

## 論 文

高温ガス炉用 Ni 基耐熱合金のクリープ挙動に  
及ぼす脱炭性ヘリウム雰囲気の影響倉田 有司\*・小川 豊\*<sup>2</sup>・中島 甫\*Effect of Decarburizing 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 of Ni-base heat resistant alloys (Hastelloy XR and XR-II) were conducted at 950°C in four kinds of helium environments with different impurity compositions in order to examine the effect of decarburizing environment.

Both alloys were decarburized in a helium environment with low partial pressure of oxygen and carbon activity. The decarburization induced degradation of creep properties such as lower creep rupture strength, higher creep rate and earlier start of accelerating creep. Whether the decarburization of the Hastelloy XR and XR-II might occur or not in the primary helium coolant of high temperature gas-cooled reactor (HTGR) could be predicted by using a corrosion map of a stability diagram for chromium. Controlling impurities to maintain higher partial pressure of oxygen and carbon activity in primary helium coolant of HTGR is proposed in order to prevent degradation of creep properties of the materials caused by decarburization.

**Key words :** decarburization ; helium environment ; creep rupture strength ; creep rate ; Hastelloy XR ; stability diagram ; partial pressure of oxygen ; carbon activity.

## 1. 緒 言

高温ガス炉のヘリウム中間熱交換器等に使用される耐熱合金は、微量の不純物を含むヘリウム雰囲気中、800~950°Cの高温で長時間使用される。したがって、そのような条件下でクリープや疲労等の機械的性質を調べる事が重要である。

微量の H<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> 等を含む高温ガス炉1次冷却系ヘリウム中では、合金は低酸化ポテンシャル下での酸化、浸炭、脱炭等の腐食による特性変化を受ける。これらの現象は高温で重要な金属材料のクリープ性質に影響を及ぼすと考えられ、高温ガス炉1次冷却系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、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破断強度のばらつき等から、ヘリウム雰囲気効果について相異なる結果も報告されている<sup>1)~3)</sup>。著者らは高温ガス炉1次冷却系を近似した材

料試験用標準ガスである原研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のクリープ試験を行い、800~1000°Cでは腐食現象として酸化とわずかな浸炭が観察され、大気中と比べ数千時間まではクリープ破断挙動に違いはみられないことを報告した<sup>4)</sup>。

一方、浸炭性成分の少ない2次冷却系ヘリウム中<sup>3)5)</sup>や、1次冷却系ヘリウム中であつても環境に対して比較的敏感であるインコネル617のような合金<sup>6)</sup>では脱炭が起こり、クリープ破断強度の著しい低下を生じることが報告されている。2次冷却系においてはCH<sub>4</sub>の添加により脱炭を防ぎ得ると報告されている<sup>3)</sup>が、1次冷却系ではヘリウムは高温の炉心を通つてくるため不純物成分が多く、現象はより複雑である。また、ハステロイX系の合金は比較的脱炭しにくい合金として知られており<sup>7)</sup>、これまでこの合金で1次冷却系が脱炭性になった場合の研究はほとんど行われていない。

昭和61年10月本会講演大会にて発表 昭和62年1月28日受付 (Received Jan. 28, 1987)

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

\*2 日本原子力研究所東海研究所 工博 (Tokai Research Establishment, Japan Atomic Energy Research Institute)

実際の高温ガス炉1次冷却系の不純物組成がどのようなかを予測することは重要な問題であり、材料試験では他の高温ガス炉の運転経験等から推定した試験用近似ガス（たとえば原研B型ヘリウム）を用いている。一方高温ガス炉のヘリウム中不純物組成は、原子炉の運転温度や炉心構造、炉心材料、運転条件等によっても変化するものと考えられる。そのため、かなり極端な条件をも含む広い範囲にわたってヘリウム中不純物組成のクリープ挙動に及ぼす影響を調べておくことが必要である。

本研究の目的は、ハステロイX系の合金に対し、1次冷却系ヘリウム中の不純物がどのような組成になったとき脱炭が起こり、脱炭性ヘリウム雰囲気下でクリープ挙動がどのように変化するかを検討し、脱炭による著しいクリープ特性の劣化を引き起こさないための1次冷却系ヘリウム中の不純物組成について知見を得ることである。このために、既にインコネル617に対して報告されている高温ガス炉ヘリウム中でのCrのスタビリティ図(Stability diagram)を用いた腐食領域図<sup>8)</sup>を参考にし、ハステロイX系の合金に対して脱炭性ヘリウム雰囲気の調整を行い、その雰囲気中でクリープ試験と腐食試験を行った。

## 2. 実験方法

### 2.1 供試材

実験に用いた材料は、ハステロイXの耐酸化性およびクリープ強度改良材であるハステロイXRおよびXR-IIであり、その化学組成をTable 1に示す。高温ガス炉ヘリウム中での耐酸化性は、Mn, Si, Al量の調整によつて高められている<sup>9)</sup>。ハステロイXR-IIではさらにクリープ強度を高めるため、40 ppmのボロンが添加されている<sup>10)</sup>。

ヘリウム中クリープ試験に使用した材料は、両合金とも、外径58.5、肉厚9、長さ1000(mm)の管より採取された。管の最終熱処理は1190°C、1h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2mmの板より採取した。板の最終熱処理は1180°C、10min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6mm、標点間距離30mmの中実丸棒型試験片を用い、腐食試験には5×10×

2(mm)の短冊型試験片を用いた。クリープ試験片の標点間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行つて試験に供した。

### 2.2 脱炭性ヘリウム雰囲気の調整

本試験で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ることを目的としたため、脱炭が起こりやすい雰囲気となるようヘリウム中不純物の調整を行つた。この実験で用いたような微量不純物を含む流動ヘリウム雰囲気では、不純物ガス間の反応は遅く、熱平衡には達していないと考えられる。そこで、これまで高温ガス炉ヘリウム中での腐食挙動を解析するために提案されたいくつかの方法<sup>8)11)12)</sup>のうち、ヘリウム中不純物の反応速度の相違による平衡状態からのずれを考慮し、Crのスタビリティ図を用いる方法<sup>8)</sup>を参考にし、本研究では、以下のような方法によりヘリウム雰囲気の特徴を求め、脱炭性ヘリウムの調整を行つた。

H<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>等を含むヘリウム雰囲気中の酸素分圧と炭素活量は次のような式より、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<sup>13)</sup>。

酸素分圧

$$H_2O = H_2 + \frac{1}{2} O_2 \quad P^{1/2} O_2 = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} \cdot K_1 \quad \dots \dots (1)$$

$$CO_2 = CO + \frac{1}{2} O_2 \quad P^{1/2} O_2 = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} \cdot K_2 \quad \dots \dots (2)$$

炭素活量

$$CO + H_2 = [C] + H_2O \quad a_C = \frac{P_{CO} \cdot P_{H_2}}{P_{H_2O}} \cdot K_3 \quad \dots (3)$$

$$2CO = [C] + CO_2 \quad a_C = \frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2}} \cdot K_4 \quad \dots \dots (4)$$

$$CH_4 = [C] + 2H_2 \quad a_C = \frac{P_{CH_4}}{P_{H_2}^2} \cdot K_5 \quad \dots \dots (5)$$

ここで、P<sub>O<sub>2</sub></sub>は酸素分圧、P<sub>H<sub>2</sub>O</sub>, P<sub>H<sub>2</sub></sub>, P<sub>CO<sub>2</sub></sub>, P<sub>CO</sub>, P<sub>CH<sub>4</sub></sub>はそれぞれH<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>の分圧、a<sub>C</sub>は炭素活量であり、K<sub>1</sub>~K<sub>5</sub>は反応の平衡定数である。ここでは、(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徴を示す酸素分圧、炭素活量とすることとした。ただし、(5)のCH<sub>4</sub>分解の反応はこのような低分圧では反応速度が遅く<sup>8)</sup>、また、金属表面に酸化皮膜が形成している場合には浸炭反応への

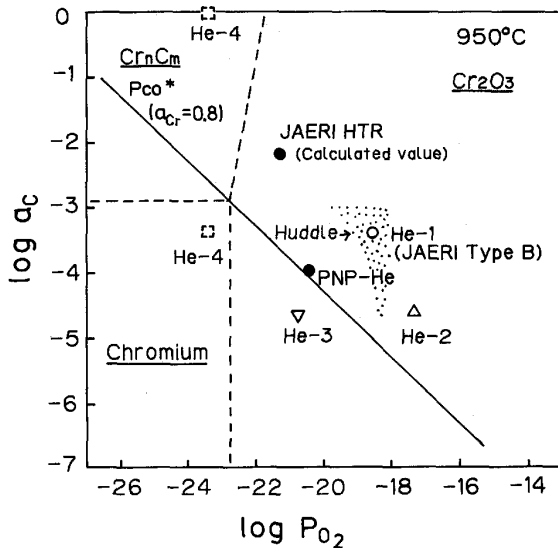
Table 1. Chemical composition of specimens (wt%).

	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.

	$\mu\text{atm (Pa)}$				
	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> 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-3	500 (50)	3 (0.3)	—	5 (0.5)	1 (0.1)
He-4	500 (50)	3 (0.3)	—	5 (0.5)	0.05 (0.005)

\* JAERI Type B helium

Fig. 1. Carbon activity and oxygen partial pressure of different helium environments in stability diagram for chromium ( $a_{Cr}=0.8$ ) at  $950^{\circ}\text{C}$ .

寄与は小さいと考えられるため、通常の場合、(5)の反応は除くこととした。しかしながら、酸素分圧が非常に低く、金属表面にはCrなどの酸化皮膜が形成されない場合には、(5)の反応が寄与することも考えられる。

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。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およびHe-3では、H<sub>2</sub>、CO、CO<sub>2</sub>の分圧が変えてあり、He-2は高酸素分圧、低炭素活量、He-3は低酸素分圧、低炭素活量となっている。He-4の場合には、水分の添加は行わず、配管等からの脱着によつて混入する水分を低水分領域が測定可能な電解型水分計を用いて測定した。他の不純物はHID検出器付ガスクロマトグラフにより測定した。

さきに述べたような計算より求めたHe-1からHe-4の酸素分圧と炭素活量をFig. 1に示す。この図には、H<sub>2</sub>O、CO<sub>2</sub>を1 $\mu\text{atm}$ (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<sup>14)</sup>や西ドイツのPNPヘリウム<sup>8)</sup>、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<sup>15)</sup>(JAERI HTR)もあわせて示してある。また、 $950^{\circ}\text{C}$ でCrの安定な領域、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の領域、Cr炭化物の領域も示されている。このようなCrのスタビリティ図作成に際しては、ハステロイX系の合金はインコネル617( $a_{Cr}\approx 0.6$ )に比べ脱炭が起こりにくく、 $a_{Cr}=0.8$ と推定される<sup>16)</sup>ので、 $a_{Cr}=0.8$ とし、Cr<sub>n</sub>C<sub>m</sub>としてはCr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>を用いて計算を行った<sup>17)</sup>。Fig. 1では、Cr、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Cr<sub>n</sub>C<sub>m</sub>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 $P_{CO}^*$ <sup>8)</sup>( $\log a_C = \log K + \log P_{CO}^* - \frac{1}{2} \log P_{O_2}$ ,  $K: \text{CO} = \text{C} + \frac{1}{2} \text{O}_2$ の反応の平衡定数,  $P_{CO}^*$ : 臨界CO分圧)が引かれている。脱炭および浸炭は、ヘリウム雰囲気と合金の炭素活量の違いにより起こるが、脱炭が起こるのは、Crの酸化膜が形成しないような低酸素分圧ではヘリウム雰囲気の炭素活量が合金の炭素活量より低い領域、Crの酸化膜形成時にはこの $P_{CO}^*$ より下の領域となる。Crの酸化膜が形成してもCOは酸化膜を通して合金/酸化膜の界面に到達すると考え、この領域では、合金/酸化膜界面での炭素活量が合金の炭素活量より低くなるため、脱炭が起こるとされている<sup>8)16)</sup>。このようなCrのスタビリティ図を用いた予測では、ハステロイXRおよびXR-IIの脱炭は、He-3およびCH<sub>4</sub>の寄与を考慮しない場合のHe-4(He-4では(5)式を考慮した場合としない場合の両方をFig. 1中に示した。)で起こると推定される。

### 2.3 クリープ試験および腐食試験

クリープ試験には、ヘリウム雰囲気効果を調べるために開発された単式のヘリウム中クリープ試験機<sup>18)</sup>を用いた。この試験機の特徴は、高温部に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を用いている点にある。ヘリウムは石英の管を通してクリープ試験片近傍に導入され、その管の出口付近に腐食試験片を吊り下げた。ヘリウム中腐食挙動は、ハステロイXRおよびXR-IIの腐食試験片を用いて、おのおののクリープ試験の間、クリープ試験機内で同時に腐食試験を行うことにより調べた。

Crのスタビリティ図による予測では、合金の炭素活量およびCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の平衡分圧が高くなる高温で脱炭が起こりやすくなるため、クリープ試験は、 $950^{\circ}\text{C}$ で、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間の変位をダイヤルゲージにより読みとった。雰囲気としては、2.2で述べたHe-1からHe-4を1気圧で用い、クリープ試験機1台当たりのヘリウム流量は1.2 l/minとした。

### 3. 実験結果

#### 3.1 ヘリウム中クリープ特性

Fig. 2 は Hastelloy XR および XR-II の各ヘリウム雰囲気中での応力-破断時間曲線を示している。両合金とも He-1, He-2 では破断時間はほとんど等しいが, He-3 では破断時間は著しく短くなり, He-4 ではそれらの中間となっている。He-3 では応力-破断時間曲線の勾配が急であり, 長時間側で強度低下の割合が大きく, 雰囲気効果がより顕著に現れていることを示している。He-3 では破断時間は He-1 や He-2 に比べ 1/2~1/3 に低下しているが, クリープ破断強度を高めてある Hastelloy XR-II の方が強度低下の割合は大きいといえる。

Fig. 3 は Hastelloy XR と XR-II の各ヘリウム雰囲気

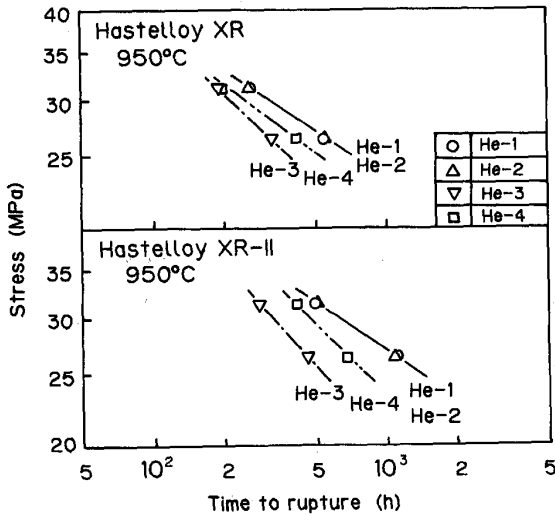


Fig. 2. Comparison of creep rupture times in different helium environments.

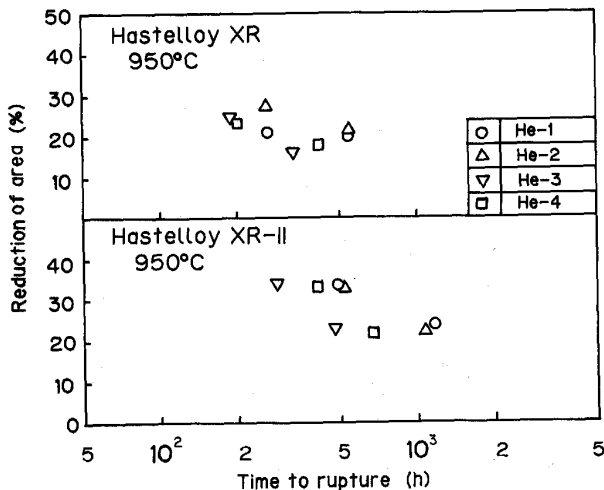


Fig. 3. Comparison of creep-rupture ductility in different helium environments.

気でのクリープ破断絞りと破断時間との関係を示したものである。破断伸びは破断絞りとはほぼ同程度の値であったので, ここでは破断絞りについての結果を示した。両合金とも, 同一応力ではヘリウム雰囲気が異なっても, 破断絞りはほぼ同程度の値をとっている。また, 破断絞りは破断時間の増加とともに低下していく傾向があるが, Hastelloy XR に比べ XR-II の方が破断絞りは大きい。

Fig. 4 は 950°C, 26 MPa で各ヘリウム雰囲気における Hastelloy XR のクリープ曲線を示している。Fig. 5 は同じ条件下での Hastelloy XR-II のクリープ曲線の比較である。両合金とも He-1, He-2 の雰囲気では, クリープ破断時間だけでなく, クリープ変形挙動にもほとんど違いはみられない。He-3 の雰囲気では, クリープの初期段階では他の雰囲気とはほぼ同じクリープ速度を示しているが, 時間が進むに従い, 早期に急速な加速クリープが現れ破断に至っている。He-4 では He-1, He-2 と He-3 の中間のクリープ変形挙動を示している。このように, クリープ速度が増し, 加速クリープ開始が非常に

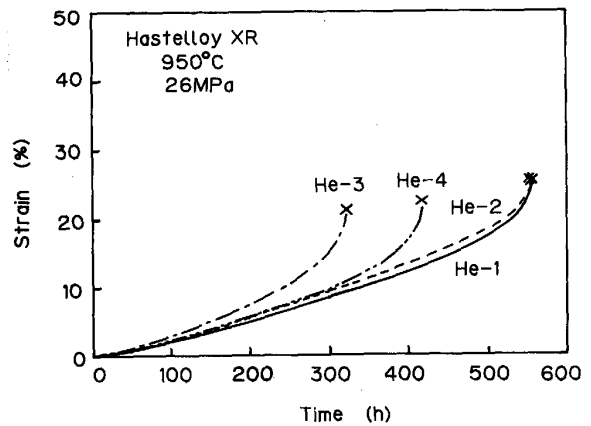


Fig. 4. Comparison of creep curves for Hastelloy XR in different helium environments.

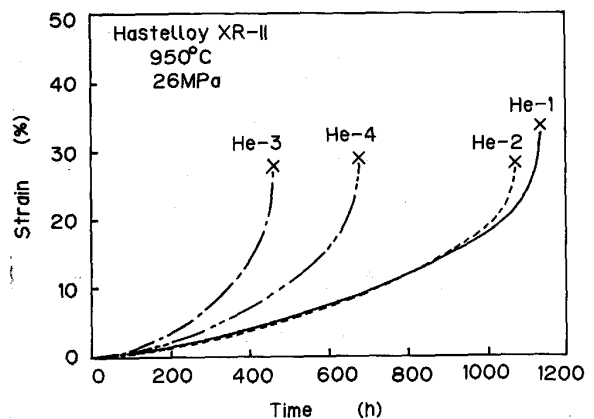


Fig. 5. Comparison of creep curves for Hastelloy XR-II in different helium environments.

早くなることは、クリープ条件下での材料の使用を考えたとき、構造設計上問題となるであろう。ヘリウム中不純物組成の異なる He-1 から He-4 の雰囲気でのクリープ試験の結果、He-3 の雰囲気でも最も著しい破断時間の減少が起こり、クリープ挙動に大きな影響を与える腐食損傷が起こったことが示唆される。

3.2 ヘリウム中腐食特性

Fig. 6 は各ヘリウム雰囲気で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プ破断時間にクリープ試験開始までの試験温度での加熱時間を加えた

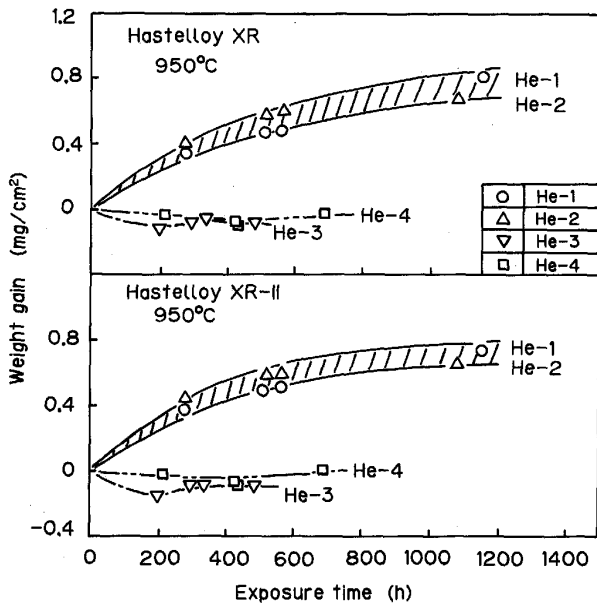


Fig. 6. Relationship between weight gain and exposure time in different helium environments.

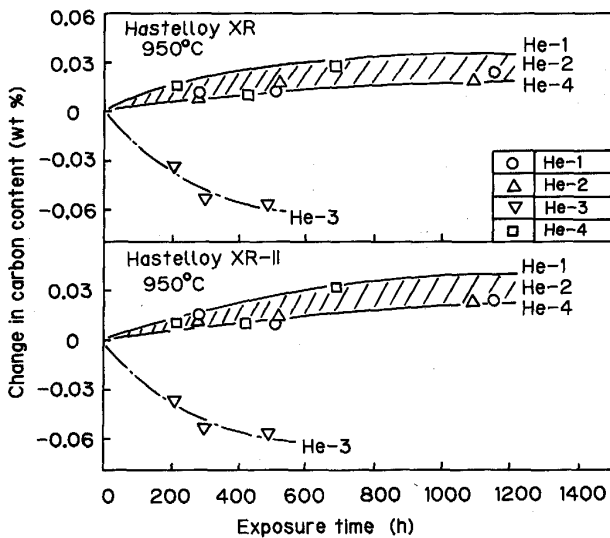


Fig. 7. Change in carbon content for Hastelloy XR and XR-II exposed to different helium environments.

時間とした。両合金とも、He-1, He-2では重量増加を示し、He-3, He-4では重量変化はほとんど見られない。腐食試験片表面は、クリープ破断材と同様に、He-1, He-2では Cr, Mn を主体とした灰黒色の酸化膜に覆われ、He-3では Mn と Cr からなる薄緑色のウィスカー状酸化膜が形成していた。He-4では Cr や Mn の酸化膜は形成されなかつた。He-3 のウィスカー状酸化膜は X線回折により  $MnCr_2O_4$  スピネル酸化物<sup>9)</sup>と同定された。

腐食試験片の炭素含有量の変化については、Fig. 7 に示すように、両合金とも、He-1, He-2, He-4では浸炭が起こり、He-3では脱炭が起こった。Fig. 7 の斜線部で示されるように、He-1, He-2, He-4 の雰囲気での浸炭は、時間とともに徐々に進行していくのに対し、脱炭は初期から急速に進行し、速度は徐々に遅くなっている。He-3 の雰囲気では両合金とも急激な脱炭が起こり、脱炭がクリープ破断時間の減少、加速クリープ早期開始など最も著しいクリープ特性の劣化の原因と考えられた。

4. 考 察

不純物組成の異なるヘリウム雰囲気中でのクリープ試験と腐食試験の結果をもとに、クリープ挙動に及ぼすヘリウム中不純物の影響および脱炭による組織変化とク

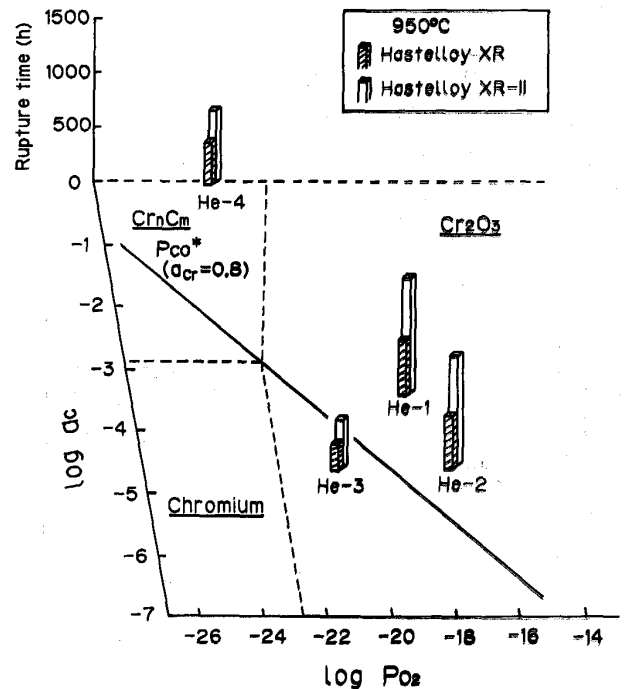


Fig. 8. Comparison of creep rupture times for Hastelloy XR and XR-II under 26 MPa in different helium environments indicated in stability diagram for chromium ( $a_{Cr}=0.8$ ) at 950°C.

リープ挙動について考察する。

4.1 クリープ挙動に及ぼすヘリウム中不純物の影響

He-1 から He-4 の異なるヘリウム雰囲気中でのクリープ破断試験結果をまとめると、Fig. 8 のようになる。すなわち、Fig. 8 は Cr のスタビリティ図上に He-1 から He-4 の位置と、950°C、26 MPa での Hastelloy XR および XR-II のクリープ破断時間を表している。Fig. 8 の He-3 で脱炭が起こり、実際に著しいクリープ破断時間の減少が認められている。Fig. 8 の He-1 と He-2 は、酸化とわずかな浸炭が起こる同一の腐食領域にあり、Hastelloy XR、XR-II ともクリープ破断時間にほとんど違いは認められず、この領域はクリープ特性の上からは材料が安定して使用される領域であるといえる。He-4 の雰囲気では脱炭が起こらず浸炭が起こっていたので、He-4 は Fig. 8 に示したように、 $\log a_c=0$  の位置になると考えられた。He-4 でのクリープ破断時間は He-1、He-2 と He-3 の中間となり、脱炭が起こらない場合でもクリープ破断時間の減少が起こる場合があることも示された。

Fig. 1 に示されているように、現在原研で計画している高温工学試験研究炉の1次冷却系不純物の推定値<sup>15)</sup>は、He-1 や He-2 と同一の腐食領域にあるといえる。この領域では酸化と浸炭が起こり、特に著しい腐食損傷は起こらないと考えられるが、1次冷却系不純物の組成は原子炉の運転条件や高温機器内の場所等によっても変化するものと考えられるので、実際の炉では各場所での1次冷却系不純物の監視が必要となるであろう。また、場合によっては、精製系等をくふうすることによって不純物の制御をすることが必要となるかもしれないが、その場合には、酸素分圧を高めることと炭素活量を高めるため CO 分圧を臨界 CO 分圧  $P_{CO}^*$  ( $\sim 10 \mu\text{atm}$  [ $\sim 1\text{Pa}$ ]) 以上に上げることが、脱炭等の損傷を防ぐ指標となると考えられる。

He-4 の雰囲気では、金属表面には Cr や Mn の酸化膜は形成されず、浸炭が起こったが、クリープ破断時間は He-1、He-2 と He-3 の中間であつた。He-4 のクリープ破断時間が He-1、He-2 に比べ短くなつていることから、この雰囲気で脱炭以外の強度を低下させる損傷があることも考えられる。He-4 では Cr や Mn の酸化膜が形成されないことから、いわゆる酸化強化が起こらないということも推定される。Fig. 9 は重量増加量から浸炭量を引いた値を腐食時間に対して示したものである。酸化膜が形成される場合には、この値は通常酸素増加量に対応するが、He-4 ではこの値が負となつているため、炭素以外の侵入型固溶元素の喪失や比較的融点の低い合

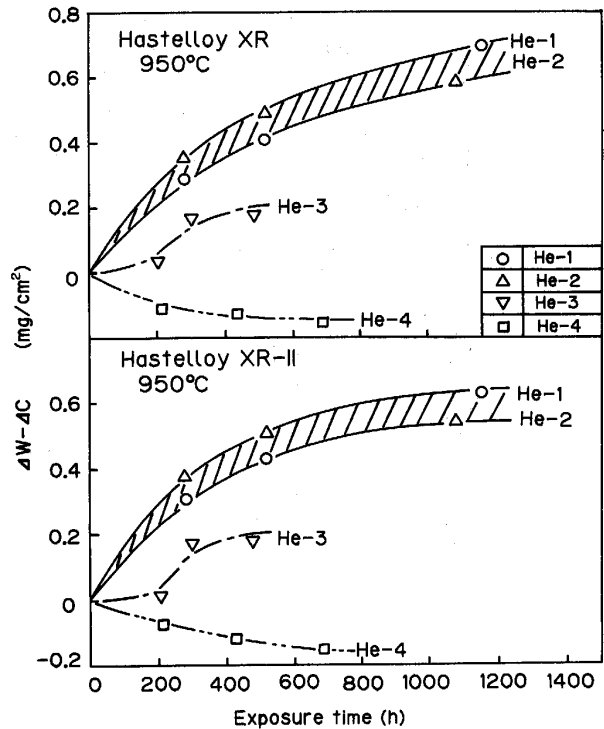
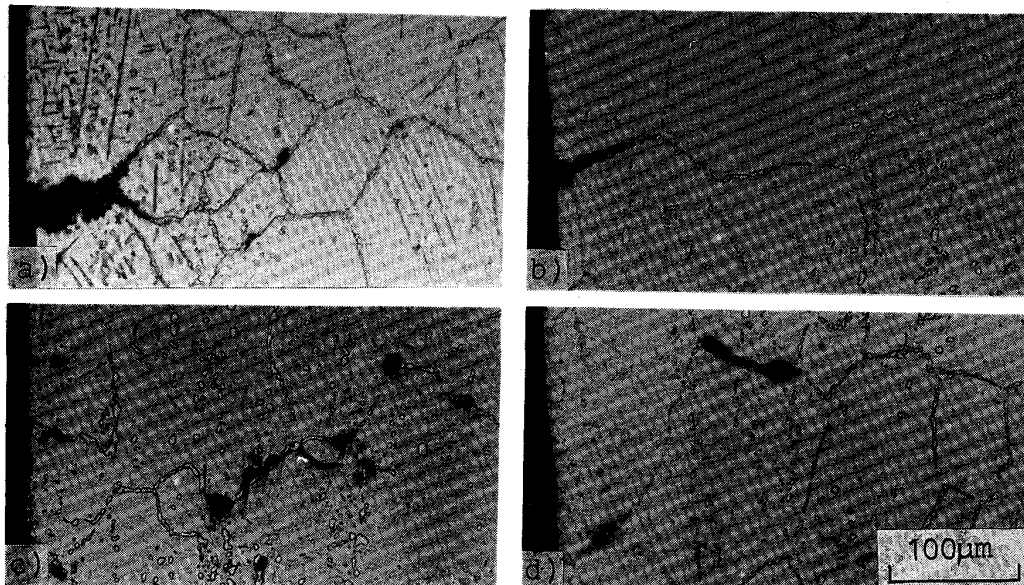


Fig. 9. Relationship between  $\Delta W$  (Weight gain) -  $\Delta C$  (Carbon increase) and exposure time in different helium environments.

金元素の蒸発が強度低下に影響していることも考えられる。ところで、Fig. 8 の He-4 では  $\text{CH}_4$  の分解により浸炭が起こると考えたが、 $\text{CH}_4$  と  $\text{H}_2\text{O}$  が反応し結果として CO の関与する反応の炭素活量が高くなり、浸炭が起こるとする考え方<sup>8)16)</sup>もある。今後、He-4 のような領域や炭素活量と酸素分圧が高い領域でも、腐食挙動とクリープ挙動へのヘリウム中不純物の影響を確認することが必要であろう。

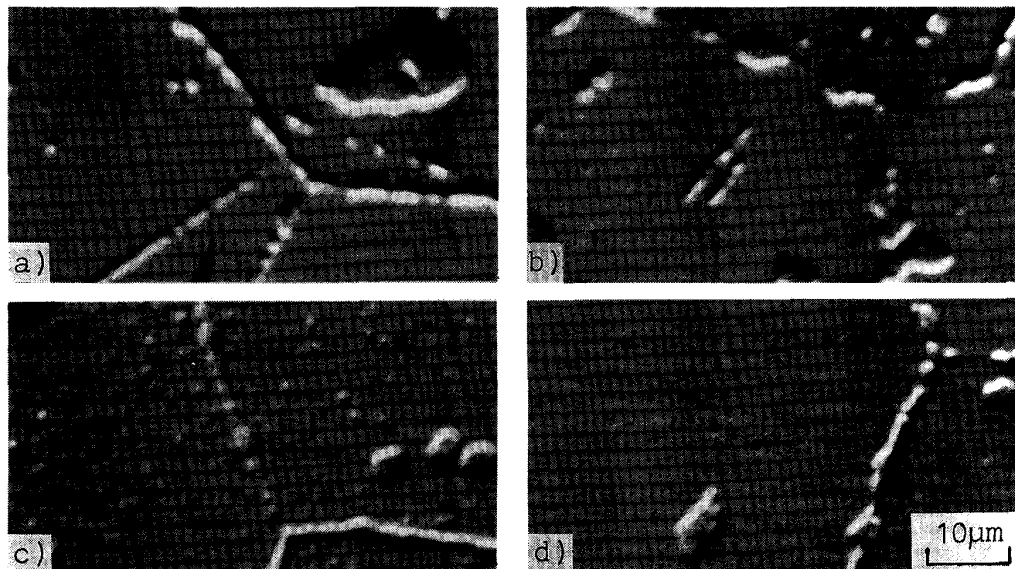
4.2 脱炭による組織変化とクリープ挙動

Photo. 1 は異なるヘリウム雰囲気での Hastelloy XR および XR-II クリープ破断材の光顕組織を示している。He-2 および He-4 での組織は、He-1 の場合とほぼ同様であつたため、ここでは He-1 と He-3 の結果を示した。腐食試験片およびクリープ破断材の炭素分析の結果では、両合金とも He-1、He-2、He-4 では浸炭が起こり、He-3 では脱炭が起こつていた。浸炭が起こつた場合には、表面付近に炭化物の密な部分も観察された。インコネル 617 が 1000°C で脱炭した場合には、炭化物がほとんど認められない明瞭な脱炭域が観察されるようである<sup>3)</sup>が、Hastelloy XR あるいは XR-II が 950°C、He-3 の雰囲気では脱炭した場合には、それほど明瞭な脱炭域は認められないようである。しかしながら、より詳細に観察すると、Photo. 1 a) b) の光顕観察や Photo. 2 a)



a) Hastelloy XR, He-1      b) Hastelloy XR, He-3  
c) Hastelloy XR-II, He-1    d) Hastelloy XR-II, He-3

Photo. 1. Microstructures of Hastelloy XR and XR-II ruptured at 950°C under 26 MPa in He-1 and He-3.



a) Hastelloy XR, He-1      b) Hastelloy XR, He-3  
c) Hastelloy XR-II, He-1    d) Hastelloy XR-II, He-3

Photo. 2. SEM images of cross sections of Hastelloy XR and XR-II exposed to different helium environments at 950°C.

b)のSEM観察により示されているように、ハステロイ XR については、He-3で粒界析出物が減少し、連続した粒界析出物が失われていることがわかる。また、ハステロイ XR-II については、Photo. 2 c) d) に示すように、He-3では特に粒内の微細析出物が消失している。

ハステロイ XR および XR-II の 950°C 付近での時効による析出物は、主に  $M_6C$  型および  $M_{23}C_6$  型の炭化物である。粒界炭化物は、インコネル 617 の場合<sup>3)</sup>と同様に粒界移動を抑えることによりクリープ強度を高めると考えられる。また、ハステロイ XR-II の場合には、

粒内の微細析出物 (Cr を主体とした炭化物) がクリープ強度を高めるのに寄与していると考えられる<sup>10)</sup>。これらの点より、脱炭による粒界炭化物の減少や粒内の微細析出物の消失がクリープ強度を低下させたものと推察される。

ハステロイ XR および XR-II を 950°C, He-3 の雰囲気中で 200~500 h 腐食すると、腐食試験片の炭素含有量は 0.01~0.03% に低下するが、粒界や粒内の疎大な炭化物はまだ残った組織を呈する。クリープ試験片の場合には、ここで用いた腐食試験片に比べ、表面積/体積の割合が小さいため、脱炭量は少なかつたが、腐食試験片と同様の脱炭挙動を示した。950°C, He-3 の雰囲気では、ハステロイ XR および XR-II の場合、脱炭した部分でも比較的大きな炭化物が残っているため、脱炭深さを明確に定義することは困難であつたが、顕微鏡観察や微小硬度の測定より推定した脱炭深さは、約 200 h で 400~500 μm であつた。脱炭深さを 400 μm とし、脱炭部はクリープ強度に寄与しないとして計算すると、非脱炭部の応力は 1.3 倍となり、破断寿命は 1/3 程度になる。脱炭が起こつた He-3 での破断寿命がこの値より大きいのは、脱炭深さの時間依存性および脱炭部のクリープ強度への寄与を考慮していないためと考えられる。より定量的な評価のためには、これらの点を考慮し、クリープ強さの複合則、線型損傷則等を用いた詳細な解析が必要であろう。

## 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脱炭性雰囲気の影響を調べる目的で、不純物組成の異なる He-1 から He-4 の雰囲気を用いて、950°C で、ハステロイ XR およびボロン添加によりクリープ強度を高めたハステロイ XR-II のクリープ試験を行い、次の結果を得た。

(1) Cr のスタビリティ図より脱炭が予測された He-3 の雰囲気 (低酸素分圧, 低炭素活量) で、両合金は脱炭し、クリープ破断時間は著しく減少した。脱炭は、クリープ破断強度の低下、クリープ速度の上昇、加速クリープの早期開始といったクリープ特性の著しい劣化をもたらした。

(2) 高温ガス炉 1 次冷却系を近似した標準ヘリウムとして、従来より用いてきた He-1 (原研 B 型ヘリウム) に比べ、酸素分圧が高く炭素活量が低い He-2 では、両合金とも、He-1 の場合とクリープ挙動に違いは認められなかつた。He-1 と He-2 は Cr のスタビリティ図中で同一の腐食領域にあり、両雰囲気とも酸化とわずかな浸

炭が起こつた。

(3) 酸素分圧が最も低い He-4 の雰囲気では、Cr や Mn の酸化膜は形成されず、浸炭が起こつた。クリープ挙動は He-1, He-2 と He-3 の中間の挙動を示した。

(4) ハステロイ XR と XR-II では、脱炭による強度低下の割合は XR-II の方がやや大きかつたが、不純物組成の異なるヘリウムに対してはほぼ同様の挙動を示した。

(5) 高温ガス炉 1 次冷却系における脱炭の予測については、ハステロイ XR および XR-II に対しても、Cr のスタビリティ図が有効であることを明らかにした。高温ガス炉 1 次冷却系で、これらの合金の著しい材質劣化を招かないためには、酸化膜を形成すると同時に、脱炭によるクリープ特性の低下を引き起こさないようヘリウム中不純物 (特に CO) を制御することが重要であるとの結論を得た。

## 文 献

- 1) D. S. WOOD, M. FARROW and W. T. BURK: Proc. Conf. Effects of Environment on Material Properties in Nuclear Systems, Paper No. 18 (1971 年 7 月) [British Nuclear Energy Society]
- 2) 仲西恒雄, 松本紀昭, 河田 修: 日本金属学会誌, **41** (1977), p. 263
- 3) 美野和明: 東京工業大学学位論文 (1981)
- 4) Y. KURATA, Y. OGAWA and T. KONDO: Nucl. Technol., **66** (1984), p. 250
- 5) Y. HOSOI and S. ABE: Metall. Trans. A, **6** (1975), p. 1171
- 6) T. TANABE, Y. SAKAI, T. SHIKAMA, M. FUJITSUKA, H. YOSHIDA and R. WATANABE: Nucl. Technol., **66** (1984), p. 260
- 7) 科学技術庁金属材料技術研究所: 高温還元ガス利用による直接製鉄技術の研究開発 [超耐熱合金の研究開発]—最終成果報告書—(1981), p. 97
- 8) W. J. QUADAKKERS and H. SCHUSTER: Nucl. Technol., **66** (1984), p. 383
- 9) 新藤雅美, 近藤達男: 鉄と鋼, **62** (1976), p. 1540
- 10) Y. KURATA, K. SATO, T. NAKANISHI, K. SAHIRA and T. KONDO: Proc. Int. Conf. on Creep (1986), p. 97
- 11) 岡田雅年, 野田哲二: 防食技術, **29** (1980), p. 343
- 12) K. G. E. BRENNER and L. W. GRAHAM: Nucl. Technol., **66** (1984), p. 404
- 13) O. KUBASCHEWSKI and E. EVANS: Metallurgical Thermochemistry (1958) [Pergamon Press]
- 14) R. A. U. HUDDLE: Proc. Conf. High Temperature Reactor and Process Applications, Paper No. 40 (1974 年 11 月) [British Nuclear Energy Society]
- 15) 日本原子力研究所, 多目的高温ガス実験炉設計室: 私信
- 16) W. J. QUADAKKERS: Werkstoffe und Korrosion, **36** (1985), p. 335
- 17) F. D. RICHARDSON: J. Iron Steel Inst., **175** (1953), p. 33
- 18) 小川 豊, 近藤達男: 日本原子力研究所報告, JAERI-M 8801 (1980)