形成させることができる。今後は、これら知見を基に、さらなる成分改良に取り組むことで、1000 h以上の長時間でも優れた耐食性を有し、かつ高温環境下でも優れたクリープ特性を有した金属材料を開発していきたい。

5. 謝辞

本稿は、腐食試験の実施にあたり、(株)物質資源化研究所 小堀 武夫氏にご協力を頂いた。また化学的緻密化法による酸化皮膜の製作については、トーカロ(株) 舟木 幸大氏、合金の選定及び腐食試験後の組織分析については、日本製鉄株式会社 竹田 貴代子氏にご協力頂いた。この紙面をお借りして深く感謝申し上げます。

参考文献

- 1) Web site of Ministry of Economy, Trade and Industry. [Internet]. Japan: **2021** Sep. 3; [cited 2022 Feb 21]. https://www.meti.go.jp/policy/energy_environment/global_warming/ggs/index.html.
- 2) Web site of Agency of Natural Resources and Energy. [Internet]. Japan: **2014** Apr. 14; [cited 2022 Feb 21]. https://www.meti.go.jp/committee/kenkyukai/energy/suiso_nenryodenchi/suiso_nenryodenchi_wg/pdf/005_02_00.pdf.
- 3) K. Kunitomi, X. Yan, T. Nishihara, N. Sakaba and T. Mouri, *Nucl. Eng. Technol.*, **2007**, 39, 1, 9-20.
- 4) S. Fujikawa, H. Hayashi, T. Nakazawa, K. Kawasaki, T. Iyoku, S. Nakagawa and N. Sakaba, *J. Nucl. Sci. Technol.*, **2004**, 41, 12, 1245-1254.
- 5) H. Sato, J. Sumita, A. Terada, H. Ohashi, X. Yan, T. Nishihara, Y. Tachibana and Y. Inagaki, *Proc. 23th Int. Conf. Nucl. Eng. ICONE23, Chiba, Japan*, **2015**, Paper No. 1459.

- 6) 久保真治, 二川正敏, 小貫薫, 山口明久, *材料と環境*, **2013**, *62*, *3*, 122-128.
- 7) 田中伸幸, 小貫薫, 清水三郎, 山口明久, *材料と環境*, **2006**, *55*, *7*, 320-324.
- 8) 広田憲亮, 岩月仁, 今井良行, Xing L. Yan, *JAEA-Technol.*, **2017**, *027*, 1-19.
- 9) 宮島生欣, 河村弘, 原田良夫, 中田宏勝, *日本セラミックス協会学術論文誌*, **1990**, *7*, 721-725.
- 10) 野口学, 八鍬浩, *エバラ時報*, **2016**, *252*, 31-39.
- 11) I. Ioka, J. Iwatsuki, Y. Kuraki, D. Kawai, H. Yokota, S. Kubo, Y. Inagaki and N. Sakaba, *Mech. Eng. J.*, **2020**, *7*, *3*, 1-11.
- 12) L. Hu, M. Li, C. Xu and Y. Luo, *Thin Solid Films*, **2011**, *520*, 1063-1068.
- 13) 二川正敏, 小貫薫, R. W. Steinbrech, *表面技術*, **1997**, *48*, *6*, 662-663.
- 14) 二川正敏, R. W. Steinbrech, 涌井隆, 倉部誠, *表面技術*, **1999**, *50*, *1*, 58-62.
- 15) 広田憲亮, 舟本幸大, 橘幸男, *材料*, **2023**, *72*, *3*, 255-261.
- 16) 井岡郁夫, 小貫薫, 二川正敏, 栗木良郎, 名越正泰, 中嶋隼人, 清水三郎, *材料*, **1997**, *46*, *9*, 1041-1045.
- 17) 二川正敏, 小貫薫, 井岡郁夫, 中嶋隼人, 清水三郎, 栗木良朗, 名越正義, *材料と環境*, **1997**, *46*, 669-674.
- 18) 井岡郁夫, 森順二, 加藤千明, 二川正敏, 小貫薫, *日本金属学会誌*, **1999**, *63*, *5*, 609-612.
- 19) I. Ioka, J. Mori, C. Kato, M. Futakawa and K. Onuki, *J. Mater. Sci. Lett.*, **1999**, *18*, 1497-1499.
- 20) 邦武立郎, *日本金属学会報*, **1964**, *3*, *9*, 466-476.
- 21) X. Nie, E. I. Meletis, J. C. Jiang, A. Leyland, A. L. Yerokhin and A. Matthews, *Surf. Coat. Technol.*, **2002**, *149*, 245-251.
- 22) 佐藤太一, *鉱物学雑誌*, **1989**, *19*, *1*, 21-41.
- 23) 広田憲亮, 竹田貴代子, 橘幸男, 正木康浩, *材料と環境*, **2021**, *70*, *3*, 68-76.