

高温ガス炉用 Ni 基耐熱合金のクリープ挙動に 及ぼす浸炭性ヘリウム雰囲気の影響

論 文

倉田 有司*・小川 豊*²・中島 甫*

Effect of Carburizing Helium Environment on Creep Behavior of Ni-base Heat-resistant Alloys for High-temperature Gas-cooled Reactors

Yuji KURATA, Yutaka OGAWA and Hajime NAKAJIMA

Synopsis:

Creep tests were conducted on Ni-base heat-resistant alloys Hastelloy XR and XR-II, i.e. versions of Hastelloy X modified for nuclear applications, at 950°C using four types of helium environment with different impurity compositions, and mainly the effect of carburization was examined.

For all the materials tested, the values of creep rupture time obtained under the carburizing conditions were similar to or longer than those in the commonly used, standard test environment (JAERI Type B helium). The difference among the results was interpreted by the counterbalancing effects of the strengthening due to carburization and possible weakening caused under very low oxidizing potential. In the corrosion monitoring specimens pronounced carbon pick-up was observed in the environment with high carbon activity and very low oxidizing potential. Based on the results obtained in the present and the previous works, it is suggested that a moderate control of the impurity chemistry is important rather than simple purification of the coolant in protecting the material from the environment-enhanced degradation. Either condition with high or low extremes in the oxidizing and carburizing potentials may cause enhanced degradation and thus are desirable to be avoided at the elevated temperatures.

Key words: carburization; helium environment; Hastelloy XR; HTGR; carbon activity; oxygen potential; degradation.

1. 緒 言

ヘリウムガスを冷却材として用いる高温ガス炉は、固有の安全性が高く、また高温の熱供給や、燃料の経済性を高めることが可能な原子炉であり¹⁾、日本原子力研究所では、原子炉出口温度 950°C、熱出力 30 MW の「高温工学試験研究炉」の研究開発を進めている¹⁾。高温ガス炉の熱を利用するためには、高温熱交換器等の開発が必要であり、微量不純物を含むヘリウム雰囲気中での耐熱合金の耐久性に関する研究は、重要な研究項目の一つである。

微量の H₂, CO, CH₄, H₂O, CO₂, 等を含む高温ガス炉 1 次冷却系ヘリウム中では、低酸素分圧下での酸化、浸炭、脱炭等の現象が起こることが知られている。これらの現象は、高温機器に用いられる耐熱合金のクリープ特性に影響を及ぼすと考えられる。そのため、高温ガス

炉近似ヘリウム中でのクリープ試験が広く行われてきた。それらの研究では、合金の種類や近似ガスの組成の違い、さらに微量不純物を含むヘリウム中での試験の困難さや、材料のクリープ特性のばらつきなどから、ヘリウム雰囲気効果(材料特性に及ぼす不純ヘリウムの効果)について種々の結果が報告されている^{2)~11)}。

著者らは高温ガス炉 1 次冷却系を近似した原研 B 型ヘリウム中で、ハステロイ X の耐食性改良材であるハステロイ XR を用いてクリープ試験を行い、800-1000°C では酸化とわずかな浸炭が起こるが、数千時間まで大気中のクリープ破断挙動と違いはみられないことを報告した⁶⁾。また、一般に脱炭は耐熱合金のクリープ破断強度を著しく低下させることが知られている⁴⁾⁵⁾⁷⁾。ハステロイ X 系の合金に対してヘリウム中で脱炭が起こる不純物組成の範囲、脱炭が起こった場合のクリープ挙動の変化については前報に報告した⁸⁾。一方、クリープ挙動に及

昭和 62 年 12 月 14 日受付 (Received Dec. 14, 1987)

* 日本原子力研究所 (Japan Atomic Energy Research Institute, 2-4 Shirakatashirane Tokai-mura Naka-gun Ibaraki pref. 319-11)

*² 日本原子力研究所 (現: 東北大学) 工博 (Japan Atomic Energy Research Institute, Now Tohoku University)

ばす浸炭の影響については、インコネル 617 や Hastelloy X で一部にクリープ破断時間を短くするという報告⁴⁾⁹⁾もあるが、大気中のクリープ破断時間とほとんど違いはない、という結果³⁾⁵⁾⁶⁾¹⁰⁾や、浸炭量が多いと破断時間は長くなるという結果⁴⁾¹¹⁾が報告されている。Hastelloy XR の場合、原研 B 型ヘリウム中で生じる軽微な浸炭はほとんどクリープ挙動に影響しないと考えられる⁶⁾が、ヘリウム中の不純物組成が異なり、酸素分圧や炭素活量が変わった場合に生じる浸炭の程度とそのクリープ挙動に及ぼす影響については、まだ系統的に調べられてはいない。

そこで、本研究では、高温工学試験研究炉に使用される予定の Hastelloy X 系の合金に対し、1 次冷却系ヘリウム中におけるクリープ挙動に及ぼす浸炭の影響について系統的に調べた。なお、浸炭性ヘリウム雰囲気調整は、クリープ挙動に及ぼす脱炭性ヘリウム雰囲気の影響を調べた前報⁸⁾の場合と同様に Cr の相安定図 (Stability diagram) を用いて行つた。

2. 実験方法

2.1 供試材

実験に用いた材料は、Hastelloy X の耐酸化性とクリープ特性を改良した Hastelloy XR および Hastelloy XR-II であり、その化学組成を Table 1 に示す。両合金とも高温ガス炉ヘリウム中での耐酸化性を高めるため、Mn, Si, Al 量の調整を行つている¹²⁾。さらに Hastelloy XR-II ではクリープ特性を高めるため、40 ppm のボロンが添加されている¹³⁾。

クリープ挙動に及ぼすヘリウム中不純物の影響を調べるような実験では、用いる材料はクリープ特性のばらつきが少ないものが望ましい。これまでの経験では Hastelloy XR および XR-II の場合、管材は棒材や板材に比べクリープ破断強度はやや低いもののばらつきは少ない傾向が認められた。そこでヘリウム中クリープ試験には、外径 58.5, 肉厚 9, 長さ 1000 (mm) の管材より採取した試験片を用いた。管の最終熱処理は、両合金とも 1190°C, 1 h 水冷で、結晶粒度は ASTM No. 3-4 であつた。また、腐食試験片は厚さ 2 mm の板より採取した。板の最終熱処理は 1180°C, 10 min 水冷で、結晶粒度は ASTM No. 3-4 であつた。クリープ試験には直径 6 mm,

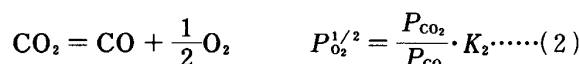
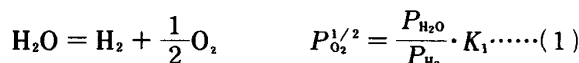
標点間距離 30 mm の中実丸棒型試験片を用い、腐食試験には、5×10×2 (mm) の短柵型試験片を用いた。クリープ試験片および腐食試験片の表面は 1200 番までのエメリー紙による湿式研磨を施して試験に供した。

2.2 浸炭性ヘリウム雰囲気調整

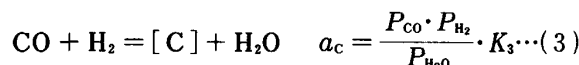
Cr の相安定図を用いた腐食挙動の解析法については前報⁸⁾で詳しく述べているので、ここでは要点を述べることにする。

H₂, CO, CH₄, H₂O, CO₂ 等の微量不純物を含むヘリウム雰囲気の酸素分圧と炭素活量は、反応の自由エネルギーの値¹⁴⁾から次のような式より、平衡定数と自由エネルギーの関係を用いて計算することができる。

酸素分圧



炭素活量



ここで、 P_{O_2} は酸素分圧、 $P_{\text{H}_2\text{O}}$, P_{H_2} , P_{CO_2} , P_{CO} , P_{CH_4} はそれぞれ H₂O, H₂, CO₂, CO, CH₄ の分圧、 a_{C} は炭素活量であり、 K_1 - K_5 は反応の平衡定数である。一般に雰囲気の酸素分圧や炭素活量は関与する反応の最高値が用いられることから、ここでは前報⁸⁾と同様に (1)-(5) 式で計算される各値のうち最も高い値をそのヘリウム雰囲気の特性を示す酸素分圧および炭素活量とした。ただし、酸素分圧が Cr₂O₃ の解離圧より高い場合には (5) の反応は寄与しないものとした。

実験に用いたヘリウム中の不純物ガス組成を Table 2 に示す。また、さきに述べた計算より求めた He-1, He-2, He-6, He-7 の酸素分圧と炭素活量は、Fig. 1 に示されている。He-1 は、高温ガス炉 1 次冷却系を近似した材料試験用ガスとして、従来より用いてきた原研 B 型ヘリウムである。He-2, He-6, He-7 では、H₂, CO, CH₄, H₂O, CO₂ の分圧が変えてあり、Fig. 1 に示すように、

Table 1. Chemical composition of specimens (wt%).

	C	Mn	Si	P	S	Cr	Co	Mo	W	Fe	Al	Ti	B	Ni
Hastelloy XR	0.07	0.83	0.33	<0.005	<0.005	21.94	<0.05	9.10	0.48	18.11	<0.05	<0.05	0.00035	Bal.
Hastelloy XR-II	0.07	0.87	0.27	<0.005	0.001	21.96	0.12	9.24	0.46	18.33	0.03	<0.05	0.004	Bal.

Table 2. Impurity composition in helium environments.

	μatm (Pa)				
	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	H ₂ O
He-1*	200(20)	100(10)	2(0.2)	5(0.5)	1(0.1)
He-2	50(5)	25(2.5)	2(0.2)	5(0.5)	1(0.1)
He-6	500(50)	100(10)	—	—	0.05(0.005)
He-7	500(50)	400(40)	10(1)	5(0.5)	2(0.2)

*JAERI Type B helium

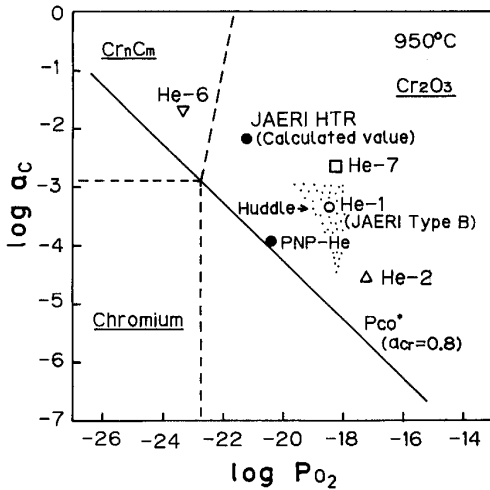


Fig. 1. Carbon activity and oxygen partial of different helium environments in stability diagram for chromium ($a_{Cr} = 8.8$) at 950°C.

He-2 は高酸素分圧, 低炭素活量, He-6 は低酸素分圧, 高炭素活量, He-7 は酸素分圧は He-1 と同程度であるが, 炭素活量が高い不純物組成となっている。ヘリウム中不純物の分析には, H₂O は静電容量型センサー使用の露点計および低水分領域が測定可能な電解型水分計を用い, その他は HID (Helium Ionization Detector) 付きガスクロマトグラフを用いた。

Fig. 1 には, H₂O, CO₂ を 1 μatm (0.1 Pa) としたときの高温ガス炉 1 次冷却系不純物に対する HUDDLE の予測¹⁵⁾ や西ドイツで用いられている PNP ヘリウム¹⁶⁾, 日本原子力研究所で現在計画している 30 MW 「高温工学試験研究炉」の 1 次冷却系不純物の計算による推定値¹⁷⁾ (JAERI HTR) もあわせて示してある。また, Fig. 1 には 950°C で Cr の安定な領域, Cr₂O₃ の領域, Cr 炭化物の領域が示されている。それぞれの境界線は, ハステロイ X 系の合金における Cr の活量を 0.8¹⁸⁾ とし, Cr_nC_m としては Cr₂₃C₆¹⁹⁾ を用いて計算した。さらに, Fig. 1 では, Cr, Cr₂O₃, Cr_nC_m の 3 相の境界を通るように a_C と P_{O_2} の関係を表す直線 P^*_{CO} ¹⁶⁾ ($\log a_C = \log K + \log P^*_{CO} - \frac{1}{2} \log P_{O_2}$, $K: CO = C + \frac{1}{2} O_2$

の反応の平衡定数, P^*_{CO} : 臨界 CO 分圧) が引かれている。この式は酸化成分として H₂O のみを含む場合は (1)(3) 式より導かれる¹⁶⁾ が, 本実験のように CO₂ を含む場合も (2)(4) 式より導くことができる。Fig. 1 で浸炭が起こるのは, Cr_nC_m の安定な領域および Cr₂O₃ 形成時の P^*_{CO} より上の領域であると考えられる。

2.3 クリープ試験および腐食試験

クリープ挙動に及ぼすヘリウム中不純物の影響を調べるためには, ヘリウム雰囲気の制御が重要である。ここではそのために開発された単式のヘリウム中クリープ試験機²⁰⁾ を用いた。この試験機では, 試験片以外のヘリウムガスと接する高温部はヘリウム中微量不純物と反応を起こさない石英および Mo を用いている。ヘリウムは石英製の管を通してクリープ試験片近傍に導入した。各クリープ試験の間, クリープ試験機内のヘリウム導入管出口付近にハステロイ XR および XR-II の腐食試験片を吊り下げ, 腐食試験もあわせて行った。

試験温度は 950°C, 初期応力としては 31 MPa および 26 MPa の 2 条件で行った。クリープ伸びはプルロッドとクリープ試験機のフレームとの変位をダイヤルゲージにより読みとった。腐食試験では重量変化, 炭素含有量の変化等を測定した。雰囲気としては, 2.2 で述べた 4 種のヘリウムガスを 1 気圧で使い, クリープ試験機 1 台当たりのヘリウム流量を 1.2 l/min とし, 精製および不純物添加機能をもつヘリウム循環装置よりガスを供給した。

3. 実験結果

3.1 ヘリウム中クリープ特性

Fig. 2 にハステロイ XR および XR-II の各ヘリウム雰囲気中での応力と破断時間の関係を示した。ハステロイ XR の場合, He-1, He-2 では破断時間はほとんど等しい。He-7 では高応力, 低応力とも破断時間はやや長くなり, He-6 ではとくに低応力で破断時間が長くなっている。He-6 では応力-破断時間曲線の傾きも変化する。低応力長時間側で雰囲気による強化作用が顕著に現れている。ハステロイ XR-II の場合には, He-1, He-2, He-6 でのクリープ破断時間はほぼ等しい。He-7 では他の He 雰囲気に比べややクリープ破断時間は長くなっている。

Fig. 3 は各ヘリウム雰囲気でのハステロイ XR と XR-II のクリープ破断伸びと破断時間の関係を示したものである。破断伸びは破断伸びとほぼ同程度の値であったのでここでは破断伸びについての結果を示した。両

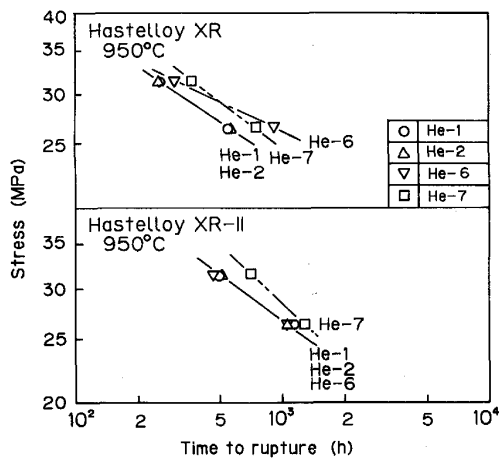


Fig. 2. Comparison of creep rupture times in different helium environments.

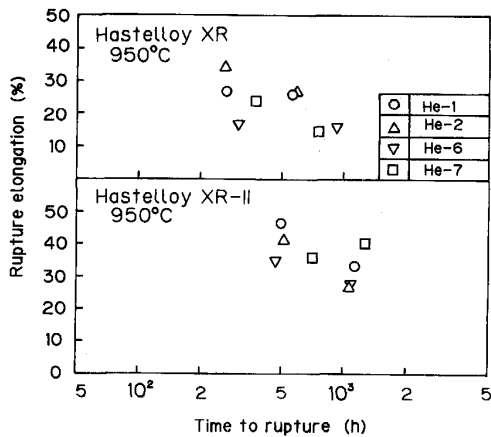


Fig. 3. Comparison of creep-rupture ductility in different helium environments.

合金とも破断伸びは破断時間が長くなるに従い減少していく傾向にあるが、ハステロイ XR に比べ XR-II の方が破断伸びは大きい。また He-6 の破断伸びはやや低い傾向にある。

Fig. 4 は 950°C、26 MPa で各ヘリウム雰囲気におけるハステロイ XR のクリーブ曲線を示している。Fig. 5 は同じ条件下でのハステロイ XR-II のクリーブ曲線の比較である。Fig. 4 のハステロイ XR では He-1、He-2 のクリーブ曲線にほとんど違いはみられない。破断時間の長い He-6、He-7 では、He-1、He-2 で既に加速クリーブに入っている段階でもクリーブ速度が低く、加速クリーブを遅らせることが破断時間の延長をもたらしている。Fig. 5 のハステロイ XR-II の場合には、He-1、He-2、He-6 のクリーブ曲線はほとんど同じである。破断時間がやや長い He-7 では加速クリーブ域に入ってから破断までの抵抗が大きい。ボロン添加によりクリーブ

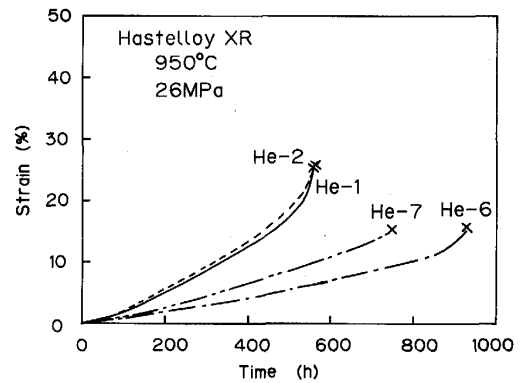


Fig. 4. Comparison of creep curves for Hastelloy XR in different helium environments.

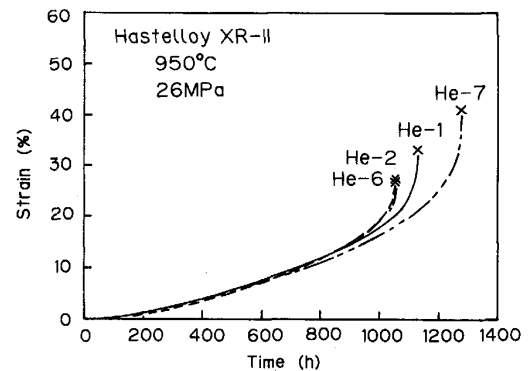


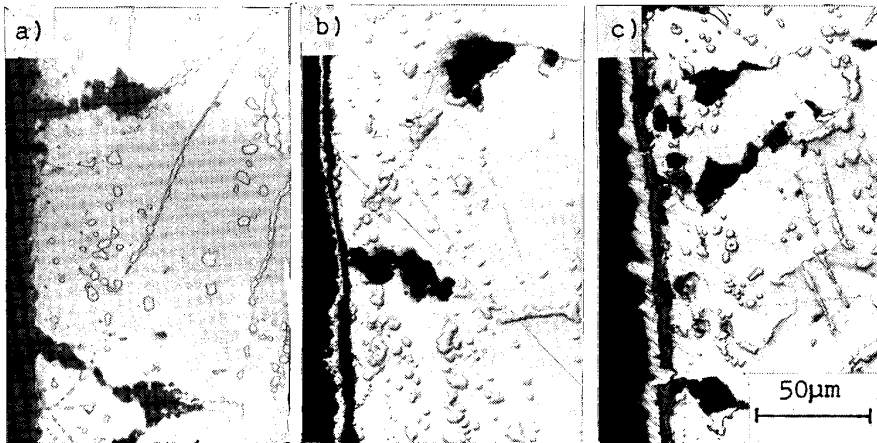
Fig. 5. Comparison of creep curves for Hastelloy XR-II in different helium environments.

強度の改良を行ったハステロイ XR-II では、ハステロイ XR に比べ浸炭性ヘリウム雰囲気での強化作用は小さい。

Photo. 1 は異なるヘリウム雰囲気でのハステロイ XR-II のクリーブ破断材表面近傍の顕微鏡組織を示している。He-2 における破断材の組織は、He-1 の場合と同様であった。He-1 の場合、表面に Niめつきを行っていないため、やや見にくいだが、He-7 の場合と同様の Cr と Mn からなる酸化膜で覆われていた。He-6 の酸化膜は薄く剥離しやすい酸化膜であり、Photo. 1 では Niめつきを行ってもかなりの部分が剥離している。Photo. 1 で注意すべき点は、クリーブ破断材では表面にき裂が形成し、その部分では He-1 や He-7 のような密な酸化膜を形成する雰囲気であつても、表面酸化膜に割れが生じていることである。

3.2 ヘリウム中腐特性

Fig. 6 は各ヘリウム雰囲気での腐食試験片の重量増加と腐食時間の関係を示している。腐食時間は各クリーブ破断時間にクリーブ試験開始までの試験温度での加熱



a) He-1 b) He-6 c) He-7
Photo. 1. Microstructures of Hastelloy XR- II ruptured at 950°C under 26 MPa in He-1, He-6 and He-7.

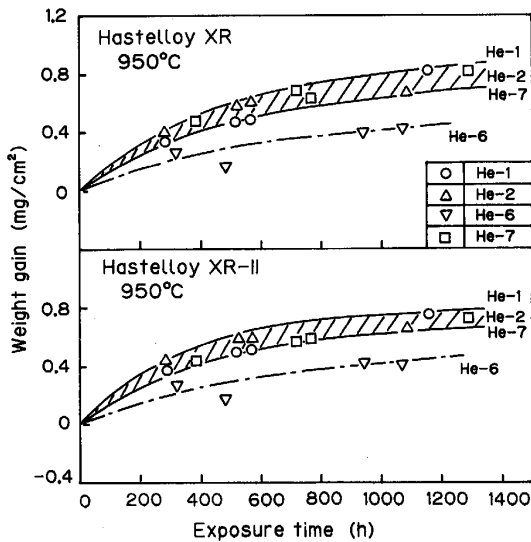


Fig. 6. Relationship between weight gain and exposure time in different helium environments.

時間を加えた時間とした。両合金とも各ヘリウム雰囲気中で重量増加を示すが、酸素分圧の最も低い He-6 では他のヘリウムに比べ重量増加は少ない。腐食試験片表面は、He-1, He-2, He-7 では Cr, Mn を主体とした灰黒色の酸化膜に覆われていたが、He-6 では剝離しやすい薄緑色のウイスキー状酸化膜が形成していた。

腐食試験片の炭素含有量の変化と腐食時間の関係を Fig. 7 に示す。両合金とも各ヘリウム中で浸炭が起こっているが、他のヘリウムに比べて He-6 の浸炭量が多い。He-7 は He-1 (原研 B 型ヘリウム) と比べ、酸素分圧は同程度でヘリウム雰囲気の炭素活量を高くしたものである。Fig. 7 に示されているように、He-7 の腐食試験片の浸炭量は He-1 とほとんど変わらない。これは He-1, He-2, He-7 のようなヘリウム雰囲気中で形成される Cr や Mn のち密な酸化膜が浸炭を抑える効果がある

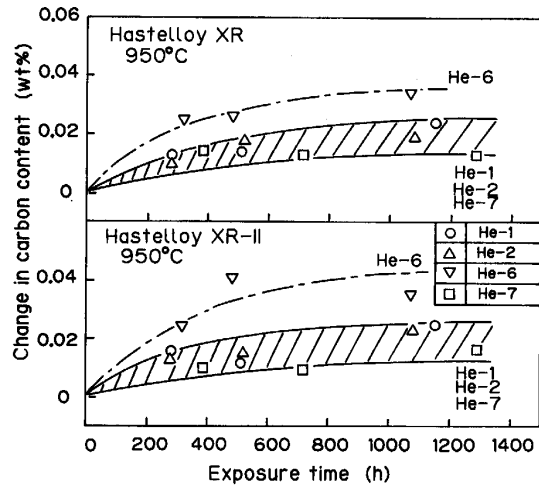


Fig. 7. Change in carbon content for Hastelloy XR and XR- II exposed to different helium environments.

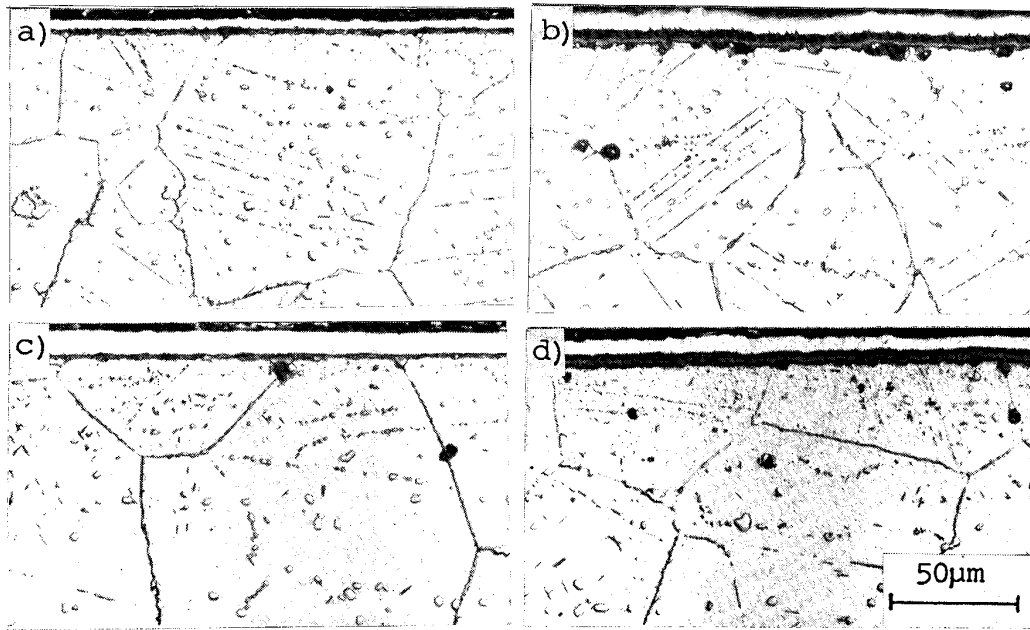
ことを示している。

Photo. 2 は He-6, He-7 の雰囲気中で試験した両合金の腐食試験片の顕微鏡組織である。He-1 や He-2 の雰囲気での顕微鏡組織は、He-7 と同様であった。一般に酸化膜は重量増加の少ない緻密な酸化膜がよいとされるが、He-6 で形成される酸化膜は薄く剝離しやすいウイスキー状酸化膜であり、Fig. 7 に示したように浸炭量も多く保護性に乏しいといえる。

4. 考 察

4.1 材料特性に及ぼすヘリウム中不純物の影響

Fig. 8 は本実験で行った He-1, He-2, He-6, He-7 の雰囲気および前報⁸⁾ で報告した He-4 の雰囲気中での Hastelloy XR および XR- II のクリープ破断時間を Cr の相安定図中に示したものである。クリープ試験条件は 950°C, 26 MPa である。He-4 の不純物組成は、



a) Hastelloy XR, He-6 (1 069 h)

c) Hastelloy XR-II, He-6 (1 069 h)

b) Hastelloy XR, He-7 (1 287 h)

d) Hastelloy XR-II, He-7 (1 287 h)

Photo. 2. Microstructures of Hastelloy XR and XR-II exposed to different helium environments at 950°C.

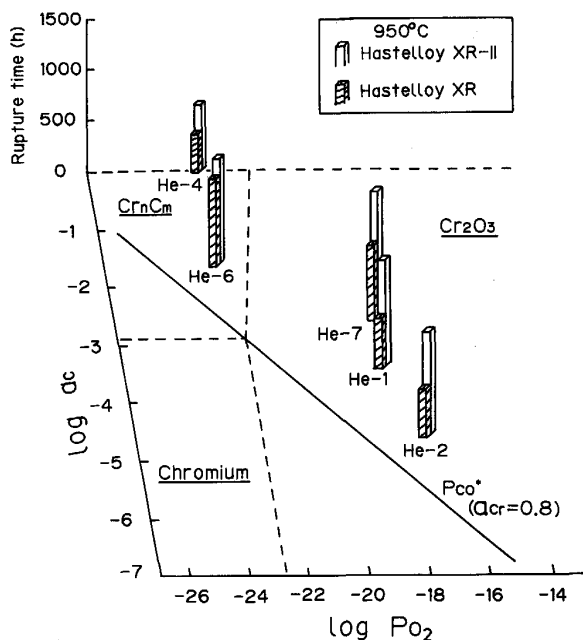


Fig. 8. Comparison of creep rupture times for Hastelloy XR and XR-II under 26 MPa in different helium environments indicated in stability diagram for chromium ($a_{Cr} = 0.8$) at 950°C.

H_2 : 500 (50), CO : 3 (0.3), CH_4 : 5 (0.5), H_2O : 0.05 μatm (0.005 Pa) であり, CH_4 の効果により He-4 は Cr の相安定図上炭素活量 1 ($\log a_C = 0$) の位

置となつている。He-1, He-2, He-7 のクリーブ破断時間は、両合金ともほとんど同じか、He-7 でやや長くなつている。He-6 ではハステロイ XR の破断時間は He-1 と比べると長くなつているが、ハステロイ XR-II ではほぼ同じである。一方、He-4 では両合金とも破断時間は He-1, He-2 に比べて短くなつている。He-4 や He-6 を含む Cr_nC_m の安定領域においては、クリーブ破断時間は He-1 に比べ長くなる場合もあれば、短くなる場合もある。その原因についての検討は 4.2 で行うが Cr_nC_m が安定となる極低酸素分圧、高炭素活量の領域はクリーブ破断特性がヘリウム中微量不純物の影響を受けやすい領域であるということが出来る。

次に腐食試験片の浸炭量については、Fig. 7 に示したように He-1, He-2, He-7 ではほぼ同程度とみなせるが、He-6 の浸炭量はそれらに比べて多い。He-7 は He-1 や He-2 に比べて炭素活量の高い雰囲気であるが、腐食試験片の浸炭量は増加していない。この結果より、 Cr_2O_3 の安定となる領域では炭素活量が多少高くなつても浸炭量はあまり変化しないということが出来る。He-6 では浸炭量が多く、ここで形成していたウイスキー状酸化膜は浸炭に対する保護皮膜としては不十分である。 Cr_nC_m の安定な領域では保護性のある安定酸化皮膜が形成しないため、浸炭量が多くなり、浸炭による脆化の問題が起これると考えられる。Ni 基耐熱合金では

高温での時効により脆化が進行するが、浸炭が起こると脆化はさらに進むことが報告されており²¹⁾²²⁾、浸炭による低温での脆化を防ぐ観点からはHe-6のような Cr_nC_m の安定領域は避けるべきであると考えられる。

本実験結果の浸炭脆化の防止とクリープ特性の雰囲気に対する安定性の観点から、また前報⁸⁾の脱炭によるクリープ強度低下を防ぐ観点から、 P^*_{CO} より上の Cr_2O_3 安定領域にあるヘリウム中不純物組成がクリープや腐食特性の変化の少ない領域といえる。

4.2 クリープ破断時間に及ぼすヘリウム中不純物の影響

Fig. 2 に示した He-1, He-2, He-6, He-7 の浸炭性ヘリウム雰囲気でのクリープ破断時間に及ぼす影響について検討する。 Hastelloy XR では He-1, He-2 の破断時間はほとんど等しく、低応力の試験では He-6 の破断時間は He-1 の約 1.7 倍、He-7 では約 1.4 倍となった。 Hastelloy XR-II では He-1, He-2, He-6 の破断時間はほとんど等しく、He-7 の破断時間はわずかに長い。 He-7 において高応力条件で両合金の再試験を行った結果も同様の結果であった。 一方、腐食試験片の浸炭量については、Fig. 7 に示したように、He-6 の浸炭量が多い。 クリープ破断材は腐食試験片とは異なり、表面に多くのき裂を含んでいる。 Photo. 1 に示したように、き裂の部分では表面酸化皮膜が割れ、合金表面が直接ヘリウム雰囲気と接触することになる。 そのためクリープ破断材では、炭素活量の高い He-7 において He-1 や He-2 より浸炭量は多くなると考えられる。

これまで高温ガス炉近似ヘリウム中でのクリープ破断強度に影響を与える因子としては、主に合金とヘリウム雰囲気間の炭素の移行がとりあげられてきた⁴⁾⁵⁾⁷⁾⁸⁾¹¹⁾。 インコネル 617⁵⁾⁷⁾¹¹⁾ や Hastelloy XR および XR-II⁸⁾ で脱炭はクリープ破断強度の著しい低下をもたらすことが示されている。 浸炭のクリープ破断強度に及ぼす影響に関しては、一部にクリープ破断時間を短くするという報告⁴⁾⁹⁾もあるが、比較的初期の実験結果である。 インコネル 617 に関する最近の実験結果¹¹⁾では浸炭はクリープ強度を高めることが確かめられている。 また、あ

らかじめ浸炭処理を施した Hastelloy XR では炭素量が 0.3% 程度までは炭素量の増加に伴い破断時間は増加することが示されている²³⁾。 このように Hastelloy XR に対して浸炭はクリープ破断強度を高めると考えられる。 これは、クリープ破断材の浸炭量が多くなる He-6 や He-7 でクリープ破断時間が長くなったことと対応している。

Hastelloy XR の浸炭によるクリープ破断強度の強化機構は、浸炭によつて粒界や粒内の炭化物の析出量が増加し、それが強化に作用していると考えられる。 一方、Hastelloy XR-II の場合には、既に粒内の微細析出が強化作用をしている¹³⁾ため、浸炭による強化の割合は Hastelloy XR より小さいと考えられる。 これらの考察結果は Table 3 に浸炭および脱炭のクリープ破断強度に及ぼす影響としてまとめられている。

前報⁸⁾ および Fig. 8 に示したように、 Cr_nC_m が安定となる He-4 の雰囲気では、Hastelloy XR および XR-II の破断時間は He-1 の 60~75% となり、この領域で破断時間の減少をもたらす要因があることが示唆された。 He-4 は CH_4 の効果により炭素活量 1 ($\log a_C = 0$) の位置にあるが、 CH_4 量は $5 \mu atm$ (0.5 Pa) と少なく、He-4 での浸炭量は He-1 や He-2 と同程度のごくわずかな量であった。 He-4 の炭素活量は高いにもかかわらず浸炭量は少ないことから、極低酸素分圧下であっても、(5)式の反応速度はかなり遅いと考えられる。 He-4 では Cr や Mn の酸化膜は形成されず、わずかな浸炭が起こつたが、破断時間はやや短くなつた。 このことから、このように Cr_2O_3 の解離圧より低い酸素分圧下では、脱炭ほどの大きな影響は引き起こさないが、強度低下要因があると考えられる。 このような極低酸素分圧下での弱化的原因は、酸化強化の欠如、炭素以外の浸入型固溶元素の喪失等が考えられるが、まだ明らかではない。 Table 3 にはこの極低酸素分圧下での弱化的もクリープ破断強度に影響を与える因子としてまとめられている。

Table 3 によれば、Hastelloy XR に対しては、He-6 では浸炭による強い強化作用と極低酸素分圧下で

Table 3. Effect of environmental factors on creep rupture strength of Hastelloy XR and XR-II in helium environment.

		Carburization	Decarburization	Degradation under very low oxygen partial pressure
Hastelloy XR	Strengthening	++		
	Weakening		++	+
Hastelloy XR-II	Strengthening	+		
	Weakening		++	+

の弱化作用が働き、破断寿命は長くなる。He-7では浸炭による強い強化作用のみが働くが、き裂部分だけでの浸炭であることから、長時間側ではHe-6ほど強化されていないと考えられる (Fig. 2)。ハステロイ XR-II ではHe-6において浸炭による強化と極低酸素分圧下での弱化が相殺しているのに対し、He-7では浸炭による強化のみが働いたとみることができる。

5. 結 言

高温ガス炉1次冷却系ヘリウム中でのクリープ挙動に及ぼす浸炭性ヘリウム雰囲気の影響を調べるため、不純物組成の異なるヘリウムを用いて、950°Cでハステロイ XR および XR-II のクリープ試験を行い、次の結果を得た。

(1)本実験で用いた浸炭性ヘリウム雰囲気では、両合金とも浸炭し、クリープ破断時間はHe-1(原研B型ヘリウム)と比べて同じか長くなつた。浸炭性の強い雰囲気中で破断時間が長くなつたことから、浸炭はクリープ強度を高めると考えられた。

(2)ヘリウム雰囲気の炭素活量が高くなつた場合、Cr₂O₃が不安定な極低酸素分圧下では腐食試験片の浸炭量が増加したが、Cr₂O₃の安定領域では浸炭量は増加しなかつた。

(3)両合金の各浸炭性ヘリウム雰囲気における破断時間の相違を、浸炭による強化の程度の違いと極低酸素分圧下で存在すると考えられる弱化因子を用いて説明した。

(4)高温ガス炉1次冷却系ではCr₂O₃安定領域となるよう酸素分圧を高め、脱炭を起こさないようCO分圧を保つことが、浸炭による脆化の防止とクリープ特性の劣化を防ぐ上で有効であることを示した。

クリープ破断材および腐食試験片の金相試験でご援助いただいた鈴木富男氏に感謝致します。また本研究の遂行上種々の助言をいただいた近藤達男燃料・材料工学部長に感謝致します。

文 献

- 1) 安野武彦: 鉄と鋼, 73 (1987), p. 917
- 2) D. S. WOOD, M. FARROW and W. T. BURK: Proc. Conf. Effects of Environment on Material Properties in Nuclear Systems (1971年7月) Paper No. 18 [British Nuclear Energy Society]
- 3) 仲西恒雄, 松本紀昭, 河田 修: 日本金属学会誌, 41 (1977), p. 263
- 4) 美野和明: 東京工業大学学位論文 (1981)
- 5) T. TANABE, Y. SAKAI, T. SHIKAMA, M. FUJITSUKA, H. YOSHIDA and R. WATANABE: Nucl. Technol., 66 (1984), p. 260
- 6) Y. KURATA, Y. OGAWA and T. KONDO: Nucl. Technol., 66 (1984), p. 250
- 7) Y. HOSOI and S. ABE: Metall. Trans. A, 6 (1975), p. 1171
- 8) 倉田有司, 小川 豊, 中島 甫: 鉄と鋼, 74 (1988), p. 380
- 9) 木内 清, 中島 甫, 近藤達男: 学振 123 委研究報告, 17 (1976), p. 307
- 10) F. SCHUBERT, U. BRUCH, R. COOK, H. DIEHL, P. J. ENNIS, W. JAKOBEIT, H. J. PENKALLA, E. HESSEN and G. ULLRICH: Nucl. Technol., 66 (1984), p. 227
- 11) R. GRACHT, P. J. ENNIS, A. CZYRSKA-FILEMONOWICZ, H. SCHUSTER and H. NICKEL: Proc. Int. Conf. on Creep (1986), p. 123
- 12) 新藤雅美, 近藤達男: 鉄と鋼, 68 (1982), p. 1628
- 13) Y. KURATA, K. SATO, T. NAKANISHI, K. SAHIRA and T. KONDO: Proc. Int. Conf. on Creep (1986), p. 97
- 14) O. KUBASCHEWSKI and E. EVANS: Metallurgical Thermochemistry (1958)[Pergamon Press]
- 15) R. A. U. HUDDLE: Proc. Conf. High Temperature Reactor and Process Applications (1974年11月), Paper No. 40 [British Nuclear Energy Society]
- 16) W. J. QUADAKKERS and H. SCHUSTER: Nucl. Technol., 66 (1984), p. 383
- 17) 日本原子力研究所, 高温工学試験研究炉設計室: 未公開資料 (私信)
- 18) W. J. QUADAKKERS: Werkstoffe und Korrosion, 36 (1985), p. 335
- 19) F. D. RICHARDSON: J. Iron Steel Inst., 175 (1953), p. 33
- 20) 小川 豊, 近藤達男: 日本原子力研究所報告, JAERI-M 8801 (1980)
- 21) P. J. ENNIS, K. MOHR and H. SCHUSTER: Nucl. Technol., 66 (1984), p. 363
- 22) M. SHINDO and H. NAKAJIMA: Nucl. Mater., 144 (1987), p. 20
- 23) 田村 学, 小川 豊, 倉田有司, 近藤達男: 日本原子力研究所報告, JAERI-M 82-032 (1982)