

討26

ヘリウム中の腐食とクリープ特性における合金成分の役割

日本原子力研究所

近 藤 達 男

1. ま え が き

高温ガス炉 (HTR) はヘリウムを冷却材とした原子炉である。流動系は最高温 (1000 ~ 1300℃) の黒鉛炉心、金属製のダクト、熱交換器、低温部のサーキュレータおよび精製器などからなっている。プロセス加熱用の VHTR と呼ばれる高温型の炉は、出口温度 1000℃ を目標とする。

金属温度が 800 ~ 1000℃ という水準となると黒鉛炉心で生成する不純物との反応が、材料の腐食、強度特性などにとって無視し難くなるために、開発上の問題となった。(1)(2) この系で存在する不純物は経験的に H_2O 、 H_2 、 CO 、 CO_2 、 CH_4 が主なものとされ、 O_2 は事実上存在しないと見て良い。したがって耐熱合金の腐食に関しては、 H_2O/H_2 、 CO_2/CO が酸化性の目安となり、Al、Mn、Cr、Si、Ti などの限定された成分のみが酸化膜を構成することの影響がまず問題となる。(3)

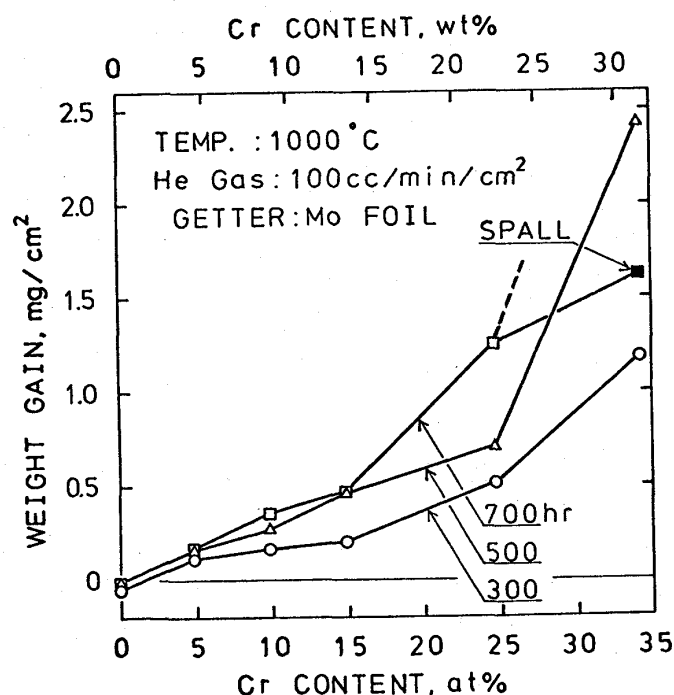


図1. 表面直下Cr欠乏層と重量増の関係

表1. 装置出入口における試験用ヘリウム (MIX.B) の分析値

成分	H ₂ O	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	N ₂	O ₂
atm	0.8	212	98	1.7	5	<0.1	<0.1

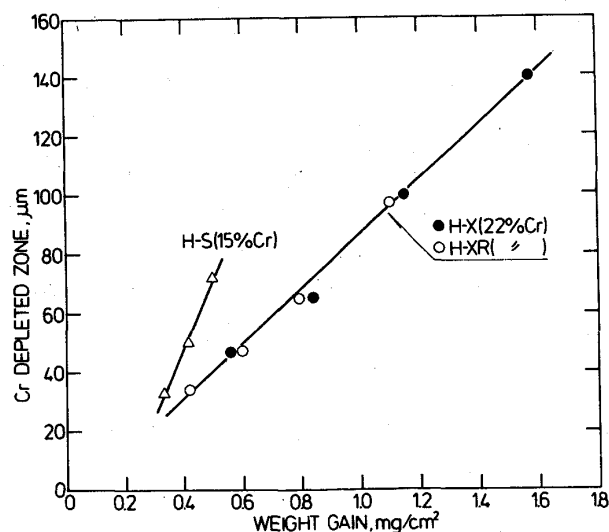


図2. Ni-Cr二元合金のヘリウム中腐食とCr量の関係

表2. 供試合金基本組成

	C	Mn	Si	P	S	Cr	Co	Mo	W	Fe	Ni
Hastelloy-S	0.010	0.54	0.28	-	-	15.63	0.55	14.40	0.16	0.91	Bal.
Hastelloy-X	0.06	0.60	0.42	0.007	0.005	21.55	1.01	8.92	0.45	17.76	Bal.
Hastelloy-XR	0.07	0.88	0.27	0.005	0.005	21.90	0.04	9.13	0.47	18.23	Bal.

Al	Ti	La	Cu
0.19	-	0.016	0.05
0.42	0.02		
0.03	0.02		

また CH_4 の存在により、ほとんどの合金が浸炭の傾向に置かれる。

低酸化ポテンシャル系特有と思われる合金成分の挙動、および耐食性改善の方法、雰囲気とクリープ等機械的性質の関係について検討を行なうとともにそれらの結果を反映した合金の耐食性の改良を試みた。さらに耐食性の改良がクリープ特性に与える影響も検討した。

1. 方法の概要

(i) 不純物の制御

ヘリウムの精製は深冷吸着により 99.9999% 以上の純度にした上で、所定の不純物を注入したのち、ガスクロマトグラフ、露点計等を用いて計測し、供試する。

試験に用いる容器や治具は所期の不純物構成を乱さないための配慮を与えた。

本報で述べる結果はすべて表 1 の組成の気体を常圧で用い、反応によって成分の不均衡が生じないように十分な流量を与えた。このにおいて与えた不純物の分圧は、実機における加圧条件下で与えられると想定される水準を常圧下に換算して濃縮してある。

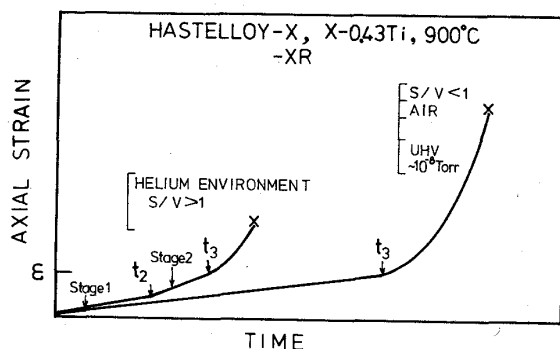


図 3. ハステロイ-X系材料のクリープ挙動における環境効果の支配因子（概念化してある）

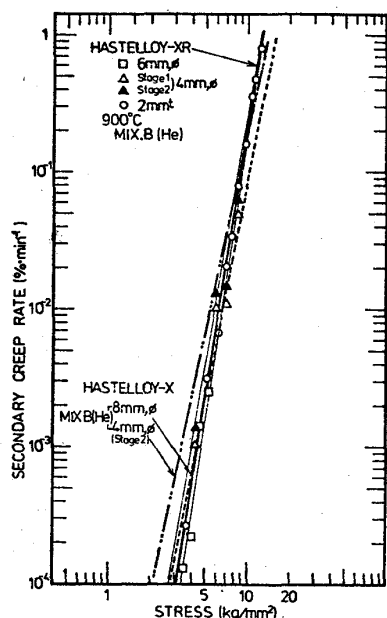


図 4. ハステロイ-Xと耐食性を改良したXRのヘリウム中クリープにおける二次クリープ速度

(ii) 酸化の計測

表面における選択的な Cr の消耗に起因する酸化膜直下の Cr 欠乏層の深さを計測することによって耐食性の定量的評価をする方法を見出した。図 1 は、後述の 2、3 の合金について求めた重量増と Cr 欠乏層深さの関係である。これらの測定その他には、離酸化物を回収して全重量を測定する方法も併用した。

(iii) 酸化膜構成元素の放射化分析

はくり酸化膜は、原子炉による中性子照射のあと、放射化した核種について γ 線波高測定により精密定量を行なった。

(iv) クリープ試験

表面反応とそれに伴う酸化膜直下の合金組成変化、炭素、酸素などの侵入など、雰囲気から直接的にうける効果と、クリープ変形のように試料の全横断面に起る変化との相関性をしらべるためには、試験片直径を 8 mm、6 mm、4 mm あるいは板状として 2 mm など、形状の差異によって起る試験雰囲気とクリープ特性との関係に注目した。

(v) 供試材

通常ハステロイ-X、ならびにこれらのうち、Mn、Si、Al、を種々変えたもの、さらにその全

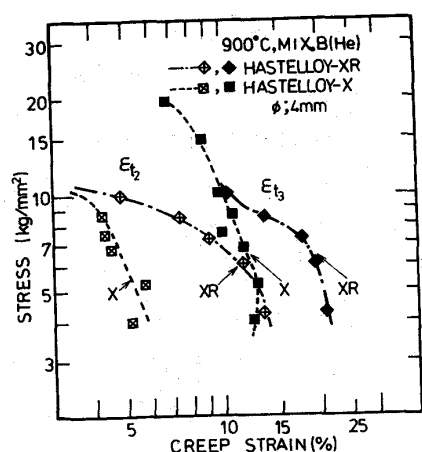


図5. ハステロイ-XとXRの、クリープ変形還移点の発生条件の比較

Crは防護膜を形成する主要元素であるが、大気などの強酸化性条件で見られる高タロム化による耐酸化性向上という良く知られた関係は成立しなかった。⁽⁴⁾ 図2に高純度Ni-Cr合金の重量変化の測定結果を示す。

b. Mn

増量とともに、速度定数が低下し、耐食性が改善される。また、Mnの増加とともに外層に $MnCr_2O_4$ スピネル膜が形成され、被膜の保護性が高まることと強い関係があることがたしかめられた。⁽⁵⁾

c. Al, Ti

結晶粒界侵食および内部酸化を促す傾向がある。⁽³⁾⁽⁶⁾

d. Si

添加とともに放物線速度定数は減少の傾向を示す。0.3～0.4%の添加で酸化被膜性を改善するが0.5%をこえると被膜の脱落が著るしくなる。

ii) Co, Ni, Feなどの酸化をまぬがれる元素の挙動

低酸化ポテンシャルのために酸化をまぬがれる成分は、腐食の進行とともに合金基地側へ押しやられる。大気中酸化に比べCo, Ni, の膜中への移行は全体として少くなるが、必ずしも極微量にはならない。Alなどの共存による粒界侵食が金属状態の粒子を膜中に残存させるのが最大の原因であるが、それを別にしても、常にある割合で残留する部分もあることがわかった。

iii) 成分管理による耐食性の改良

ハステロイ-Xに関して上記の諸元素の最適化を行なったハステロイ-XRは工業規模溶製で、粒界侵食はほぼ完全に防止できるほか。全腐食の放物線速度で約1/2以下(腐食量で約1/4)に改良することができることをたしかめた。

(2) ヘリウム中のクリープ挙動

クリープ変形と破断の挙動に対する環境の影響は多くの因子が考えられるので、それぞれの過程に対する効果を分離して評価した。

面耐食性と耐粒界侵食(内部酸化)性を高めたハステロイ-XR、および、Crの比較的低いハステロイ-Sさらに高純度Ni-Cr二元素合金を用いた。代表的なものの分析値を表2に示す。

3. 結 果

(1) ヘリウム中の耐食性と造膜挙動

1000℃におけるヘリウム中の各種合金の酸化は3000時間までの測定ではすべて放物線則に従い、見かけの活性化エネルギーは大気中、ヘリウム中共に約50 K cal/moleを示した。

i) 耐食性と合金中の成分の関係

a. Crの効果

i) クリープと環境効果

大径試料は外界の影響をうけにくいので、便宜的に不活性環境下の挙動を代表させることができる。⁽⁷⁾
 また 10^{-8} to v 程度の高真室下では、試験片寸法に対するクリープの依存在性が消失する。

図3. は、これらの関係を模式化したものである。図中 t_2 で示した直線部の折点は、小径試料のヘリウム中クリープに特有の挙動で表面反応に関連する。合金中の特定成分の欠乏が原因と考えられた。

大気中では比較的強固な酸化膜が形成されヘリウム中で見られるようなクリープ過程の特異性はあまり目立たない。

ii) 耐食性の改善とクリープの関係

ハステロイ X の粒界侵食や全面腐食への抵抗性を改良したハステロイ XR をヘリウム中で試験した

a. クリープ破断寿命

成分規制で純化された影響で、XR の短時間特性はやゝ寿命減少の傾向を示すが、低応力長時間で次第に寿命延長の傾向を示す。

b. クリープ速度

第2次クリープ速度はXに比べて実質的な低下を示し、これも低応力になるほど著るしくなる。図4. に二次クリープ速度の結果を示す。

c. 定常クリープ寿命と延性

X に比べてXR は定常クリープを保つ期間が延長し、実質的な有効寿命の伸長は大きい。定常クリープの折点の起る t_2 、第3次クリープの起る t_3 について、変化の起るにいたる伸び値で表した測定結果を図5. に示す

4. 考 察

低酸化ポテンシャル系での挙動には純粋の Cr_2O_3 の防護性、とくに密着性に問題があると考えられるので、 $MnCr_2O_4$ のようなスピネルによる防護効果は、酸化膜形成元素が限定されて来るだけに注目すべきものと言える。

さらにクリープなど高温変形に対する表面の対酸化、対浸炭の防護性の持つ意味はきわめて重大であって、 $10^4 \sim 10^5$ hr におよぶ耐久性を考えると、材料のクリープ強さは、従来の大気中の場合に考えられて来たものと明瞭に異なる要素によって支配されている

クリープ強度との関連でも明らかなように、少なくとも、合金と低酸化ポテンシャル環境の両立性を高めることが金属材料の総合特性を高める上の基本的条件であることは間違いない。

参 考 文 献

- | | |
|--|---|
| (1) 近藤：日本原子力学会誌、 <u>15</u> (1973), 295 | (6) 新藤、鈴木、近藤：学振123研報、 <u>17</u> (1977), 383 |
| (2) 近藤：日本金属学会会報、 <u>13</u> (1974), 93 | (7) 木内、中島、近藤： <u>17</u> (1977), 307 |
| (3) 新藤、近藤：鉄と鋼、 <u>62</u> (1976), 66 | |
| (4) 磯部、近藤：本大会一般講演 | |
| (5) T. Kondo, M. Shindo and K. Kiuchi, Proc. Japan - S Seminar on HTGR Safety Tech. vol. II (1977), 171, BNL-NUREG-50689 | |