研究論文

1002. 高温ガス炉近似ヘリウム雰囲気における ハステロイ XR のクリープおよび破断挙動

小川 豊^{*,†}, 倉田有司^{*},
鈴木富男^{*}, 中島 甫^{*}, 近藤達男^{*}

(1993年 11月12日 受理)

Creep and Rupture Behavior of Hastelloy XR in Simulated HTGR Helium

By Yutaka OGAWA, Yuji KURATA,
Tomio SUZUKI, Hajime NAKAJIMA and Tatsuo KONDO

Creep and rupture tests were conducted on Hastelloy XR (a modified version of the conventional Hastelloy X) at 1,073, 1,173 and 1,273 K in simulated high-temperature gas-cooled reactor helium. The test section of creep testing machine was designed and constructed with special care for impurity chemistry in helium. A device for counting Moire patterns was developed for contamination-free creep strain measurement. The test results up to 10,000 h showed no significant degradation in creep properties. Comparing the data on the stresses to rupture, to cause 1% total strain and to the onset of tertiary creep, the stress to cause 1% total strain is judged to be the dominant factor for the allowable stress (S_r) in the ASME Code. Carbon analysis for ruptured specimen showed that carburization was limited to the region near the ruptured portion and slight carbon intrusion occurred only in the early stage of exposure. Surface cracks were not responsible for creep-rupture, because they were blunted at the depth of approximately 100 μm from the specimen surface at 1,173 K and 200 μm at 1,273 K. Internally formed cracks were initiated at the sites of carbide precipitation at grain boundary, growing nearly perpendicular to the stress axis. Recrystallization observed was localized at 1,173 K but became pronounced at 1,273 K. Creep deformation enhanced coarsening of the grain boundary carbide under tensile stress.

KEYWORDS : HTGR type reactors, helium, controlled atmospheres, Hastelloy XR, creep, creep rate, rupture stress, carburization, microstructure, surface crack, inner crack, recrystallization, grain boundary, carbides, temperature dependence

I. 緒 言

ヘリウム(He)を冷却材とする高温ガス炉は、安全性が高く、熱の利用効率も高いので、日本原子力研究所(原研)は原子炉出口温度1,223 K, 熱出力30 MW の「高温工学試験研究炉」⁽¹⁾の建設を進めている。Heは不活性気体であるが、高温ガス炉のHeでは微量の H_2 , H_2O , CO , CO_2 , CH_4 の混入は不可避なので、これらの微量不純物が酸化、脱

浸炭等により構造材のクリープ特性に影響を与えられ、と考えられる。このためHe中のクリープ試験が多数行われてきた^{(2)~(8)}。しかしHeの環境効果(不純Heの材料特性に及ぼす影響)については、無視できるか否かの一義的な結果が得られていない。この理由としては、試験に用いた合金、He中の不純物組成、He流量等の相違が挙げられる。そ

* 日本原子力研究所 (Japan At. Energy Res. Inst.)

† 現在、東北大学金属材料研究所 (Tohoku Univ.)

ここで著者らは、所定の不純Heを十分に試料表面に供給するという、Heの純度管理を特に重要視した試験を行なった。

約1,100 K以上の高温構造設計に要求される材料試験データの中で、長時間の試験が必要なために最も取得が困難なものは、 1×10^4 h以上の長時間におけるクリープ破断強さ、加速クリープ開始応力、1%全ひずみを生じる応力等である。著者らは、高温ガス炉の冷却系を近似した原研B型He中で、ハステロイXの耐食性を改善したハステロイXRについて、1,073~1,273 Kで長時間のクリープ試験を実施している。 5×10^3 hまでの結果に関しては、表面酸化と微量の浸炭は起こるが、不純Heによるクリープ特性の劣化は認められず、また大気中のクリープ挙動との差異はないことを報告した⁽⁹⁾。本報では、 1×10^4 hまでのクリープおよび破断挙動、浸炭挙動、破断材の組織観察等の結果を述べる。

Table 1 Chemical composition of Hastelloy XR (mass %)

	Cr	Fe	C	Si	Co	Mn	B
Hastelloy X (ASTM B435)	20.5~23.0	17.0~20.0	0.05~0.15	max. 1.00	0.5~2.5	max. 1.00	—
Hastelloy XR	21.90	18.23	0.07	0.27	0.04	0.88	0.0003
	Mo	P	S	W	Al	Ti	Ni
Hastelloy X (ASTM B435)	8.0~10.0	max. 0.04	0.030	0.2~1.0	—	—	Remainder
Hastelloy XR	9.13	0.005	0.005	0.47	0.03	0.02	Remainder

試験片はFig. 1に示す通りで、平行部が $\phi 6 \times 30$ G. L(mm)である。ゲージ間の変位測定用ショルダを取り付け易いように $\phi 6.5$ 部の長さを5 mmとした。クリープひずみデータを取得するには $\phi 10 \times 50$ G. L(mm)の試験片が標準型とされているが、Heの環境効果を検討するため $\phi 6$ のものにした。この試験片は $\phi 15$ の丸棒から採取した。丸棒は一般に熱間鍛造で製造するが、組織の均一性を高めるために熱間圧延の工程を多くとり製造したもので、最終の熱処理温度は1,453 K、結晶粒度はASTMのNo. 3~4であった。試験片の平行部表面は1200番までエミリー紙研磨を施してからダイヤモンド・ペースト研磨を行い、表面の加工変質層を除去した。

II. 素材および実験方法

1. 供試材

ハステロイXはNi基の22Cr-18Fe-9Mo-1Co-0.5W合金で、超耐熱合金としては最も広く使用されている。原研のJMTRに設置されているインパイル・ガスループOGL-1の炉内仕切管はハステロイX製で、温度1,173 K、 7×10^3 hごとに交換し 3.5×10^4 hを超える運転実績を有している。ハステロイXRはこれを原子炉用に改善したもので、分析値をTable 1に示す。ハステロイXの規格(ASTM B435)に比較して、誘導放射能を低くすべくCoの含有量を低くした。また高温ガス炉近似He中の耐食性を高めるためMn量を多くし、AlとTiを低減化して粒界および局部侵食を抑制したものである⁽¹⁰⁾。

2. Heとテストセクション

試験雰囲気は、原研B型と称する高温ガス炉近似Heで、組成はTable 2に示す通りである。ここで $H_2/H_2O = 170 \sim 260$ 、 $CO/CO_2 = 30 \sim 55$ である。低酸化ポテンシャルの雰囲気であり、耐熱合金が一般に使用されている酸化性の雰囲気とは基本的に異なる。

高温ガス炉近似Heの純度管理装置は、精製系にHe・パーミエータを使用している点が特徴である。これはポリエステル系の高分子繊維中空筒から構成され、ガス透過率の相異を応用して精製するものである。系外へのガス放出量が主流量の1%とすると、 O_2 、 N_2 、 CH_4 などの分子径の大きなも

(Unit: mm)

Fig. 1 Geometry of specimen for creep test in helium environment

Table 2 Impurity levels of JAERI Type B helium (vol ppm)

H ₂	H ₂ O	CO	CO ₂	CH ₄
200~210	0.8~1.2	100~110	2~3	5~6

のは1/5程度に精製できる。Heガスの水分モニタリングとしては、露点計(Shaw Hygrometer)を使用して水分を常時測定記録し、ガスクロマトグラフ(柳本G-1800-H型)によってその他の成分を随時測定した。

テストセクションの概略をFig. 2に示す⁽¹¹⁾。これはHeガスの純度管理を最も重要視した独自の設計によるものである。すなわち、Heガスに接触する高温部の構成材料はHe中の添加不純物と化学反応を起こさない石英、MoおよびNiに限定した。

試料標点間距離の精密測定にはモワレ干渉縞を利用しているが、これは本装置独自のもので、測長器(ダイヤルゲージ、差動トランス等)から放出されるガス、油等によるHeの汚染を防ぐために考案された。He槽は透明石英管で構成されているが、これは一般に使用されている耐熱金属製の管と比較して、He中の不純物と化学反応を起こさないことのほか、試験片の表面観察が可能、軸方向への熱の逸散が少ないので省エネルギー型などの特徴を有している。

3. 炭素分析および組織観察

クリープ破断材について、炭素分析により脱浸炭を調べ、光学顕微鏡および走査電子顕微鏡を使用して組織観察を行なった。

III. 結果と考察

1. クリープ挙動

Fig. 3に、応力と破断時間の関係を示す。長時間側においても破断強度が特に劣化する傾向は認められない。なお大気中の結果では、試験時間が約 1×10^4 h以上になると、応力と破断時間をこのように単純な直線関係で近似するのは難しくなる⁽¹²⁾。

Fig. 4に、長時間側のクリープ曲線を示す。1,073 Kでは遷移と定常クリープ領域がはっきりしているが、1,273 Kでは遷移クリープはほとんど認められず、加速クリープ領域が広がっているといえる。

Fig. 5に、応力と定常クリープ速度の関係を示す。クリープひずみが0.5%以下の範囲の初期段階で、特に低いクリープ速度がしばしば認められたがこれは除外してある。また1,273 Kのクリープ曲線においては、直線領域が明確に認められないことがあるが、この場合には3%のクリー

Fig. 2 Test section of creep testing machine for helium environment

Furnace is outside of helium chamber (transparent quartz tube). Helium gas heated during passing through a quartz guide tube is blown off directly to the specimen surface. Displacement between two gauge points of the specimen is measured with a device for counting Moire patterns developed specially for this test.

Fig. 3 Stress vs. time to rupture for Hastelloy XR in JAERI Type B helium

伸びずみにおける接線の値を定常クリープ速度とした。

定常クリープ速度と応力の関係は、Nortonの近似式で示される。

$$\dot{\epsilon}_s = A\sigma^n$$

ただし、 $\dot{\epsilon}_s$ ：定常クリープ速度、 A ：定数

σ ：応力、 n ：応力指数

これから n を求めると、 $n=6.2(1,073\text{K})$ 、 $n=5.0(1,173\text{K})$ 、 $n=4.6(1,273\text{K})$ となり、試験温度の上昇につれて n は減少している。一般に高温クリープにおいて、固溶体型合金では $n=5$ となり、析出型合金では n が5より大きい。ハステロイXは弱析出強化型合金であるが、低温側で n が5より大きく、高温側で小さくなるのは、析出物の粗

Time to rupture: 11,485.8 h(1,073 K), 7,936.6 h(1,173 K), 13,014.4 h(1,273 K)

Fig. 4 Creep curves of Hastelloy XR in JAERI Type B helium

Creep rate : Steady state region for 1,073 and 1,173 K, 3 % strain for 1,273 K

Fig. 5 Stress vs. creep rate for Hastelloy XR in JAERI Type B helium

Fig. 6 Rupture elongation vs. time to rupture for Hastelloy XR in JAERI Type B helium

大化により析出の強化作用が減少するためであろう。

Fig. 6 は、破断伸びと破断時間の関係をプロットしたものである。破断伸びは長時間側で減少しているのが一般の傾向であるが、1,073 K では破断時間が980と3,700 hの延性が、1,173 K では破断時間が3,800と4,000 hの延性がそれより長時間側の延性よりも低い。

Fig. 7 に、1,173 K における破断時間、加速クリープ開始時間および1%全ひずみ到達時間の応力依存性を示す。ASME の Code Case N-47⁽¹³⁾で

時間依存性の設計許容応力値(S_t)を決定するにはこの3種の値が必要である。この3者の値を比較すると、1%全ひずみ到達時間に対応する応力が最も低いので、これが S_t の支配因子になるであろう。Schubert ら⁽²⁾は、ハステロイ X を含む数種の耐熱合金について1,123 K のクリープ破断データと1%全ひずみデータを比較し、1%全ひずみデータが S_t の支配因子になるという結果を得ている。ただし加速クリープ開始データはwell-defineでないとして除外している。

2. 炭素分析

脱炭および浸炭はクリープ挙動に影響を及ぼ

Fig. 7 Stress vs. time to 1% total strain ($S_{1\%}$), 80% of time to onset of tertiary creep ($0.8S_{1c}$) and 2/3 of time to rupture ($2/3S_{1r}$) for Hastelloy XR at 1,173 K in JAERI Type B helium

す⁽¹⁴⁾ので、破断材の炭素分析を行い脱浸炭を調べた。

Fig. 8 は、炭素分析の結果である。クラックが発生して表面積の増大した破断領域を含む部分と $\phi 8$ mm でクリープ変形していない部分とを比較すると、前者の炭素量が高く、この傾向は試験温度が高く長時間側で顕著になる。一方、 $\phi 8$ mm の部分は僅かに浸炭しているが、試験温度が高くなり、長時間になっても浸炭量の増加は認められない。これは、クラックを含むクリープ変形部における浸炭は高温長時間側で顕著になる(最高で受入れ材の 2 倍)が、変形していない部分では浸炭は

Fig. 8 Results of carbon analysis on Hastelloy XR creep-ruptured in JAERI Type B helium

僅かであることを示している。次節に述べる組織観察によると、1,273 K では表面皮膜が剥離している (Photo. 1(e))。試料およびクラックの表面における酸化皮膜の破損が浸炭に対する防護性を喪失して、浸炭を顕著にすると考えられる。

3. 組織観察

クリープ破断材について顕微鏡観察を行い、クラック、結晶粒界および析出物の様相からクリープ挙動に検討を加えた。

Photo. 1(a)~(f) に、クリープ破断材の表面組織を示す。左側のマクロ組織において、1,173 K (a) では応力軸と垂直方向に成長した多数の表面クラックが、1,273 K (d) では粗大な表面クラックが認められる。(b), (e) において黒い部分(矢印で示す)は表面皮膜が変形に追従できず剥離した痕跡と考えられる。1,173 K (b) では剥離の起点は主に表面クラックであるが、1,273 K (e) では表面クラックのない場所でも剥離が生じている。(c), (f) は表面クラック近傍を拡大したものであるが、1,173 K (c) と 1,273 K (f) では腐食生成物の形態が全く異なる。試料表面では、針状に近い(1,173 K)ものと塊状(1,273 K)のもの、クラック内では塊状(1,173 K)と鍾乳石状(1,273 K)のものが認められる。なお 1,073 K では表面クラックや腐食生成物はこれほど明瞭ではない。

Photo. 2(a)~(f) に、表面近傍の断面組織と内部の SEM 観察像を示す。表面近辺(a)~(c)については、1,073 K (a) では表面に微小な粒界クラックが認められる。クラックは高温側で大きくなり、その深さは 1,073~1,173 K で 70~100 μ m、1,273 K (c) においても 200 μ m 程度である。クラックの先端は鈍化しており、内部まで進展した形跡は認められない。このことから表面クラックは破断の支配因子ではないと判断される⁽¹⁵⁾。1,273 K (c) では再結晶組織が認められ、表面に近いほど明瞭である。クリープ変形中に起こる動的な回復および再結晶⁽¹⁶⁾は粒界クラックの進展を妨げて破断延性を大きくすると考えられる (Fig. 6)。なお 1,173 K でも破断部や表面近傍では局所的な再結晶組織が認められた。

Photo. 1 と 2 の表面クラックを比較すると、

Photo. 1 の表面クラックの方が極めて顕著である。表面観察だけでは、試料全面に発生したクラックのため材料の健全性は損なわれているとも判断されるが、試料の内部を観察すると、表面近傍でもそれほど大きなクラックは存在していない

ことがわかる。このような食違いが起こるのは、表面皮膜が脆弱なためマトリックスのクラックを顕在化するためと考えられる。

内部の組織(Photo. 2(e)~(f))を見ると、クラックは粒界における析出物のところから発生している

(a), (b), (c) 1,173 K, Stress: 19.6 MPa, Time to rupture: 7,936.6 h

(d), (e), (f) 1,273 K, Stress: 6.9 MPa, Time to rupture: 13,014.0 h

Photo. 1(a)~(f) Surface topography of creep-ruptured Hastelloy XR in JAERI Type B helium

(a), (d) 1,073 K, Stress: 47.0 MPa, Time to rupture: 11,485.8 h

(b), (e) 1,173 K, Stress: 19.6 MPa, Time to rupture: 7,936.6 h

(c), (f) 1,273 K, Stress: 6.9 MPa, Time to rupture: 13,014.0 h

Photo. 2(a)~(f) Microstructure of creep-ruptured Hastelloy XR in JAERI Type B helium

ことがわかる。この粒界は、応力軸に対してほぼ 90° の角度をなしており、引張応力下にあると考えられる。

析出物の分布、形態および大きさは、クリープ変形温度により著しく異なることが明らかである。1,073 K(d)では粒界、粒内を問わず、析出物は全面的に分布しているのに対し、1,273 K(f)では引張応力下の粒界における析出物が粗大化していて、粒内の析出物は僅かである。1,273 K(f)における粒界析出物のこのような分布については、木原ら⁽¹⁷⁾はインコネル617の1,273 Kにおけるクリープ試験で、引張応力下の粒界炭化物の顕著な粗大化を観察している。1,073 K(d)では細長い表面凹凸の著しい析出物が存在するが、1,273 K(f)では球状に近いものだけとなる。析出物とマトリックスの界面張力を最小にするように成長しているといえる。1,273 K(f)では析出物の粗大化が

顕著で、球状に近いもので比較すると、1,073 K(d)で直径が約 $3\mu\text{m}$ 、1,273 K(f)では $20\mu\text{m}$ 程度である。このような粗大化した析出物は、クリープ強度に対してほとんど寄与しないであろう。

Photo. 3 (a), (b)に、クリープ変形しない $\phi 8$ (mm)部(a)とクリープ変形した試料平行部(b)の組織を示す(Fig. 1参照)。両者の差異は明瞭である。非変形部(a)では、粒界析出物はほぼ連続している。一方、変形部(b)においては、粒界は球状の粗大析出物と析出物のない所に分けられる。粒内析出は極めて少ない。(a)部の温度は平行部の(b)部よりも $5\sim 8^\circ\text{C}$ 低い、(a)部における析出物の形態は1,273 Kで別に行なった 1×10^4 hの腐食試験の結果とほぼ同様である。このため両者の析出形態の差異に及ぼす温度の影響は無視できるほど小さく、粒界にかかる応力の寄与が大きいと考えられる。

Photo. 3(a), (b) Microstructure of Hastelloy XR creep-tested in JAERI Type B helium for 13,014.0 h at 1,273 K

IV. 結 論

ハステロイ XR について高温ガス炉近似 He 雰囲気中で、1,073, 1,173, 1,273 K で、約 1×10^4 h までのクリープおよび破断試験を行なった。得られた主な結果は以下の通りである。

- (1) 低応力長時間の試験においても、破断応力、破断延性および定常クリープ速度などのクリープ特性の劣化は認められない。
- (2) クリープ破断応力、1%全ひずみ到達応力および加速クリープ開始応力の3者を比較すると、ASMEのCode Case N-47の時間依存

性設計許容応力(S_d)を決める支配因子は、1%全ひずみ到達応力と判断される。

- (3) 非変形部における浸炭量の増加は僅かである。一方、クラック発生部では高温長時間になるほど浸炭量が増加し、最高で受入れ材の2倍に達する。
- (4) 試料の表面クラック先端は鈍化しており、内部まで進展した形跡は認められない。このため表面クラックは破断の支配因子にはなっていないと考えられる。内部のクラックはクリープ応力とほぼ垂直方向の引張応力を受けた析出物とマトリックスの界面から発生して

いる。

- (5) 1,273 K では再結晶組織が認められ、これが破断延性を高めていると考えられる。1,173 K でも破断部や表面近傍では局所的な再結晶がみられる。
- (6) 試験温度が高くなるほど、引張変形応力下の粒界に沿った析出物の粗大化が顕著になる。

SEM 観察に際し、ご指導、ご協力を頂いた菊地正彦氏と塚田 隆氏に感謝します。

— 参考文献 —

- (1) JAERI: "Present Status of HTGR Research & Development", (1992).
- (2) SCHUBERT, F., *et al.*: *Nucl. Technol.*, **66**, 227 (1984).
- (3) KYUNG, S. L.: *ibid.*, **66**, 241.
- (4) TANABE, T.: *ibid.*, **66**, 260.
- (5) NAKANISI, T., KAWAKAMI, H.: *ibid.*, **66**, 273.
- (6) ROGER, H. C.: *ibid.*, **66**, 283.
- (7) WOOD, D. S., *et al.*: *Proc. Conf. Effect of Environment on Material Properties in Nuclear Systems, London*, p.18 (1971), BNES.
- (8) 美野和明, 他: 鉄と鋼, **68**, 477 (1982).
- (9) KURATA, Y., OGAWA, Y., KONDO, T.: *Nucl. Technol.*, **66**, 250 (1984).
- (10) SHINDO, M., KONDO, T.: *Proc. Conf. Gas-Cooled Reactors Today, Bristol*, p.179 (1982), BNES.
- (11) 小川 豊, 近藤達男: *JAERI-M* 8801, (1980).
- (12) 横井 信, 他: *JAERI-M* 83-138, (1983).
- (13) Case N-47-23, Class 1 Component in Elevated Temperature Service, ASME Boiler and Pressure Vessel Code, Sec. III, Div. 1, (1986).
- (14) 倉田有司, 小川 豊, 中島 甫: 鉄と鋼, **74**, 2185 (1988).
- (15) SCHUTZE, M., GLASER, B.: *Proc. Conf. Aspects of High Temperature Deformation and Fracture in Crystalline Materials, Nagoya*, Vol.2, p.561 (1993), Jpn. Inst. Metals.
- (16) 酒井 拓: 金属会報, **22**, 1036 (1983).
- (17) KIHARA, S., *et al.*: *Metall. Trans.*, **11A**, 1019 (1980).

☆消滅処理研究の現状☆

②

新しい原子力技術の可能性を求めて

「消滅処理」研究専門委員会成果報告書

1994年 8 月発行 (限定出版) 好評発売中

A4判オフセット印刷, 242頁, 会員 3,000円 (定価 4,000円), 〒450円

◎ご希望の方は学会事務局へ。(10部以上まとめれば送料サービス)

「消滅処理」研究専門委員会の2年間余の調査研究の成果が、我が国を代表する消滅処理専門家の協力を得て、消滅処理研究の現状についての報告として取りまとめられた。

本報告書は、消滅処理とは何か、研究機関、大学、産業界がどのようにこの問題に取り組んでいるか、世界の情勢はどうなっているか、という視点で編集されている。研究内容の詳細は参考文献として紹介され、さらに、関連研究に関する参考文献を充実させて、この分野に関心のある人への手引書としての機能をもたせることを目指した。消滅処理について、このように多角的に、最新の情報を含めて総合的に取りまとめた報告書は我が国では初めてであり、消滅処理関係者ばかりでなく、広く原子力に携わる方々や学生諸君にも役立つ報告書となることを期待するものである。

(目次概要は、前号36(9), p. 905参照)