



JAEA-Research

2008-083

## Na- 水反応時における蒸気発生器伝熱管の 温度推定に関する基礎実験

Fundamental Study on Temperature Estimation of Steam Generator Tubes  
at Sodium-Water Reaction

古川 智弘 吉田 英一

Tomohiro FURUKAWA and Eiichi YOSHIDA

大洗研究開発センター

技術開発部

Technology Development Department

Oarai Research and Development Center

November 2008

Japan Atomic Energy Agency

日本原子力研究開発機構

JAEA-Research

本レポートは独立行政法人日本原子力研究開発機構が不定期に発行する成果報告書です。  
本レポートの入手並びに著作権利用に関するお問い合わせは、下記あてにお問い合わせ下さい。  
なお、本レポートの全文は日本原子力研究開発機構ホームページ (<http://www.jaea.go.jp>)  
より発信されています。

独立行政法人日本原子力研究開発機構 研究技術情報部 研究技術情報課  
〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根 2 番地 4  
電話 029-282-6387, Fax 029-282-5920, E-mail: ird-support@jaea.go.jp

This report is issued irregularly by Japan Atomic Energy Agency  
Inquiries about availability and/or copyright of this report should be addressed to  
Intellectual Resources Section, Intellectual Resources Department,  
Japan Atomic Energy Agency  
2-4 Shirakata Shirane, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-1195 Japan  
Tel +81-29-282-6387, Fax +81-29-282-5920, E-mail: ird-support@jaea.go.jp

© Japan Atomic Energy Agency, 2008

## Na-水反応時における蒸気発生器伝熱管の温度推定に関する基礎実験

日本原子力研究開発機構 大洗研究開発センター 技術開発部

古川 智弘 、 吉田 英一

( 2008 年 8 月 27 日 受理 )

ナトリウム冷却高速増殖炉の蒸気発生器において伝熱管破損が発生した場合には、Na と水蒸気との高温化学反応(Na-水反応)によってその周辺の伝熱管は高温に曝される。そして、漏えい蒸気(ジェット)が関与したウェステージと呼称される伝熱管損傷が生じることが知られている。

本研究は、この Na-水反応の機構論的解析手法の確立に反映することを目的とした、Na-水反応損傷伝熱管の金属組織学に基づく温度推定に関する基礎的実験として実施したものである。試験では、Na-水反応を想定した温度・時間をパラメータとした急速熱履歴を与えた試料を作製し、当該試料について種々の金属組織学的分析・評価を行い、急速熱負荷時の最高到達温度やその保持時間が推定可能か否かの評価を行った。

得られた知見は、以下のとおり。

- ① 急速熱負荷を与えた試料の金属組織は、その最高到達温度および時間の履歴を残しており、その組織は平衡状態図や連続冷却変態線図を参照することによって説明することができる。また、旧  $\gamma$  粒径および硬さ値は、この金属組織の変化に連動した結果を示した。
- ② 急速熱負荷試料の電解抽出残渣測定の結果、電解量に対する抽出残渣量の比(残渣比)は最高到達温度および時間が増加するにつれて低下していく傾向を示した。さらに、Cr、Mo、Fe、V、N および Nb の個々の析出状況には、熱履歴(最高到達温度および時間)に応じた特徴がみられた。
- ③ これら金属組織観察と電解抽出残渣の結果を総合して評価することで、Na-水反応により損傷した伝熱管の熱履歴を推定できる可能性が得られた。

**Fundamental Study on Temperature Estimation of Steam  
Generator Tubes at Sodium-Water Reaction**

Tomohiro FURUKAWA and Eiichi YOSHIDA

Technology Development Department, Oarai Research and Development Center  
Japan Atomic Energy Agency  
Oarai-machi, Higashiibaraki-gun, Ibaraki-ken

( Received August 27, 2008 )

In case of the tube failure in the steam generator of the sodium cooled fast breeder reactor, its adjoined tubes are rapidly heated up by the chemical reaction between sodium and water/steam. And it is known that the tubes have the damage called “wastage” by the disclosure steam jet.

This research is a fundamental study based on the metallography about temperature estimation of the damaged tubes at the sodium-water reaction for the establishment of mechanism analysis technique of the behavior. In the examination, the material which gave the rapid thermal history which imitated sodium-water reaction was produced. And it was investigated whether the thermal history (i.e. maximum temperature and the holding time) of the samples could be presumed from the metallurgical examination of the samples.

The major results are as follows:

- ① The microstructure of the sample which was given the rapid thermal heating has reserved the influence of the maximum temperature and the time, and the structure can explain by referring to the equilibrium diagram and the continuous cooling transformation diagram.
- ② Results of the electrolytic extraction of the samples, the ratio of the remained volume to the electrolyzed volume degreased with the increase of the maximum temperature and the time. Furthermore, it was observed the correlation between the remained volume of each element (Cr, Mo, Fe, V and Nb) and the thermal history.
- ③ It was obtained that the thermal history of the tubes damaged by sodium-water reaction might be able to be estimated from the metallurgical examinations.

Keywords: Sodium-water Reaction, Wastage, Temperature Estimation

目 次

1. 序論.....	1
2. 試験方法 .....	2
2.1 供試材および試験片 .....	2
2.2 急速熱負荷試験.....	2
2.3 材料分析.....	2
2.3.1 金属組織観察.....	2
2.3.2 硬さ測定.....	3
2.3.3 抽出残渣測定.....	3
3. 結果.....	4
3.1 金属組織 .....	4
3.2 硬さ .....	5
3.3 抽出残渣 .....	5
4. 考察.....	7
4.1 金属組織および硬さの温度依存性.....	7
4.2 金属組織の温度依存性に対する定量的評価.....	7
5. 結言.....	9
6. 今後の予定.....	10
参考文献 .....	11
付 録.....	23

## Contents

1. Introduction .....	1
2. Experimental procedure .....	2
2.1 Material and specimen .....	2
2.2 rapid heating test .....	2
2.3 Material analysis .....	2
2.3.1 Metallurgical examination .....	2
2.3.2 Vickers hardness .....	3
2.3.3 Electrolytic extraction .....	3
3. Results .....	4
3.1 Microstructure .....	4
3.2 Hardness .....	5
3.3 Electrolytic extraction .....	5
4. Discussion .....	7
4.1 Temperature dependence of microstructure and hardness .....	7
4.2 Quantitative estimation on temperature dependence of microstructure .....	7
5. Conclusion .....	9
6. Future plan .....	10
References .....	11
Appendix .....	23

## 表リスト / Table lists

Table 1 Chemical composition of Modified 9Cr-1Mo tube .....	12
Table 2 Rapid material heating Test condition .....	12
Table 3 Summary of microstructure observation .....	12
Table 4 Results of $\gamma$ -size/number measurements.....	13
Table 5 Results of Hardness measurements after rapid heating tests .....	13
Table 6 Results of electrolytic extraction (for metallic elements).....	13
Table 7 Results of electrolytic extraction (for nitrogen).....	14
Table 8 Results of X-ray diffraction of remained samples .....	14

## 図リスト / Figure lists

Fig. 1 Heating/cooling condition.....	15
Fig. 2 Measured points of micro vickers hardness .....	15
Fig. 3 Microstructure of Modified 9Cr-1Mo tube (cross section, as-received).....	16
Fig. 4 SEM microstructure of Mod.9Cr-1Mo tube (cross section, as-received) .....	16
Fig. 5 Microstructure of rapid heating test specimen (1) .....	17
Fig. 6 Microstructure of rapid heating test specimen (2) .....	18
Fig. 7 SEM microstructure of Run B1 cross section .....	19
Fig. 8 SEM microstructure of Run B2 cross section .....	19
Fig. 9 Relationship between testing temperature and $\gamma$ -size .....	20
Fig. 10 Relationship between testing temperature and hardness.....	20
Fig. 11 Hardness of Modified 9Cr-1Mo tube (as-received) .....	21
Fig. 12 Ratio of remained volume to electrolyzed volume .....	21
Fig. 13 Precipitation volume of each element.....	22
Fig. 14 Precipitation ratio of each element.....	22

This is a blank page.



## 1. 序論

ナトリウム(Na)冷却高速増殖炉の蒸気発生器(SG)において伝熱管破損が発生した場合には、伝熱管内外面の冷却媒体であるNaと水蒸気との高温化学反応(Na-水反応)によってその周辺の伝熱管が高温に曝されると同時に、漏えい蒸気(ジェット)が関与したウェステージと呼称される伝熱管損傷が生じることが知られている<sup>[1]</sup>。このNa-水反応現象は、伝熱管の破損状況、SGの運転状態(Naおよび水・蒸気の温度、圧力等)、さらには破損伝熱管周辺の伝熱管配置等によって複雑な挙動を呈する。このため、高速増殖原型炉「もんじゅ」における当該事故事象に対しては、想定条件を包含する実証的試験を数多く実施し、それに基づいた評価を行うことでプラントの安全性を確認してきた。これに対し、実用炉のNa-水反応時のSG安全性評価に対しては、昨今の計算機能力の向上および解析技術の進歩を活かした機構論的解析評価手法を開発、活用する方向で研究開発が進められている<sup>[2]</sup>。

本研究は、このNa-水反応の機構論的解析手法の確立に資することを目的としたNa-水反応損傷伝熱管の金属組織学に基づく温度推定に関する基礎的実験である。Na-水反応実験では、破損模擬伝熱管の周辺に熱電対が配置され、Na-水反応温度や伝熱管への熱伝達率の測定等が行われているものの、損傷が生じた伝熱管がNa-水反応過程において実際にどの程度の熱的影響を受けているのかが明確ではない。このため、本研究では、Na-水反応後の損傷伝熱管の材料分析から、当該伝熱管がどのような熱負荷を受けていたかを評価可能かを判断することを目的として、Na-水反応時の挙動を想定した温度・時間をパラメータとした急速熱履歴を与えた材料を作製し、当該試料の種々の金属組織学的分析・評価から、急速熱負荷時の最高到達温度やその保持時間を推定可能か否かの評価を試みた。

## 2. 試験方法

### 2.1 供試材および試験片

供試材には、FBR 実用炉の蒸気発生器伝熱管材料として有望視されている Mod.9Cr-1Mo 鋼製の伝熱管(直管)を使用した。伝熱管寸法は、外径 31.8mm、肉厚 3.9mm である。同鋼の化学成分(ミルシート値)を Table 1 に示す。

急速熱負荷試験には、この伝熱管を約 50mm 長さに切断し、さらに 1/4 円に軸方向に分割した後に、試験片表面に形成されている酸化皮膜を湿式研磨により除去し、アルコール洗浄を施したものを試験片として用いた。

### 2.2 急速熱負荷試験

急速熱負荷試験には、雰囲気ガス制御(置換)が可能な赤外線イメージ炉システムを用いた。試験前に装置付属の油回転ポンプによって試験部を排気した後、アルゴン(Ar)ガスを流入した。試験中は、常時 500~800ml/min の Ar を通気した。

試験中の昇降温プログラムを Fig. 1 に、実験条件表を Table 2 に示す。

このプログラムは、試験装置の昇温性能とその温度制御性、ならびに実機で伝熱管破損が生じた時に想定される SG 運転履歴を考慮しつつ、実験室レベルで実施可能な範囲で決定した。最高加熱温度(試験温度)までの昇温過程は、3 段階の昇温プログラムとした。具体的には、①室温から 400°C までを 1min で昇温(約 6.3°C/sec)、②400°C から試験温度より 50°C 低い温度(試験温度-50°C)までを 2min で昇温(2.9-7.1°C/sec)、その後、③試験温度までの 50°C を 1min で昇温した(0.8°C/sec)。つまり、いずれの急速熱負荷試験温度についても、試験温度までの昇温時間は 4min に固定した。試験温度は、800°C、900°C、1000°C、1100°C、1200°C および 1300°C の 6 条件とし、その温度で 1min または 10min の高温保持を与えた(全試験条件としては、6 温度×2 保持時間の 12 条件)。試験終了後の降温過程についても、3 段階のプログラムを与えた。具体的には、試験終了(所定の保持時間達成)後、①550°C までの冷却を赤外線イメージ炉の通電 OFF による自然冷却とした。この冷却に要した時間は、実験履歴から読み取ると約 2-7min であった。②550°C から 400°C までは、2160min(36h)をかけて徐冷し、その後は③通電 OFF による自然冷却とした。

### 2.3 材料分析

温度推定に向けた金属組織学的分析・評価項目として、ここでは光学顕微鏡および電子顕微鏡による①金属組織観察、②硬さ測定および③抽出残渣測定の 3 項目を選定した。

以下に、これら分析・評価内容について述べる。

#### 2.3.1 金属組織観察

急速熱負荷試験に供した試料を切断し、エポキシ樹脂に埋め込んだ後、湿式研磨および化学研磨(エッチング)を施してから、金属組織を光学顕微鏡(OM)により観察した。また、この観察から、平均の旧オーステナイト( $\gamma$ )粒径(旧  $\gamma$  粒一つあたりの平均線分長さ)および粒度番号を求めた。

また、一部の試料については、電界放射型走査電子顕微鏡(FE-SEM)を用いて組織の詳細観察を行

った。

### 2.3.2 硬さ測定

微小硬度計により、試料のマイクロビッカース硬さを測定した。試験荷重は 100gf とし、Fig. 2 に示すように管断面を対象に約 0.5mm 間隔で 9 点測定した。

### 2.3.3 抽出残渣測定

2.2 節に記載した 12 種類の急速熱負荷試験材のうち、試験番号 B1、B2、D1、D2、F1 および F2 の 6 試料(900°C~1300°C で 1min または 10min 保持したもの)と、本試験に供した材料(非加熱材、以下「受入材」という)について、電解抽出残渣測定を行った。

測定は、金属元素を対象としたものについては、①試料の電解→②電解量の測定→③残渣の濾過→④残渣量の測定→⑤残渣の X 線回折→⑥ICP による残渣の定量分析の順で行い、窒素(N)量を対象としたものについては、「④残渣量の測定」の後、⑤残渣の N 量の分析を行った。

抽出残渣に用いた試料サイズ、電解溶液、電解電位、電解量および X 線回折条件は以下のとおりである。

試料寸法:	約 25mm×25mm×4mm の湾曲試料
電解溶液:	10%アセチルアセトン-1%塩化テトラメチルアンモニウム-メチルアルコール溶液
電解電位:	+100mV
電解量:	約 0.8g
X 線回折条件:	Cu-K $\alpha$ 、40kV-150mA、走査速度 2°/min、走査範囲 5~100°

### 3. 結果

#### 3.1 金属組織

急速熱負荷前の状態(受入材)の金属組織の OM および SEM 観察結果を Fig. 3 および Fig. 4 に示す。

受入材(Fig. 3)は、フェライト( $\alpha$ 、写真で白く写っている組織)基地中に、析出物(写真中の黒い粒、炭化物)が存在する組織となっている。この析出物は、特に伝熱管内表面から約 100-150  $\mu\text{m}$  程度の領域に顕著に観察されている。この要因としては、この部分に炭素(C)が偏析していたか、熱処理時に伝熱管肉厚方向に分布を生じていた可能性が考えられる。また、一部にみられる黒ずんだ組織は、SEM 観察から  $\alpha$  相中に微細な炭化物が分布したトルースタイト<sup>1</sup> またはソルバイト<sup>2</sup> と呼ばれる組織であると思われる。これは、マルテンサイトを焼き戻したときに生じる組織で、焼き戻しマルテンサイトの一種である場合と、反対に高温のオーステナイト( $\gamma$ )領域から中程度の冷却速度(マルテンサイトが生じる冷却速度より遅く、フェライトが生じる冷却速度より速い)で冷却した場合に生じるものがある。SEM 観察写真(Fig. 4)から、OM 観察で見られた析出物(黒い粒)の形は、約 600nm 程度の粒状で、Cr 炭化物であると推定される。組織は、焼ならし・冷却過程でマルテンサイトが生じ、その後の焼き戻し処理で Cr 炭化物と  $\alpha$  相に分解した部分と、元のマルテンサイトの形を残したまま微細な Cr 炭化物が  $\alpha$  相中に分布した焼き戻しマルテンサイト組織からなっている。

急速熱負荷試験後の OM 観察結果を Fig. 5 および Fig. 6 に示す。また、各急速熱負荷試験後の金属組織および析出物の形態をとりまとめた結果の一覧を Table 3 に示す。

800°C に加熱された Run No. A1 および A2 の組織は、受入材と同様に、 $\alpha$  と炭化物を主体とした組織であった。一部に  $\alpha$  粒が成長時に消費しきれなかったソルバイト状の焼き戻しマルテンサイトが観察された。

900°C に加熱された Run No. B1 および B2 の組織は、白く写る組織中に炭化物が析出した組織を主体として、黒褐色の組織が混合したものとなっている。平衡状態図(付録参照)によれば、本鋼の化学組成では 900°C においては  $\gamma$  単相となるが、炭化物の固溶には時間を要するようで、900°C で 10min 保持を与えた Run No. B2 においても炭化物が残留している。白く写る組織は、竹の葉状、レンズ状、ラス状、バタフライ状といった典型的なマルテンサイトの形状を示していないが、後述する硬さ測定の結果を踏まえると、マルテンサイトと考えるのが妥当である。ただし、ここでは典型的なマルテンサイトと区別して、疑マルテンサイト( $\alpha + \text{low C marteinsite}$ , LCM)と呼称する。黒褐色の組織は 900°C の加熱で生じた  $\gamma$  相が不安定で、冷却過程でその一部が Ms 点に到達前にベイナイト<sup>3</sup>、ソルバイト、トルースタイト等に変態したも

<sup>1</sup> トルースタイト(Troostite): 鋼の焼入れマルテンサイトを 400°C 付近で焼き戻しときの微細なフェライトとセメンタイトの混合組織、あるいは焼き入れの際 A1 変態を 500°C 付近で生じさせた微細なパーライトをいい、エッチングされ易く、光学顕微鏡では真っ黒に見える。焼き入れの際に生じたトルースタイトはオーステナイト粒界に結節状に現れるので、結節状トルースタイトと呼ばれる。適度な硬さとねばさをもつので高級刃物などはこの組織に熱処理される。<sup>[3]</sup>

<sup>2</sup> ソルバイト(Sorbite): 鋼の焼入れマルテンサイトを 500~600°C 付近で焼き戻しときに得られるフェライト中に微細な粒状セメンタイトが分散した組織、あるいは焼き入れの際 A1 変態を 600~550°C 付近で生じさせた微細パーライトをソルバイトという。光学顕微鏡的には比較的エッチングされにくい組織で、強靱で衝撃値も高い。<sup>[3]</sup>

<sup>3</sup> ベイナイト(Bainite): 鋼のパーライト変態とマルテンサイト変態の中間の温度域で恒温的に生成される組織であり、フェライトとセメンタイトの混合組織であるが、その形態はパーライトとは異なる。パーライト変態温度近くで比較的高温で生成したものは羽毛状、マルテンサイト変態温度近くでの低温で生じたものは針状組織を示す。前者を上部ベイナイト、後者を下部ベイナイトと呼ぶ。<sup>[3]</sup>

のと考えられる。これらの組織を代表させて、ここではベイナイトと総称する。

LCM と判定した 900°C 試験材の組織をより正確に理解するために、B1 および B2 試料について FE-SEM による組織観察を行った。観察結果を Fig. 7～Fig. 8 に示す。

900°C×1min の B1 試料 (Fig. 7) では、全体的にやや大きな炭化物が残留し、平坦にみえる  $\alpha$  粒と微細な炭化物が析出したベイナイト、これに細長く見えるマルテンサイトと推定される組織が混在している。これに対し、900°C×10min の B2 試料 (Fig. 8) では、保持時間の増加に伴って、 $\alpha$  相が減少し、代わってマルテンサイトが増加した組織に変化していることがわかる。

次に 1000°C 以上に加熱された組織の特徴について述べる。

1000°C まで加熱すると、徐々にマルテンサイト単相の組織を形成するようになるが、1min 保持の C1 試料では、まだ一部に炭化物が残留し、主たる組織は LCM のままである。10min 保持の C2 試料では、ベイナイトはわずかしら観察されず、炭化物もなくなり、典型的なマルテンサイトのハビットを形成し始める。

1100°C 加熱試料では、マルテンサイトのハビットが明確になり、さらに 1200°C×10min (Run No. E2) あるいは 1300°C×1min (同 F1) の試料では、明らかな旧  $\gamma$  粒の粗大化が観察される。また、1300°C×10min の熱履歴を与えた F2 試料では、管中央 (肉厚中心部) ではマルテンサイト組織であるものの、管外側および内側付近において粗大でかついびつな粒が観察された。

これらの観察結果から測定した旧  $\gamma$  粒径および粒度番号の測定結果を Table 4 に、粒度番号と試験温度との関係を Fig. 9 に示す。旧  $\gamma$  粒径は、800°C から 1000°C にかけて一旦減少した後、1200°C 以上で急速な成長を示している。

これらの観察結果を要約すると、急速熱負荷試験材の組織は、試験時の最高到達温度および時間の履歴を良く残しているといえる。

### 3.2 硬さ

硬さ測定結果の一覧を Table 5 に、試験温度と硬さの関係を Fig. 10 に示す。また、受入材の伝熱管肉厚方向の硬さ分布を Fig. 11 に示す。

受入材の伝熱管肉厚方向の硬さ分布 (Fig. 11) をみてわかるように、内表面近傍の硬さ値が他の領域の値よりも大きくなっている。これは、前節で述べたように、伝熱管内表面近傍 (約 100-150  $\mu\text{m}$  程度の領域) で炭化物と考えられる析出物が多く観察される領域と合致している。この傾向は、急速熱負荷材においても同様に認められたことから、Table 5 および Fig. 10 に示した硬さ値 (平均値) については、内表面近傍の測定値を除く 8 点の平均を用いて比較検討する。

硬さ値の温度依存性を比較検討すると、900°C 以上に加熱された試料の値が急激に大きくなっていることがわかる。これは、前節の組織観察の結果から、マルテンサイト形成による硬化によるものと考えられる。この硬さ値は、900°C 以上に加熱されてもほとんど一定であった。ただし、F2 試料 (1300°C×10min) では、管中央部の結果に対して管内外表面側の値が著しく低下している。前節の金属組織観察の結果や平衡状態図から、この値の低下 (軟化) は、 $\alpha$  相の析出によるものと考えられる。

### 3.3 抽出残渣

金属元素の電解抽出残渣の分析結果を Table 6 に、同様に窒素 (N) の分析結果を Table 7 に示す。また、それぞれの分析結果について、電解量に対する抽出残渣量の比 (残渣比) と試験温度履歴との関係

を調べた結果を Fig. 12 に示す。

残渣比は、2 回の分析とも試験温度(最高到達温度)および保持時間の増加につれて低下する傾向を示し、それぞれの結果は概ね一致していた。つまり、抽出残渣結果には、良好な繰り返し再現性を示す可能性が得られた。

残渣中の各元素の量を電解量でノルマライズした結果を Fig. 13 に、その結果について受入材の各元素の残渣量を 100%とした時の残存比率を示したものを Fig. 14 に示す。なお、Ti は添加元素でなく、またその絶対量が少ないことから、検討対象から除外した。

評価対象の 6 元素のうち、Cr と Mo は同様の挙動を示している。具体的には、温度の上昇とともに析出量は低下するが、その値は  $1100^{\circ}\text{C} \times 1\text{min}$  で下げ止まる。Fe についても下げ止まりが 30%と前 2 元素よりも高いものの、温度に対する析出挙動としては同様であった。また、V と N は同様の挙動を示し、試験温度・保持時間の上昇に対して、析出量はなだらかに低下する傾向を示し、 $1300^{\circ}\text{C} \times 1\text{min}$  で下げ止まる。Nb は  $1100^{\circ}\text{C} \times 10\text{min}$  までは比較的なだらかに低下する傾向を示すが、それ以上の温度で析出量が大きく低下する傾向を示した。

残渣の X 線回折による結晶構造同定結果の一覧を Table 8 に示す。

今回測定した試料の X 線回折パターンは、3 つに分類された。受入材および  $900^{\circ}\text{C}$  試験材 (B1、B2) の試料では、多くの回折ピークが観察され、その定性分析により  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ 、VN および  $\text{Nb}_4\text{N}_{3.92}$  が同定された。 $1100^{\circ}\text{C}$  試験材 (D1、D2) の試料では、数本の弱いピークが観察され、 $\text{Nb}_4\text{N}_{3.92}$  と同定された。なお、10min 保持試料 (D2) では、このほかに NbC と推定される微小ピークも観察されている。 $1300^{\circ}\text{C}$  試験材 (F1、F2) の試料では、それぞれ 1 本の微小ピークのみが観察された。構成成分から推定すると、F1 試料のピークは NbC、F2 試料のピークは  $\text{Nb}_4\text{N}_{3.92}$  の回折線を検出したものと考えられる。



## 4. 考察

### 4.1 金属組織および硬さの温度依存性

3.1 節(金属組織観察結果)により、急速熱負荷材の主要な金属組織は、高温熱履歴(最高到達温度・時間)に影響を受けていることがわかった(Table 3 参照)。そして、この金属組織は、平衡状態図(付録参照)や連続冷却変態線図(CCT 曲線)を参照することによって、以下のように説明できる。

9Cr-1Mo 鋼の  $Ac_1$  点<sup>4</sup> は 830°C にあることから、800°C 試験材(Run No. A1 および A2)の金属組織は、780°C で焼き戻しが行われた受入材のそれとほとんど同じとなる。900°C 試験(Run No. B1 および B2)は、9Cr-1Mo 鋼の  $Ac_3$  点<sup>5</sup> :895°C をごく僅かに上回る温度であることから安定組織は  $\gamma$  相となるが、炭化物の固溶がまだ十分に進んでいない。炭化物は、1000°C×1min 試験材(Run No. C1)でもまだ観察され、1000°C×10min 試験材(Run No. C2)でようやく消失する。このように炭化物が残存するような場合は、 $\gamma$  相の固溶 C 量も低く、相の状態も不安定であることから、組織観察において LCM と判定するに至ったと考えられる。それ以上の温度(Run No. D1, D2, E1, E2, および F1)では、炭化物が完全固溶して  $\gamma$  相が安定となり、マルテンサイトのハビットが明瞭に観察されている。なお、1300°C の安定相は、 $\alpha$  相が再析出する  $\gamma \cdot \alpha$  共存領域となる。このため、1300°C×10min 試験材(Run No. F2)では、この状態図どおりに  $\gamma$  相とともに  $\alpha$  相が観察される結果となっている。

次に、旧  $\gamma$  粒径および硬さの温度依存性について考察する。

800°C 試験材では、素材製造時の焼きならし過程で生じた旧々  $\gamma$  粒径(ここでは後述の急速熱負荷試験時に形成される旧  $\gamma$  粒と区別して旧々  $\gamma$  粒径と呼称する)を測定しているものと考えられる。900°C 試験では、新たに形成された旧  $\gamma$  粒の影響が現れて測定値は小さくなったと考えられる。1000°C を超える試験では、素材製造時の旧々  $\gamma$  粒が消失し、急速熱負荷試験時に新たに形成された旧  $\gamma$  粒径が主となり、高温ほどその核が多くなるので、旧  $\gamma$  粒が小さくなったものと考えられる。また、1200°C 以上では、旧  $\gamma$  粒が 2 次再結晶を生じて成長し径が大きくなったものと考えられる。これらの結果をまとめると、旧  $\gamma$  粒径は上述の金属組織の変化に連動した結果を示しているといえる。また、硬さ値も組織の変化に対応しており、マルテンサイトが析出する 900°C 以上で急速に上昇し、 $\alpha$  が再析出した 1300°C×10min 試験材では低下している。

### 4.2 金属組織の温度依存性に対する定量的評価

3.3 節の抽出残渣測定結果の特徴を整理すると以下のとおりとなる。

- ・ 受入材中の C は、焼きならし時(1050°C)に  $\gamma$  相に固溶し、焼きもどし(780°C)によって Cr、Mo および Fe と結合して炭化物の形態で析出していたと考えられる。また、同様に Nb や V については、炭・窒化物として析出していたと推定される。
- ・ これらの析出物は、900°C から 1300°C の急速熱負荷によって固溶する。そして、その量は、Fig. 12 に示すとおり、高温での熱履歴に対応する。
- ・ その固溶量について元素毎に調べてみる(Fig. 14)と、

<sup>4</sup>  $Ac_1$  点: 加熱時に、フェライト( $\alpha$ )からオーステナイト( $\gamma$ )を生成(変態)し始める温度

<sup>5</sup>  $Ac_3$  点: 加熱時に、フェライト( $\alpha$ )がオーステナイト( $\gamma$ )への変態を完了する温度

- Cr、Mo および Fe の炭化物は、Run B1 および B2 (900°C×1～10min) の急速熱負荷でおおよそ 50%以上が固溶し、Run D1 (1100°C×1min) の急速熱負荷でほぼ全てが固溶する。これはステンレス鋼の固溶化処理温度が 1050°C から 1100°C であることと整合する。
  - V の炭窒化物は、Run B1 および B2 (900°C×1～10min) の急速熱負荷で 30～40%が固溶し、D1 (1100°C×1min) の急速熱負荷でほぼ 80%が固溶する。Fig. 14 において、N は V と同様の挙動を示しているが、これは、大部分が VN として析出しているためと推察される。
  - 一方、残渣中の Nb を電解量でノルマライズした場合 (Table 6 参照)、その量は 702ppm と評価された。これは、同鋼の受入材中の Nb 量 (Table 1) と同量であり、受入材の段階で鋼中の Nb は全量析出していたものと考えられる。そして、これが 1100°C の急速熱負荷 (Run D1 および D2) で約 40%固溶し、1300°C×1min (Run F1) で 70%まで固溶する。
  - また、1300°C では、Nb、V、Fe および N の析出量が 1min 保持よりも 10min 保持のほうが増加している。これは、状態図で 1300°C では  $\gamma$  ループを外れて  $\alpha + \gamma$  共存領域に入り、C や N の固溶量の少ない  $\alpha$  相が増加するためと考えられる。
  - 成田ら<sup>[5]</sup>によれば、Nb および V の炭化物と窒化物の溶解度積は、 $VC \gg NbC > VN > NbN$  と報告されている。つまり、NbN のような溶解度積の小さなものほど高温まで析出物として残りやすいと考えられる。
  - なお、9Cr-1Mo 鋼の析出物としてよく問題となるラーベス相 ( $Fe_2Mo$ ) は、船橋ら<sup>[6]</sup>によれば 100 時間以上の時効処理で析出するもので、今回の実験で用いられた各試料には析出していないと考えられる。
- ・ 以上の知見から、Mod.9Cr-1Mo 鋼の場合、Cr、Mo、Fe、V、N および Nb の析出状況には、熱履歴に応じた特徴が観察され、これら元素の析出量を調べることで、900°C 以上に加熱された場合の同鋼の最高到達温度およびその時間を推定できる可能性が示唆された。



## 5. 結言

Na-水反応の機構論的解析手法の確立に資することを目的に、Na-水反応時におけるSG伝熱管の温度推定に関する基礎的実験を行った。本試験では、Na-水反応を想定した温度・時間をパラメータとした急速熱履歴を与えた材料をMod.9Cr-1Mo鋼製伝熱管を対象に作製し、当該試料の金属組織学的分析・評価から、急速熱負荷時の最高温度やその保持時間の推定が可能か否かの評価を試みた。

その結果、以下の知見が得られた。

- ① 急速熱負荷を与えた試料の金属組織は、最高到達温度・時間の影響を残しており、その組織は平衡状態図や連続冷却変態線図を参照することによって説明することができる。また、旧 $\gamma$ 粒径および硬さ値は、この金属組織の変化に連動した結果を示した。
- ② 急速熱負荷試料について電解抽出残渣測定を行ったところ、電解量に対する抽出残渣量の比(残渣比)は最高到達温度および時間が増加するにつれて低下していく傾向を示した。また、元素毎の固溶・析出量について温度・時間の影響を調べた結果、Cr、Mo、Fe、V、NおよびNbの析出状況には、熱履歴に応じた特徴が観察されることがわかった。
- ③ これら金属組織観察と電解抽出残渣の結果を総合して評価することで、Na-水反応により損傷した伝熱管の最高到達温度およびその時間を推定できる可能性が得られた。

## 6. 今後の予定

本実験では、800°C から 1300°C の温度範囲を対象に、100°C 間隔で 1min および 10min 保持を与えた材料を対象に材料分析を実施した。このうち、電解抽出残渣については、900°C、1100°C および 1300°C の温度範囲について測定・評価した。

Na-水反応時における伝熱管の温度推定を精緻に実施していくには、今回評価しきれていない以下の 2 点について確認しておく必要がある。

- ① 材料構成成分の違いによる抽出残渣測定結果のばらつき  
(同一規格の下で製造された伝熱管であっても、構成成分にはばらつきがあり、それが抽出残渣量のばらつきとなって現れることが考えられる。)
- ② 最高到達温度に達するまでの昇温速度の影響  
(試験装置(昇温能力)の制約から、今回は Fig. 1 に示す温度プログラムで熱負荷を与えたが、Na-水反応時には、より短い時間で最高到達温度に達すると考えられることから、昇温速度をパラメータにしたデータ取得、評価が必要となる。)

今後は、上記課題を考慮しつつ、実際に Na-水反応により損傷した伝熱管を対象に温度推定を試みていくことを予定している。

参考文献

- [1] 例えば、田辺裕美, 黒羽光男, 姫野嘉昭, 原子力工業, Vol.34, No.1, p.69-76
- [2] 吉川龍志, 大島宏之, 浜田広次, 栗原成計, 内堀昭寛, “Na-水反応における界面積濃度モデルの構築”, JAEA-Research 2008-055 (2008)
- [3] 金属材料技術研究所編, 図解 金属材料技術用語辞典 第2版, ISBN 4-526-04482-2 (2000)
- [4] ステンレス協会編, ステンレス鋼便覧 第3版, ISBN 4-526-03618-8 (1995)
- [5] 成田貴一, 小山信二, “バナジウム, ニオブおよびタンタル鋼の物理化学(鋼中の特殊元素に関する研究)”, 神戸製鋼技報 16巻, 3号, p.179-190 (1966)
- [6] 船橋佳子, 谷本幸子, 吉田直志, 松村泰治, 佐々木晃史, 鉄と鋼, 78年, 9号, p.1472-1479 (1992)

**Table 1 Chemical composition of Modified 9Cr-1Mo tube**

unit: mass%												
C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Ti	N	V	Nb	Fe
0.08	0.25	0.39	0.011	0.002	0.07	8.37	0.94	0.002	0.047	0.23	0.07	Bal.

Heat treatment condition: normalized and tempered; 1050°C - 780°C X AC

**Table 2 Rapid material heating Test condition**

Run No.	Test condition (max. temp. × duration)	Run No.	Test condition (max. temp. × duration)
A1	800°C×1min	A2	800°C×10min
B1	900°C×1min	B2	900°C×10min
C1	1000°C×1min	C2	1000°C×10min
D1	1100°C×1min	D2	1100°C×10min
E1	1200°C×1min	E2	1200°C×10min
F1	1300°C×1min	F2	1300°C×10min

**Table 3 Summary of microstructure observation**

Run No.	A1	A2	B1	B2	C1	C2	D1	D2
OM (SEM) microstructure	$\alpha$ + TM		LCM+B ( $\alpha$ +B+M)	LCM+B (M+B+ $\alpha$ )	LCM+B	M+B	M	
Precipitates	obs.					non-precipitates		

Run No.	E1	E2	F1	F2
OM (SEM) microstructure	M			M+ $\alpha$
Precipitates	non-precipitates			

Note:  
 $\alpha$ : ferrite  
 TM: tempered martensite  
 M: martensite  
 LCM  $\alpha$  + low-C martensite  
 B: bainite

**Table 4 Results of  $\gamma$ -size/number measurements**

Run No.	as-received	A1	A2	B1	B2	C1	C2
$\gamma$ -size( $\mu$ m, ave.)	22.3	22.3	23.1	19.2	19.5	12.0	12.3
$\gamma$ -number	8	8	8	8	8	10	10

Run No.	D1	D2	E1	E2	F1	F2
$\gamma$ -size( $\mu$ m, ave.)	11.6	11.9	14.0	116.0	120.5	130.3
$\gamma$ -number	10	10	9	3	3	3

**Table 5 Results of Hardness measurements after rapid heating tests**

Run No.	as-received	A1	A2	B1	B2	C1	C2
Hv (ave.)	232.6	230.0	221.2	379.5	425.1	426.0	428.3
Hv (inside)	255.5	241.3	224.0	453.3	449.4	486.2	481.9

Run No.	D1	D2	E1	E2	F1	F2
Hv (ave.)	426.7	430.7	432.9	423.2	418.7	419.4
Hv (inside)	532.7	449.4	508.7	427.1	465.2	260.6

**Table 6 Results of electrolytic extraction (for metallic elements)**

	Electrolyzed volume (g)	Remained volume (g)	Cr (mg)	V (mg)	Nb (mg)	Mo (mg)	Fe (mg)	Ti (mg)
as-received	0.883	0.0178	8.27	1.32	0.62	1.16	1.73	0.008
Run B1	0.8537	0.0072	2.59	0.88	0.56	0.44	0.87	0.007
Run B2	0.8257	0.0045	1.18	0.67	0.52	0.23	0.32	0.007
Run D1	0.8492	0.0019	0.08	0.28	0.35	0.07	0.48	0.007
Run D2	0.8033	0.0012	0.04	0.08	0.34	0.04	0.44	0.007
Run F1	0.7407	0.0012	0.07	0.03	0.03	0.05	0.24	0.003
Run F2	0.8095	0.0007	0.05	0.06	0.13	0.02	0.3	0.005

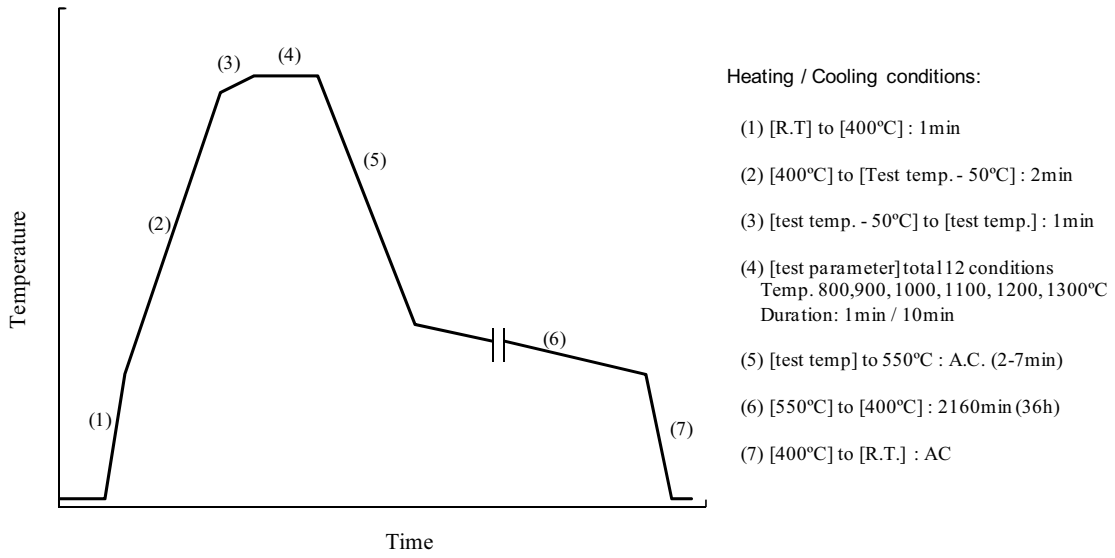
**Table 7 Results of electrolytic extraction (for nitrogen)**

	Electrolyzed volume (g)	Remained volume (g)	N (mg)
as-received	0.8241	0.0147	0.3
Run B1	0.8127	0.0059	0.23
Run B2	0.8132	0.0038	0.2
Run D1	0.7807	0.0019	0.06
Run D2	0.7914	0.0019	0.05
Run F1	0.7576	0.0015	0.01
Run F2	0.7561	0.0009	0.02

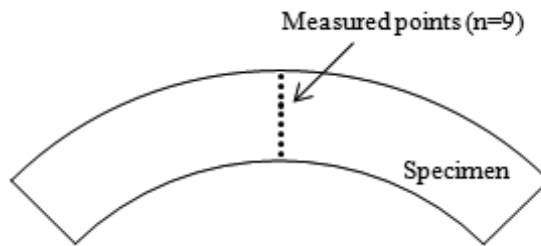
**Table 8 Results of X-ray diffraction of remained samples**

	$\text{Cr}_{23}\text{C}_6$	VN	$\text{Nb}_4\text{N}_{3.92}$	NbC
as-received	+++	Tr.	Tr.	
Run B1	+++	Tr.	+	
Run B2	+++	+	++	
Run D1			++	
Run D2			++	Tr.(?)
Run F1				Tr.(?)
Run F2			Tr.	

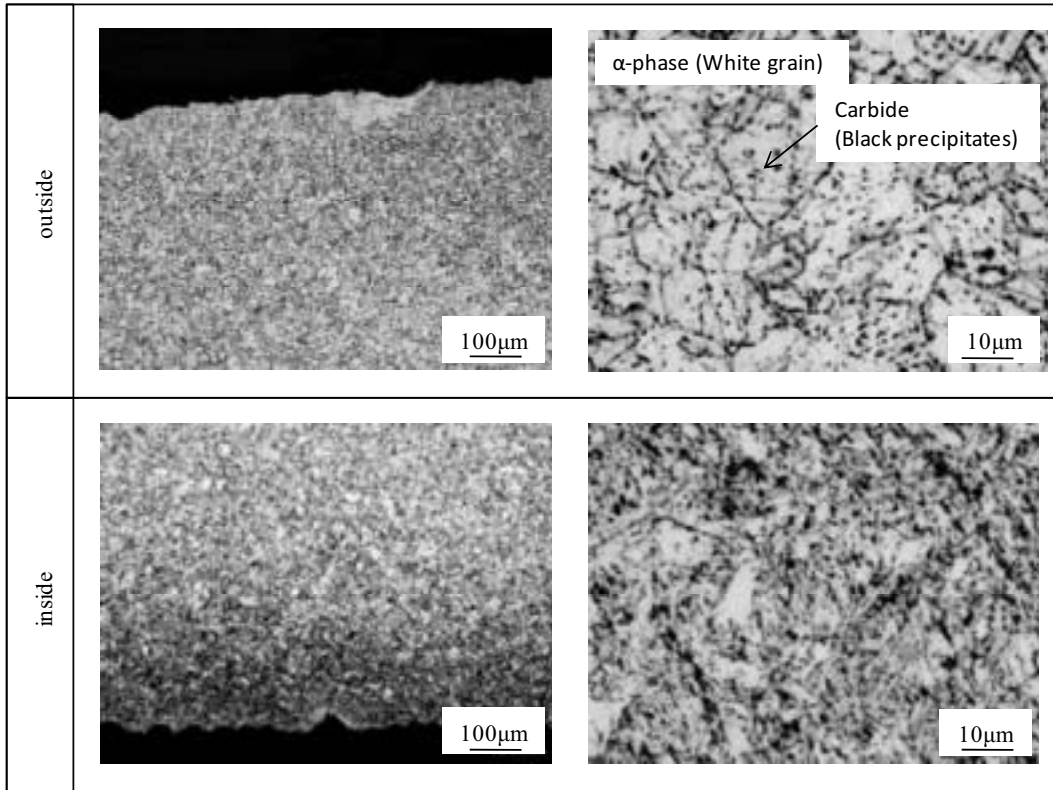
Peak intensity: +++ : strong, ++ : intermediate, + : weak, Tr. : trace



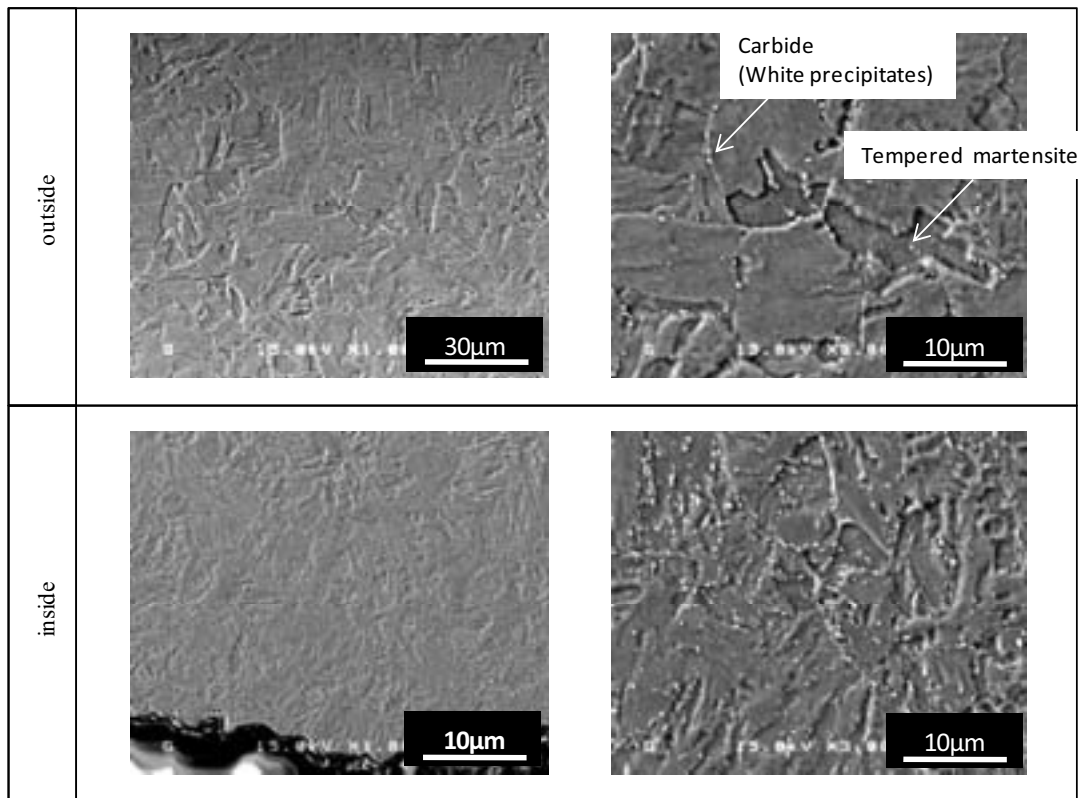
**Fig. 1 Heating/cooling condition**



**Fig. 2 Measured points of micro vickers hardness**



**Fig. 3 Microstructure of Modified 9Cr-1Mo tube (cross section, as-received)**



**Fig. 4 SEM microstructure of Mod.9Cr-1Mo tube (cross section, as-received)**



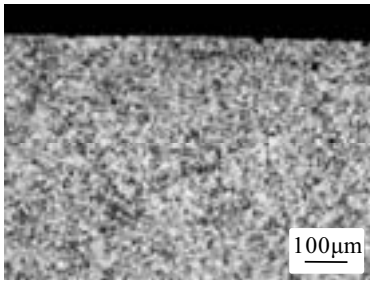
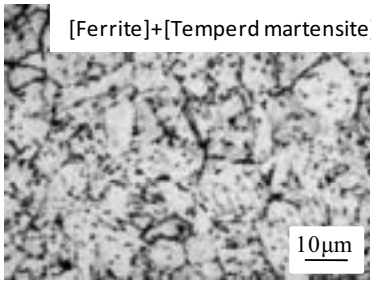
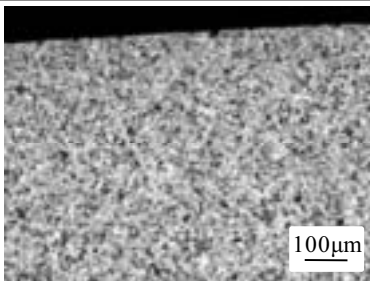
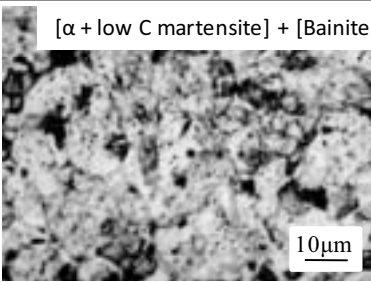
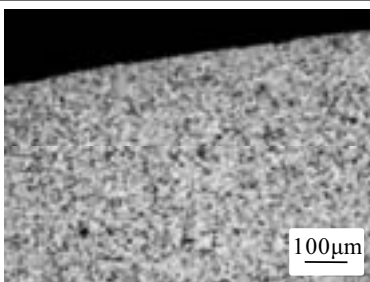
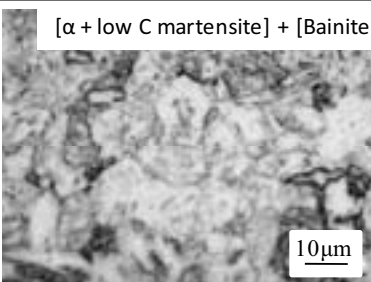
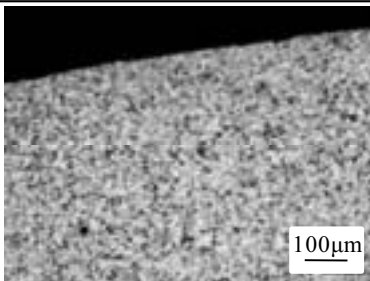
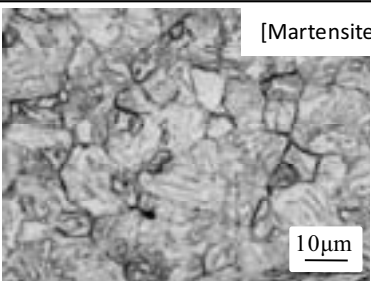
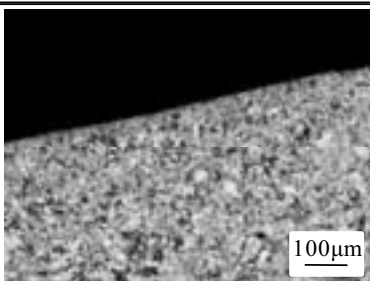
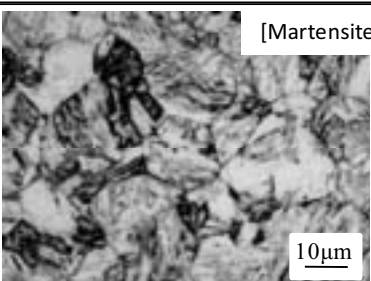
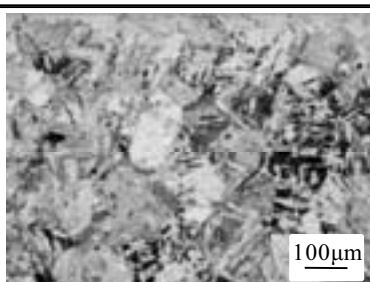
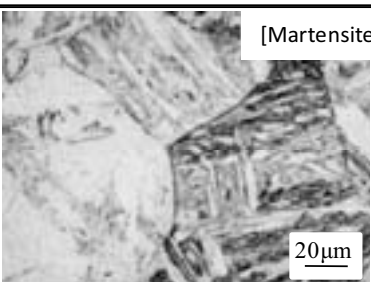
<p>Run A1 (800°C × 1min)</p>		<p>[Ferrite]+[Temperd martensite]</p> 
<p>Run B1 900°C × 1min</p>		<p>[α + low C martensite] + [Bainite]</p> 
<p>Run C1 1000°C × 1min</p>		<p>[α + low C martensite] + [Bainite]</p> 
<p>Run D1 1100°C × 1min</p>		<p>[Martensite]</p> 
<p>Run E1 1200°C × 1min</p>		<p>[Martensite]</p> 
<p>Run F1 1300°C × 1min</p>		<p>[Martensite]</p> 

Fig. 5 Microstructure of rapid heating test specimen (1)

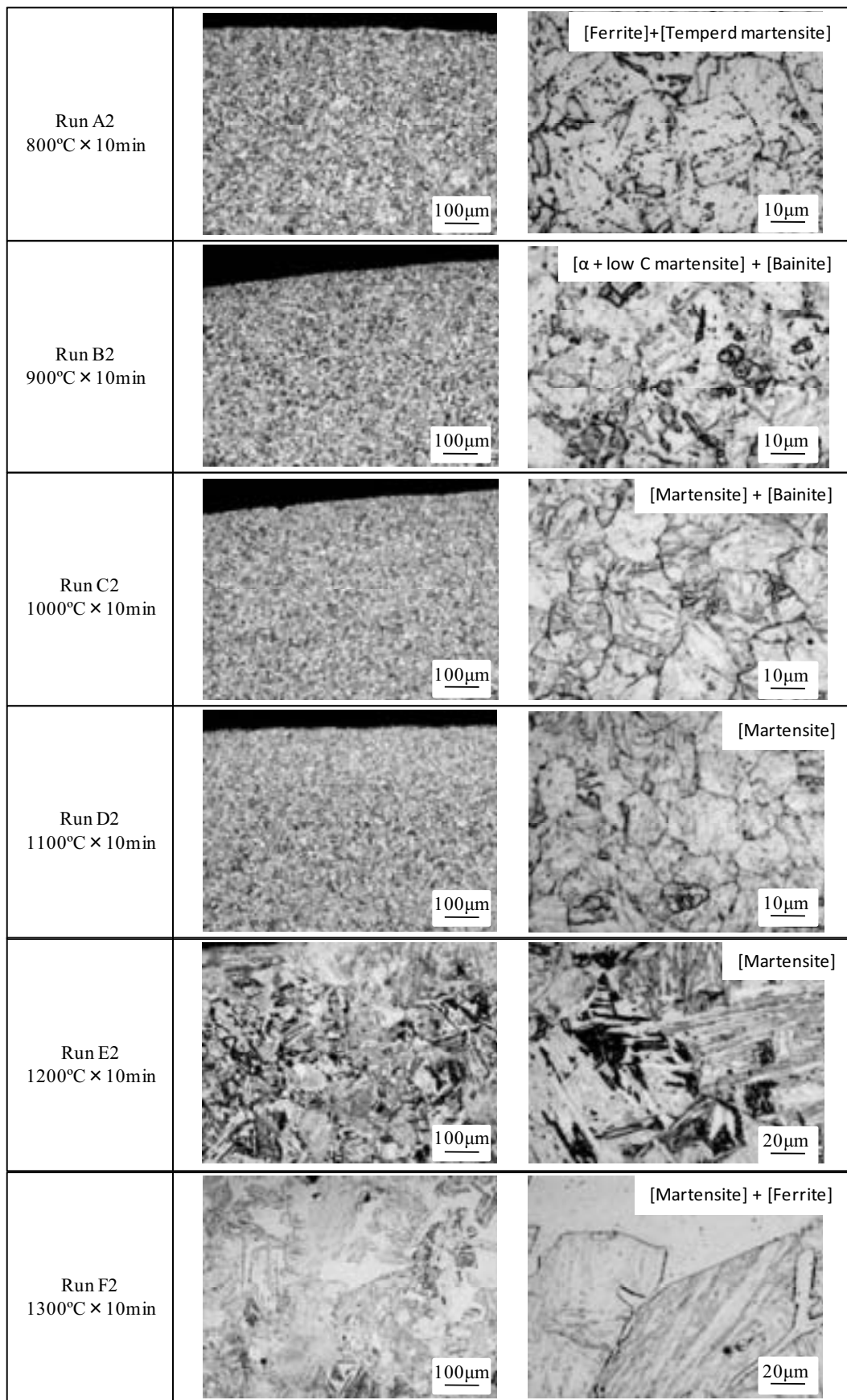
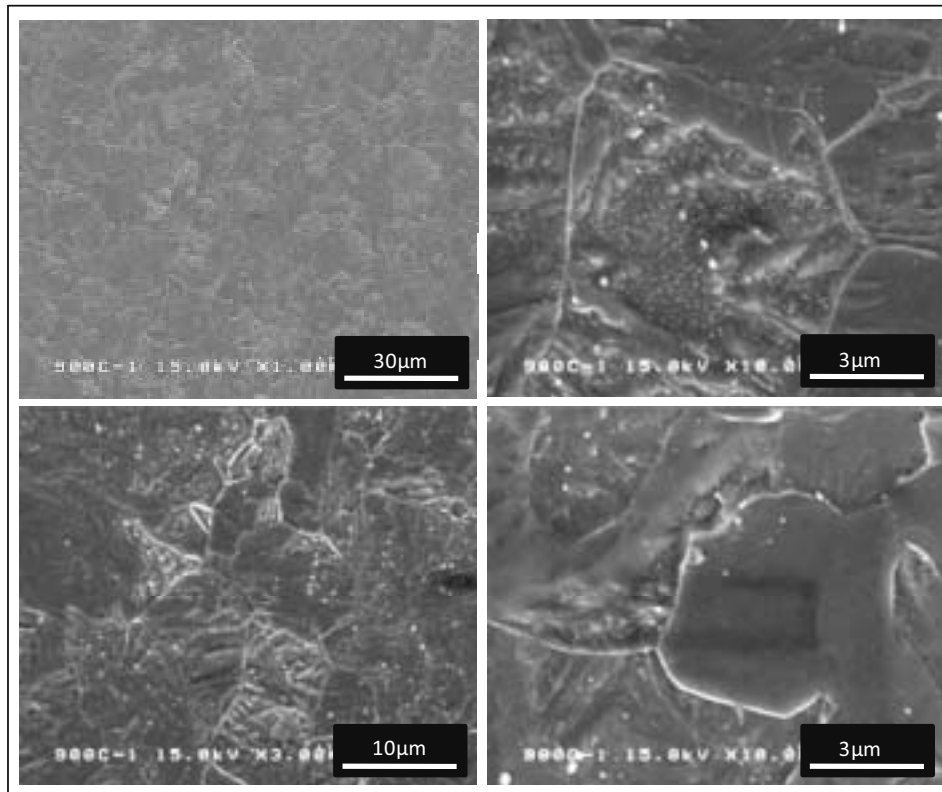
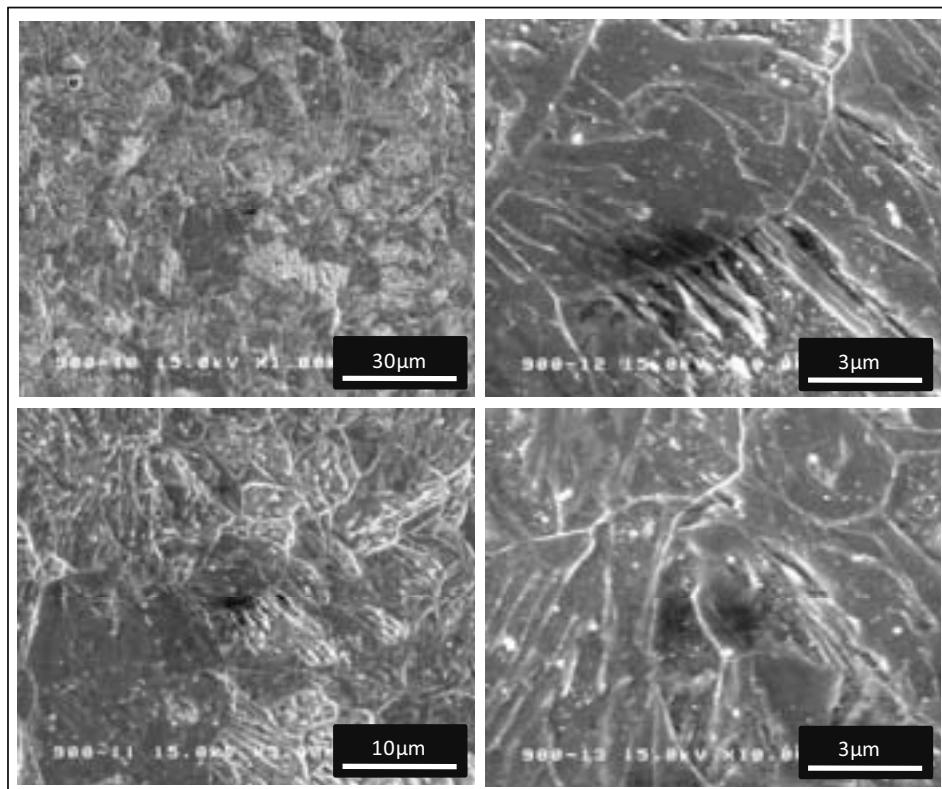


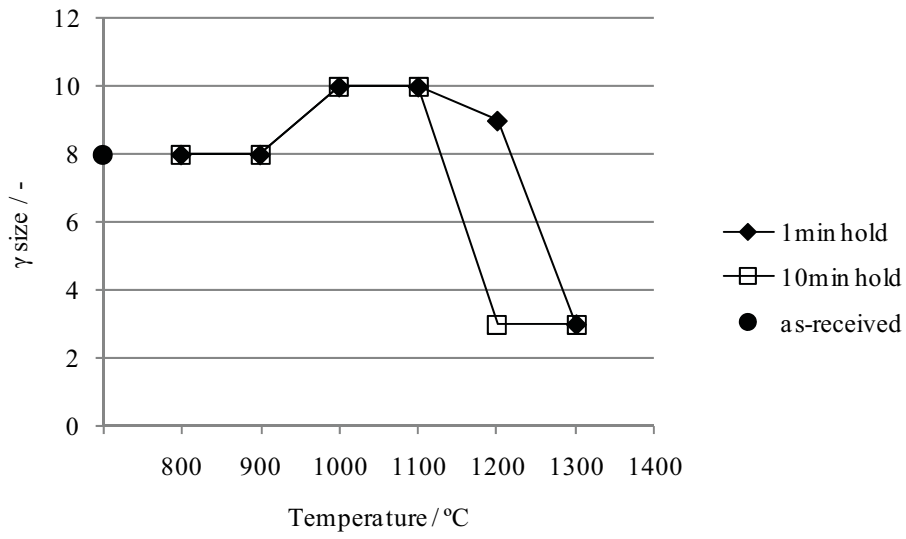
Fig. 6 Microstructure of rapid heating test specimen (2)



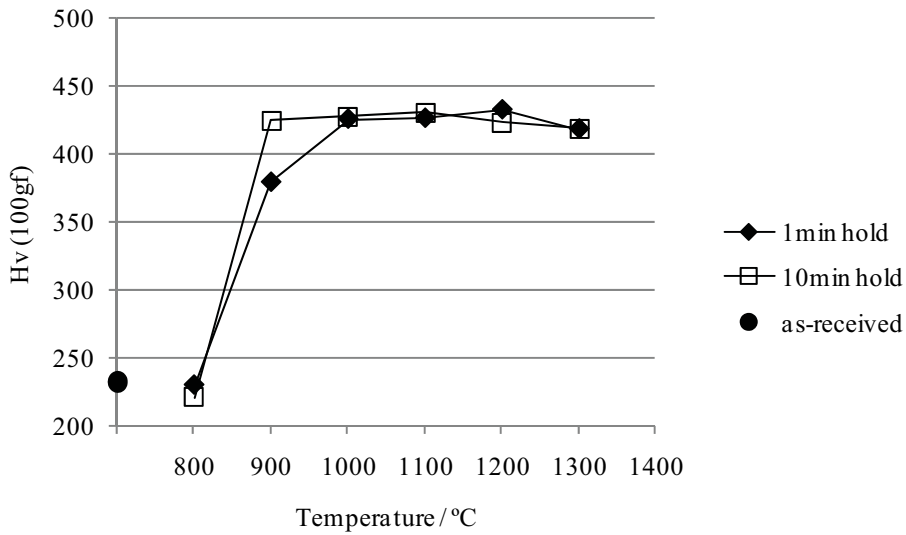
**Fig. 7 SEM microstructure of Run B1 cross section**



**Fig. 8 SEM microstructure of Run B2 cross section**



**Fig. 9 Relationship between testing temperature and  $\gamma$ -size**



**Fig. 10 Relationship between testing temperature and hardness**

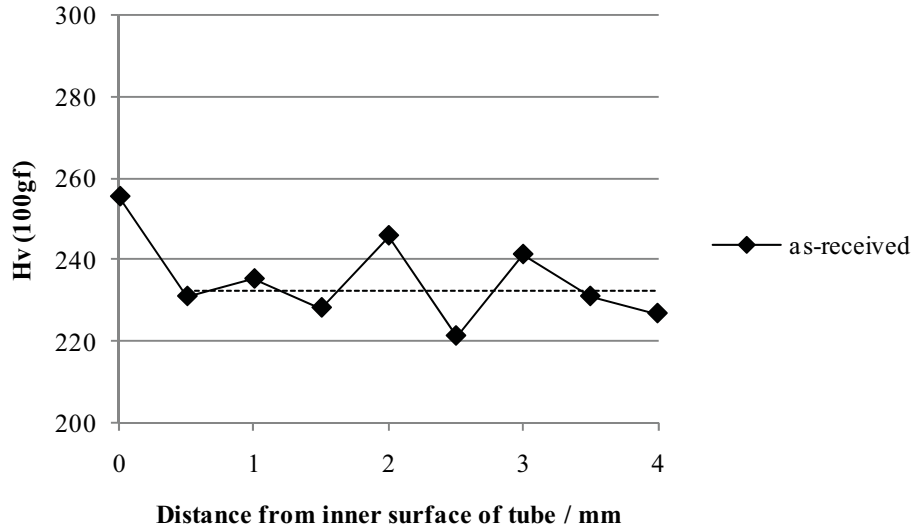


Fig. 11 Hardness of Modified 9Cr-1Mo tube (as-received)

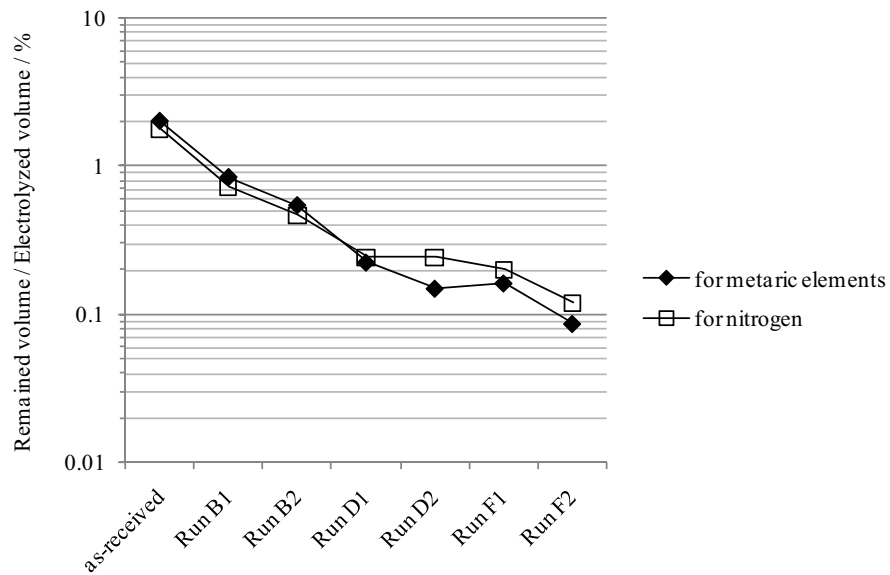


Fig. 12 Ratio of remained volume to electrolyzed volume



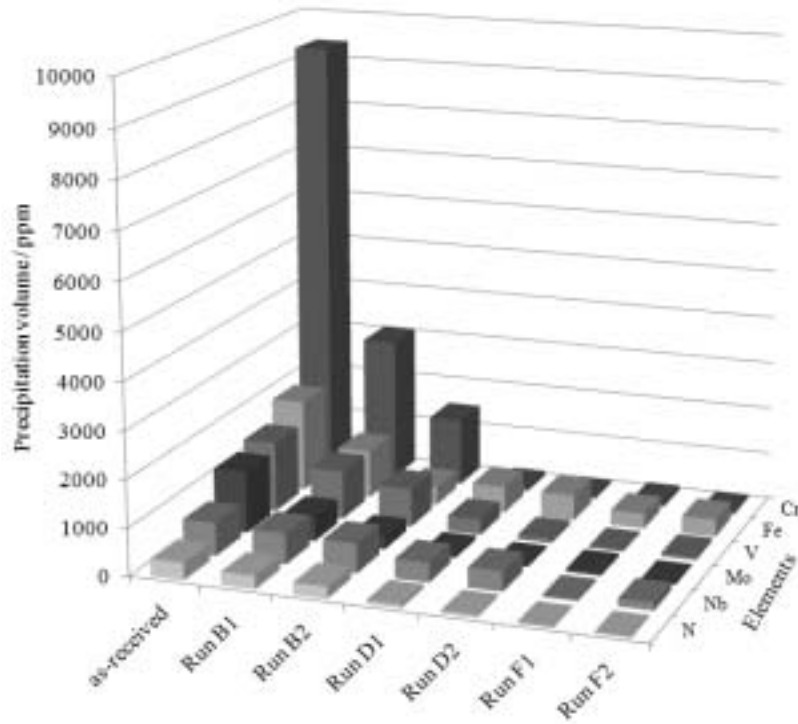


Fig. 13 Precipitation volume of each element

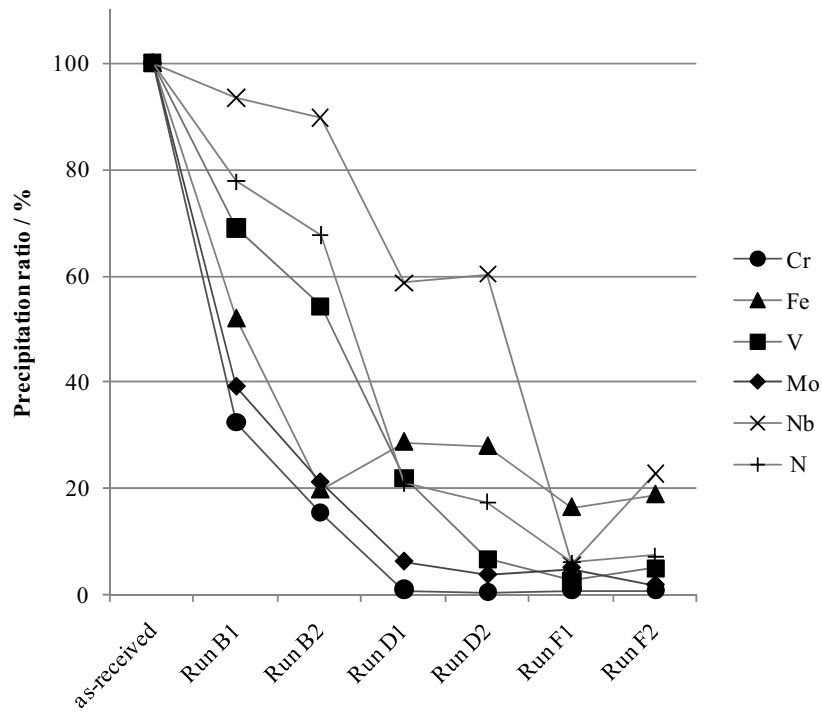
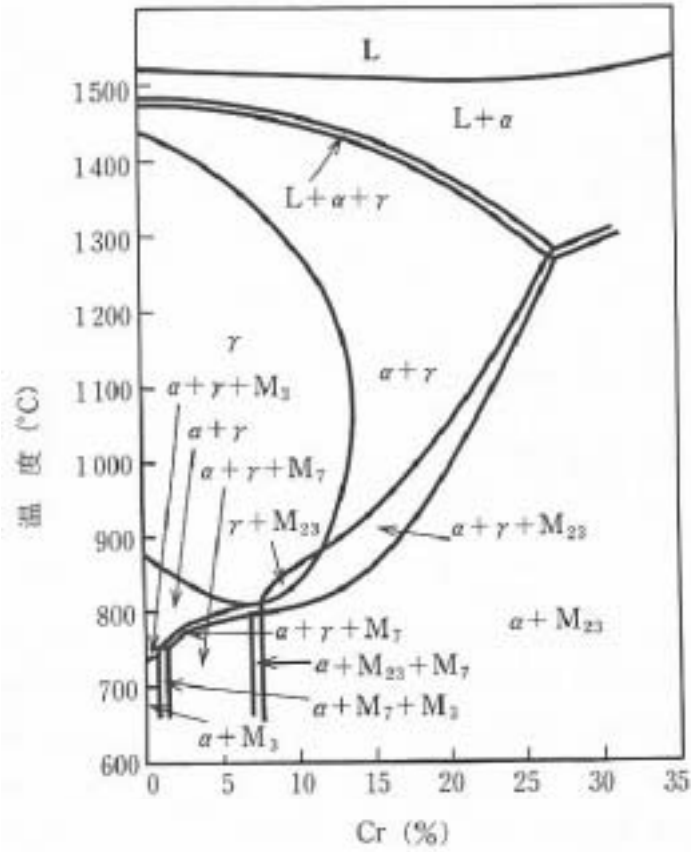


Fig. 14 Precipitation ratio of each element

付 録

This is a blank page.





※  $M_{23}=(Cr,Fe)_{23}C_6$ ,  $M_7=(Cr,Fe)_7C_3$ ,  $M_3=(Fe,Cr)_3C$

付録図 Fe-Cr-0.1C 組織図<sup>[4]</sup>

This is a blank page.



