

J A E R I - M
82-032

ハスティロイ X R 合金の高温ガス炉ヘリウム
環境における長時間クリープ破断強さの評価

1982年4月

田村 学^{*}・小川 豊・倉田有司・近藤達男

日本原子力研究所
Japan Atomic Energy Research Institute

JAERI-M レポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。
入手の問い合わせは、日本原子力研究所技術情報部情報資料課（〒319-11 茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-11 茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費頒布をおこなっております。

JAERI-M reports are issued irregularly.

Inquiries about availability of the reports should be addressed to Information Section, Division of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-11, Japan.

©Japan Atomic Energy Research Institute, 1982

編集兼発行 日本原子力研究所
印 刷 株式会社高野高速印刷

ハスティロイ X R 合金の高温ガス炉ヘリウム環境
における長時間クリープ破断強さの評価

日本原子力研究所東海研究所燃料工学部

田村 学^{*}・小川 豊・倉田 有司・近藤 達男

(1982年3月10日受理)

クリープ変形中の酸化と浸炭を詳しく調べることによって、ハスティロイ X R 合金の高温ガス炉近似のヘリウム環境における 800 ~ 1000°C のクリープ破断強さの検討を行なった。

この合金の酸化の速度はクリープ変形の進行にともなってあまり加速されない。変形量が小さいうちはハスティロイ X R 合金の特色である MnCr₂O₄スピネル型酸化物および Cr₂O₃からなる被膜が保護性を保っているためにほとんど浸炭が起こらないが、末期の加速クリープ域になって表面からのクラックを生じ始めると、被膜の保護性は失なわれ、著しい浸炭が起こる。

ハスティロイ X R 合金を平均炭素濃度でおよそ 0.4% 以上に浸炭させるとクリープ破断伸びだけでなく、破断時間も低下する傾向を示す。以上の結果を検討して、ハスティロイ X R 合金の不純ヘリウム中の長時間クリープ破断強さを控えめに推定する概念を提案した。不純ヘリウム中のハスティロイ X R 合金の破断時間は不活性雰囲気中の破断時間の 50% と見積れば十分である。

*外来研究員（日本钢管株式会社）

On the Estimation of Long Term Creep Rupture Strength of Hastelloy XR^{*}
in HTGR Helium Environment

Manabu TAMURA*, Yutaka OGAWA, Yuji KURATA and Tatsuo KONDO
Division of Nuclear Fuel Research, Tokai Research Establishment, JAERI

(Received March 10, 1982)

Using special type specimens, which contained multiple diameters with step within the gauge portion in one piece, creep rupture and the associated surface phenomena were examined with special emphasis placed on the effect of oxidation and carburization on the creep and rupture properties. Based on the results obtained, creep rupture strength of alloy XR at 800 to 1000°C under the influence of impure helium environment has been critically discussed.

Oxidation kinetics of the alloy in the helium environment was not seen to be accelerated by the in creep deformation appreciably within the range of conditions tested. The duplex-structure oxide film formed on Hastelloy alloy XR, being composed of MnCr₂O₄ spinel type oxide and Cr₂O₃, maintained its function up to the creep strain of a few per cent, and the degree of carburization occurred during the steady creep stage was not affected by the deformation. After the onset of accelerating creep and the resultant initiation of the surface cracks, however, the continuity of the oxide film was lost to cause severe carburization. Parallel to those tests, the same material was pack-carburized up to the carbon content of about 0.4 wt%. The treatment caused decrease in both rupture elongation and strength. Based on the observed facts, a concept of conservatism to be included in the predictive evaluation was proposed in the estimation of the long term creep rupture strength of Hastelloy alloy XR in the HTGR impure helium environment. It is concluded that the 50% value of the rupture life in inert environment is the presently most conservative rupture life of Hastelloy alloy XR in HTGR helium environment.

Keywords: HTGR, Creep, Oxidation, Corrosion, Hastelloy XR, Impure He
Carburization

* On leave from Nippon Kokan K.K.

* Hastelloy alloy XR: A nuclear grade version of Hastelloy alloy X with optimized contents of Mn, Si, Co and Al.

目 次

1. 緒 言	1
2. 実験方法	1
2.1 供試材および試験片	1
2.2 実験手順	2
2.3 不純ヘリウムガス組成	2
3. 実験結果と考察	2
3.1 クリープ変形中の腐食挙動	2
3.2 クリープ変形中の炭化のメカニズム	3
3.3 長時間クリープ強さの安全側の推定法	4
3.4 不純ヘリウム中の長時間クリープ破断強さ	5
4. 結 言	6
参 考 文 献	7

CONTENTS

1. INTRODUCTION	1
2. EXPERIMENTAL METHODS	1
2.1 Material and specimen preparation	1
2.2 Test procedure	2
2.3 Impurity chemistry in test helium	2
3. EXPERIMENTAL RESULTS AND DISCUSSION	2
3.1 Corrosion behaviour during creep deformation	2
3.2 Mechanism of carburization during creep deformation	3
3.3 Concept for conservative estimation of rupture strength	4
3.4 Long term rupture strength in impure helium	5
4. CONCLUSIONS	6
REFERENCES	7

1. 緒 言

日本原子力研究所の多目的高温ガス炉計画においてはハステロイ X 合金の Mn, Si, Co および Al 量を調整することによって HTR 一次冷却系を近似させた不純ヘリウム中の耐食性を改善した XR 合金を実験炉のための第一世代の構造用の候補合金に選定した。¹⁾ この合金は不純ヘリウム中の特性に焦点を合わせたものであり、実用化するために長時間のクリープ特性を把握することが要求されている。試験はそのために特に、ヘリウムガスの純度管理に力を入れてここ数年実験を続けてきた。²⁾

一方、原子炉構造物の設計を行なうには 10 万時間以上のクリープ特性を把握しなければならない。この目的のためには、単に得られたデータを数学的に処理するだけでは高温の場合不適当であって、まず第一には材料が受ける腐食などの表面反応の寄与を考慮した寿命推定法も検討する必要がある。

本報告では、ハステロイ XR 合金のクリープ変形中の腐食挙動を詳細に調べ、これを基にして、長時間の不純ヘリウムガス中のクリープ破断データに検討を加える。

2. 実 験 方 法

2.1 供試材および試験片

供試材はハステロイ XR 合金の固溶化処理した棒材である。Table 1 に化学組成と用途を示す。XR-51 はヒート O と呼ばれている標準材料の一つで、長期クリープ試験に用いている。一方 XR-55 は新たに溶解したもので、本研究では次に述べるようなクリープ変形中の腐食挙動を調べるために用いた。二つのヒートの間には、主要組成の間に大きな差はないので以下の議論では、これらを同等のものと見なすこととする。

クリープ破断試験片は、平行部の直径 6 mm, 標点間距離 30 mm の標準のものを棒から削りだした。クリープ変形中の腐食反応を調べるために一本の試験片に異なる直径をもつ段付試験片を作製した。Fig. 1 に試験片の一例を示す。最小直径は腐食に及ぼす試験片寸法の影響を考えて、4 および 6 mm とした。段付試験片の他の部分の直径は破断時間の応力指数を $n = -5$ と仮定して、最小断面積部が破断した時に、クリープ損傷率 (= 試験時間 t / 破断時間 t_R) がそれぞれ 90, 75, 50, 20% になるように直径を変化させた。Fig. 2 にこの説明を補足するための原理図を示す。今、最小直径部が応力 σ_1 , 時間 $t = t_{R_1}$ で破断したとすると、それよりも太い部分、応力 σ_3 の部分のクリープ損傷率は t / t_{R_3} となる。

通常、クリープ変形中の組織変化、空洞などを観察する場合には、一定応力で、時間を追って調べる場合が多いが、ここでは、試験時間を一定にして、応力を変化させて調べた。この方法は、空洞などわずかなクリープ変形で急激に変化する量をとらえるのに便利な方法であることが報告されている。³⁾ いずれにしても、この方法を採用することによって、短時間に計画的に試験を行なうことができるばかりでなく、素材間のばらつきおよび、試験ごとの熱履歴の影響を最小限に抑えることができる。

上述の試験片の表面に 1200 番までの湿式エメリ紙研磨およびダイヤモンドペーストによる仕上

1. 緒 言

日本原子力研究所の多目的高温ガス炉計画においてはハステロイ X 合金の Mn, Si, Co および Al 量を調整することによって HTR 一次冷却系を近似させた不純ヘリウム中の耐食性を改善した XR 合金を実験炉のための第一世代の構造用の候補合金に選定した。¹⁾ この合金は不純ヘリウム中の特性に焦点を合わせたものであり、実用化するために長時間のクリープ特性を把握することが要求されている。試験はそのために特に、ヘリウムガスの純度管理に力を入れてここ数年実験を続けてきた。²⁾

一方、原子炉構造物の設計を行なうには 10 万時間以上のクリープ特性を把握しなければならない。この目的のためには、単に得られたデータを数学的に処理するだけでは高温の場合不適当であって、まず第一には材料が受ける腐食などの表面反応の寄与を考慮した寿命推定法も検討する必要がある。

本報告では、ハステロイ XR 合金のクリープ変形中の腐食挙動を詳細に調べ、これを基にして、長時間の不純ヘリウムガス中のクリープ破断データに検討を加える。

2. 実 験 方 法

2.1 供試材および試験片

供試材はハステロイ XR 合金の固溶化処理した棒材である。Table 1 に化学組成と用途を示す。XR-51 はヒート 0 と呼ばれている標準材料の一つで、長期クリープ試験に用いている。一方 XR-55 は新たに溶解したもので、本研究では次に述べるようなクリープ変形中の腐食挙動を調べるために用いた。二つのヒートの間には、主要組成の間に大きな差はないので以下の議論では、これらを同等のものと見なすこととする。

クリープ破断試験片は、平行部の直径 6 mm, 標点間距離 30 mm の標準のものを棒から削りだした。クリープ変形中の腐食反応を調べるために一本の試験片に異なる直径をもつ段付試験片を作製した。Fig. 1 に試験片の一例を示す。最小直径は腐食に及ぼす試験片寸法の影響を考えて、4 および 6 mm とした。段付試験片の他の部分の直径は破断時間の応力指数を $n = -5$ と仮定して、最小断面積部が破断した時に、クリープ損傷率 (= 試験時間 t / 破断時間 t_R) がそれぞれ 90, 75, 50, 20 % になるように直径を変化させた。Fig. 2 にこの説明を補足するための原理図を示す。今、最小直径部が応力 σ_1 , 時間 $t = t_{R_1}$ で破断したとすると、それよりも太い部分、応力 σ_3 の部分のクリープ損傷率は t / t_{R_3} となる。

通常、クリープ変形中の組織変化、空洞などを観察する場合には、一定応力で、時間を追って調べる場合が多いが、ここでは、試験時間を一定にして、応力を変化させて調べた。この方法は、空洞などわずかなクリープ変形で急激に変化する量をとらえるのに便利な方法であることが報告されている。³⁾ いずれにしても、この方法を採用することによって、短時間に計画的に試験を行なうことができるばかりでなく、素材間のばらつきおよび、試験ごとの熱履歴の影響を最小限に抑えることができる。

上述の試験片の表面に 1200 番までの湿式エメリ紙研磨およびダイヤモンドペーストによる仕上

研磨を施し、実験に供した。

2.2 実験手順

クリープ試験には別報⁴⁾に報告したヘリウム霧囲気用に製作されたもののうちレバー式、外熱型試験機を用いた。試験片をアルコールで洗滌したあと把部に離型剤を噴霧して、直ちに Mo 製のチャックと連結し、石英製のレトルトを閉じて、真空排気を行ない、以下に述べるヘリウムガスを導入した。充分に不純ヘリウムガスを流したあとレトルト出口の水分が約 $1 \mu\text{atm}$ まで低下してから、後述の流量を保ちながら昇温を開始した。昇温後約半日均熱を行ない、クリープ試験を開始した。データベースを得る目的で行なった標準クリープ試験は $800 \sim 1000^\circ\text{C}$ で最長 6000 h まで行なった。クリープ試験中は、差動トランスによってプルロッドの変位を測定するか、試験片平行部にとりつけた歪検出器の変位をモアレ縞とレーザ光を利用したシステム⁴⁾で検出し、クリープ曲線を描いた。

クリープ変形中の腐食挙動を調べる場合には Fig. 1 に示した試料を使って 900°C で最長約 1400 h の条件でクリープ試験を行ない、破断後の試料を Fig. 1 に示したように二個に切断し、一方の全量炭素分析を行ない、他方のたて断面を研磨し、光学顕微鏡組織と、EPMA による元素の偏析状態を調べた。

2.3 不純ヘリウムガスの組成

使用したガスは、高温ガス炉用材料の試験のための標準ガスとして供用しているものである。表面反応を充分に行なわせるに充分なガス流量として、試料の単位面積当たり、約 150 ml/min/cm^2 と決めて、ヘリウムループから、連続的に供給した。

このヘリウムループは 99.9999% 以上に純化できる精製系と所定の不純物を適量添加する系からなっている。⁵⁾ クリープ試験機のレトルト出口で測定した不純物レベルの例を Table 2 に示す。この値はレトルト入口の不純物レベルとほぼ同じであった。また、酸素量については、試料の傍に吊した Mo 片がまったく酸化しないことから、分子状酸素は少なくとも $10^{-11} \mu\text{atm}$ 以下と判断できた。すなわち、本実験で用いた系においては、Table 2 に示したヘリウム中の不純物が、試料だけと反応するように工夫されており、かつ、試料表面が、供給律速の状態にならないように管理していることが、本実験を評価する上で重要な点である。

3. 実験結果と考察

3.1 クリープ変形中の腐食挙動

最小直径 4 mm の段付試験片を 900°C 、 4 kg/mm^2 の条件で不純ヘリウム中で破断させたときの試料表面近傍の Cr および Mn の欠乏層深さを調べた結果を Fig. 3 に示す。既述のように、この図横軸はクリープ損傷率 t/t_R を表わし、図中の右端のデータ点は、破断部近くの Cr および Mn の欠乏層深さを示し、左端のデータ点は、グリップ部で、ほとんど変形していない部分に相当す

研磨を施し、実験に供した。

2.2 実験手順

クリープ試験には別報⁴⁾に報告したヘリウム霧囲気用に製作されたもののうちレバー式、外熱型試験機を用いた。試験片をアルコールで洗滌したあと把部に離型剤を噴霧して、直ちに Mo 製のチャックと連結し、石英製のレトルトを閉じて、真空排気を行ない、以下に述べるヘリウムガスを導入した。充分に不純ヘリウムガスを流したあとレトルト出口の水分が約 $1 \mu\text{atm}$ まで低下してから、後述の流量を保ちながら昇温を開始した。昇温後約半日均熱を行ない、クリープ試験を開始した。データベースを得る目的で行なった標準クリープ試験は $800 \sim 1000^\circ\text{C}$ で最長 6000 h まで行なった。クリープ試験中は、差動トランスによってプルロッドの変位を測定するか、試験片平行部にとりつけた歪検出器の変位をモアレ縞とレーザ光を利用したシステム⁴⁾で検出し、クリープ曲線を描いた。

クリープ変形中の腐食挙動を調べる場合には Fig. 1 に示した試料を使って 900°C で最長約 1400 h の条件でクリープ試験を行ない、破断後の試料を Fig. 1 に示したように二個に切断し、一方の全量炭素分析を行ない、他方のたて断面を研磨し、光学顕微鏡組織と、EPMA による元素の偏析状態を調べた。

2.3 不純ヘリウムガスの組成

使用したガスは、高温ガス炉用材料の試験のための標準ガスとして供用しているものである。表面反応を充分に行なわせるに充分なガス流量として、試料の単位面積当たり、約 150 ml/min/cm^2 と決めて、ヘリウムループから、連続的に供給した。

このヘリウムループは 99.9999% 以上に純化できる精製系と所定の不純物を適量添加する系からなっている。⁵⁾ クリープ試験機のレトルト出口で測定した不純物レベルの例を Table 2 に示す。この値はレトルト入口の不純物レベルとほぼ同じであった。また、酸素量については、試料の傍に吊した Mo 片がまったく酸化しないことから、分子状酸素は少なくとも $10^{-11} \mu\text{atm}$ 以下と判断できた。すなわち、本実験で用いた系においては、Table 2 に示したヘリウム中の不純物が、試料だけと反応するように工夫されており、かつ、試料表面が、供給律速の状態にならないように管理していることが、本実験を評価する上で重要な点である。

3. 実験結果と考察

3.1 クリープ変形中の腐食挙動

最小直径 4 mm の段付試験片を 900°C 、 4 kg/mm^2 の条件で不純ヘリウム中で破断させたときの試料表面近傍の Cr および Mn の欠乏層深さを調べた結果を Fig. 3 に示す。既述のように、この図横軸はクリープ損傷率 t/t_R を表わし、図中の右端のデータ点は、破断部近くの Cr および Mn の欠乏層深さを示し、左端のデータ点は、グリップ部で、ほとんど変形していない部分に相当す

る。

この図から、本実験の条件では、CrとMnの欠乏層深さすなわち、酸化反応はクリープによる変形の影響をほとんど受けていないものと判断される。

Fig. 4には、クリープ変形とともに全炭素量の変化を示す。この図から、図中に示した試験条件によらずに、この材料は原研B型ヘリウム中では、クリープ損傷率 $t/t_R \sim 50\%$ までは、ごくわずかな浸炭しか起こさないが、 $t/t_R \sim 50\%$ を越えると著しい浸炭が起こることが理解できる。クリープ損傷率が50%以上の部分を試験条件別に調べると、まず、直径が6 mmの場合（点線）の方が浸炭量が少ないことがわかる。これは、たて軸を平均炭素量で表示したために、直径が4 mmの場合に比べて見かけ上浸炭量が小さくなったものと考えられる。次に時間別に見ると、破断時間が長いほど浸炭量は大きくなる傾向が見出される。

Fig. 5には、時間と歪をそれぞれ破断時間と破断伸びで規準化したクリープ曲線を示す。ここで用いた段付試験片の場合、変位は、試料全体の変位しか測れず、かつ、負荷応力が、各平行部で異なるために、破断伸びは定義しにくい。ここでは便宜上最も変形量の大きい中央の3箇所の2.4 mmを標点距離とした。

Fig. 5から、変形初期の定常変形域から曲線がずれ始める点を目視でなるべく控目（短時間側）に判定したところ、加速クリープ^{*}はどの条件でもクリープ損傷率 t/t_R がおよそ50%から開始することがわかる。この点を Fig. 4 に示したが、まさに、著しい浸炭が起こるのは加速クリープの開始点からであるものと判断される。

Photo 1は、ハステロイ X R合金の公称直径4 mmの段付試験片の破断後の断面を示す。小さなクラックがクリープ損傷率 $t/t_R \sim 50\%$ から認められ、 $t/t_R \sim 75\%$ でかなり明瞭になっている。Photo 2には、Photo 1と同じ材料の破断部位傍と、試験片グリップ部の表面近くのミクロ組織を示す。浸炭している部分^{a)}は、析出粒子の大きさも、密度も大きくなっている。

3.2 クリープ変形中の浸炭のメカニズム

以上の結果を基にして、Fig. 4に示したように、加速クリープの開始とともに、著しい浸炭が起こる現象の機構について考察する。

新藤ら⁷⁾は、HTR近似ヘリウムガスのような低酸化ポテンシャル環境においては、ハステロイX R合金には、 $MnCr_2O_4$ スピネル型酸化物および Cr_2O_3 酸化物からなる二層構造の比較的保護性のよい被膜が形成されることを明らかにした。著者ら⁸⁾は、ハステロイX R合金および類似の合金の実験と、熱力学的考察から、この $MnCr_2O_4/Cr_2O_3$ 被膜は、金属とガス中の CH_4 や CO の直接反応による浸炭を防止し、膜の欠陥などを通過しうるわずかの CO 分子のみによってしか浸炭が起

*脚注： 加速クリープの開始点の定義は、破断時間ほど明確なものではない。定荷重試験のクリープ曲線についても、定応力の場合と同じように、一次、二次、三次クリープまたは、遷移、定常、加速クリープなどとクリープ現象を三段階にしばしば分類される。試験温度が低ければこの分類は比較的容易であるが、高温ではクリープ曲線は、一次クリープが不鮮明になり、マクロ的には単調増加の傾向を示すようになる。⁶⁾ ただ、その中でも、比較的定常的に変形が進む部分とマクロ的にクリープ歪が加速度的に大きくなる部分に分けられる。このような現象論的な意味から、本研究では、三次クリープではなく、加速クリープの言葉を用いた。

らないことを示した。

以上の研究成果と, Fig. 4 および 5, Photo 1 から, 加速クリープに入ると著しい浸炭が起こるのは, 加速クリープに入って, 金属地にクラックを生じ, それとともに, 保護被膜も破壊され, 金属とガスが酸化膜を再生する条件を満たさないまま直接反応が起こるためと推論することができる。

保護被膜が破壊される条件について, 若干の検討を行なう。Fig. 6, 7 は断面減少率および平均クリープ速度と全炭素量の関係を求めたものである。断面減少率は, 破断後の試料の各平行部の直径から計算したものである。一方, 平均クリープ速度は断面減少率を試験時間で除した値を用いた。この平均クリープ速度は, Fig. 6 の断面減少率を試験時間で割ったものである。この二つの図を比較すると, 平均クリープ速度よりも, 断面減少率で整理した方が, 試験条件による差が少なくなることがわかる。このことは変形途上で被膜が破れて, 著しい浸炭が起こるのは, 金属表面の被膜が追従しうる限界のクリープ変形速度があるからと解釈するか, あるいは, ある限界の水準の歪が膜の破壊を決めると考えられる。そしてこれらの図は, この二つの見解に対して, 後者の考え方の方が現実的であることを示している。もちろん, 被膜が破壊されるか否かは, あくまで局部における問題であるが, Fig. 6 から判断するかぎり控目な判定として, 900°C のクリープ条件では, 被膜は巨視的には, 4%ほどの歪に耐えられるものと言うことができる。

3.3 長時間クリープ強さの安全側の推定法

腐食環境下において, クリープ強さが脱炭^{9, 10)} および減肉¹¹⁾などの影響を受けて強度を低下することはよく知られている。また, ごくまれには, 大気中の窒素を吸収して強くなる場合¹²⁾もある。ここでは, 腐食環境におけるクリープ強さを, 保守的にすなわち, 安全確保の側に立って, 推定する方法を検討するに当り, 本実験で用いたヘリウム中のハステロイ X R 合金のクリープ強さを例に挙げる。

まず第一に浸炭について, 予め一定の脱浸炭処理をした材料を用いて検討する。標準的なハステロイ X R 合金の試験片を, 1100°C の 10^{-2} Torr 程の真空中で脱炭させるか, または, 1100°C で固体浸炭させることによって, 炭素量を変化させたハステロイ X R 合金を作製し, 全炭素量と 900°C におけるクリープ破断特性の関係を求めた。その結果を Fig. 8 に示す。全炭素量～0.3%までは破断時間, 破断伸びともに増加する傾向を示すが, それ以上の炭素量においては, 破断時間は若干低下し, 破断伸びは著しく低下する傾向を示す。具体的なデータは上記の範囲に限られているが, さらに, 浸炭が進めば, 破断伸びは低下し, 同時に, 破断時間もさらに減少することが予想される。

前節で, ハステロイ X R 合金は加速クリープ域に入るとクラックを生じ著しい浸炭が起こることを示した。その浸炭量は Fig. 4 に示したように, 破断時間が長いほど大きくなる傾向を示している。この図から単純に長時間を推定すれば浸炭はさらに進行すると予想できる。一方で, ガスと金属の平衡を考えるなら, 原研B型ヘリウム中では, ハステロイ X R 合金は, 最終的に, 充分なガス量と時間が与えられれば, 酸化膜が形成され, それ以上の浸炭を防止するとも考えられる。⁸⁾ 現段階では酸化膜の併存状態下での浸炭の速度論的なデータは充分でない。

長時間試験においては, さらにクラックの存在を考慮した浸炭を考える必要があり, 応力下で材料が, どの程度浸炭して, どの程度特性が劣化するかを正しく予測するのはかなりむずかしい。

この段階で, 安全性に充分なゆとりをもって, 不純ヘリウム中のクリープ破断強さを予測するときには, 膜の防護性にあまり, 過大な期待を寄せないことが重要である。そこで, 時間とともに, 浸炭

が確実に進行し、その結果加速クリープが早められて、それと同時に不安定破壊が起こるとの仮定を設けると、不純ヘリウム中の破断寿命としては、加速クリープ期間を破断時間から差引くのが妥当な推論と考えられる。

このほかにクラックの発生、その結果生じる浸炭による強度低下以外に考えられる強度低下の要因として、一般的には、脱炭、脱クロム層の形成などがあげられる。これらの腐食現象の速度過程は Fig. 3 に示したように、本実験合金の場合クリープ変形の影響をあまり受けなかったので、これらの現象の腐食速度は無応力下と同じように扱うこととし時間のべき乗則で表わせると仮定する。この場合には、クリープ強さの複合則と線型損傷則を組合せた解析によって、長時間後の強度低下を推定することができる。¹²⁾

Fig. 9 は、以上の考えに従って、腐食性の環境におけるクリープ破断強さを推定するための概念を粗目な評価を与える立場に立って、模式的に描いたものである。

すなわち、不活性環境下または、断面積が十分大きな試験片によるクリープ破断試験から、加速クリープの開始時間線図を求め、さらに加速クリープ開始時間までの腐食環境による強度の劣化を差引いたものが、腐食環境下のクリープ破断強さの最も安全側の評価を与えることになる。

むろん、今後の研究によってクリープ変形および破断寿命に対する環境の寄与の動力学的な詳細が明らかにされれば、ここで用いた保守的な、考えをいくらかでも修正することができるようになり、より精度の高い予測ができるようになるであろう。

3.4 不純ヘリウム中の長時間クリープ破断強さ

Fig. 10 に原研B型ヘリウム中におけるハステロイ X R 合金のクリープ破断強さを示す。この図から、今までに得られている結果は、ばらつきが少なく、再現性が良いことがわかる。これは試験機の力学系だけでなく、不純ヘリウム中の純度管理が充分に管理されていることを示していると考えられる。

今までのデータから見るかぎり、それぞれの温度の線図の直線性は良いが、今後もっと長時間の試験を続ければ、時間の経過とともに環境の影響が大きくなり、強度の低下やばらつきの増大も充分に予想される。以下に前節の考えに従って、原研B型ヘリウムガスにおけるハステロイ X R 合金の長時間の破断強さを安全余裕をもって評価する。充分に不活性なガスあるいは超高真空中の同種材料のデータはないので不純ヘリウム中の短時間のデータを不活性ガス中の破断時間と見なすこととする。

Fig. 11 にハステロイ X R 合金の破断時間および加速クリープの開始時間と応力の関係を示す。図示するように、加速クリープの開始時間 t_A は、試験温度および破断試験時間 t_R にあまり依存せずにはほぼ $t_A \sim 0.5 t_R$ の関係を満足することがわかる。そこで、Fig. 10 の中に、破断時間の 50 % の処に加速クリープの開始時間線図を点線で示した。

次に考えなければならないのは、脱クロム層の形成による強度低下である。紙面の都合で詳細は別報¹²⁾にゆずるが、複合則で解析した結果では、本合金は不純ヘリウム中でも優れた耐食性を示すので、脱クロム層の形成による強度低下はあまり大きくない。たとえば、直径 6 mm の試験片を原研B型ヘリウム中でクリープ破断試験をした場合の破断時間の減少分は $900^{\circ}\text{C} 10000\text{ h}$ では、不活性雰囲気の値の高々 10 % である。¹²⁾

以上の他に、HTR 一次冷却系を近似させた不純ヘリウムによる材料の劣化要因として、酸化物の

生長応力^{13, 14)}による材料のクリープおよび、表面からの浸炭による膨張¹⁵⁾も考えられる。このことを検討するために、ハスティロイ X R 合金の直径 3 および 6 mm, 長さ 50 mm の丸棒を 900 および 1000 °C の原研 B 型ヘリウム中で腐食試験を行ない、加熱前後の寸法変化を測定した。この中には、上述の酸化膜の生長応力および浸炭に起因する材料自体の内部応力に基くクリープのほかに、材料固有の時効による伸縮も含まれていることになる。いずれにしても、測定された材料の伸びは、0.1% に満たない小さなものであった。

以上の結果をまとめると次のようになる。ハスティロイ X R 合金を原研 B 型ヘリウム中で、今後試験を続ければ、材料は環境の影響を受けて短時間側から予測されるよりも、強化されることも弱化されることも予測しうる。その場合、Fig. 10 に示したように、短時間側の加速クリープの開始時間を外挿するのが結果として比較的控目な予測を与えるものと考えられる。そのほかの要因すなわち、脱クロム層の形成、浸炭などに起因する強度の低下は、ハスティロイ X R 合金の場合不純ヘリウム中の耐食性が良好なためにあまり大きくなないと考えられる。

加速クリープの開始点は Fig. 11 に示したように本実験の範囲では破断時間の約 50% となっているが、高温ではクリープ曲線は上ぞりの単調な曲線に近づく⁶⁾ので、その値は、測定者や解析者の判断のちがいによる個人差をともなうことになる。既に述べてきた観察事実をもとにして言うなら、不純ヘリウム中のクリープ強さを推定する時に必要なのは、クラックの発生などによって保護被膜が破壊される時間である。そして、多くの場合、これが加速クリープの開始時間に対応しているだけのことであると見ることもできよう。したがって、上記の議論において ASME コードケース N 47 などに記載されている 1% クリープ時間などは、上述の考え方とは異なる事実から提案されているものであるが、保護被膜が破壊される時間に対応するものとして、加速クリープ開始時間を何%かの歪を生じるクリープ時間とおき換えてよい。

4. 結 言

高温ガス炉を近似させた不純ヘリウム中において表面反応条件を厳密に制御しながら、ハスティロイ X R 合金の高温、長時間のクリープ挙動を調べ、さらに、クリープ変形中の酸化と浸炭現象を詳しく調べることによって次のことを明らかにした。

- (1) 酸化現象はクリープ変形によってあまり影響を受けない。
- (2) 変形量が小さいうちは $MnCr_2O_4$ スピネル型酸化物および Cr_2O_3 からなる被膜が安定であり、金属中への炭素の侵入は抑制される。しかし、加速クリープの開始とともに被膜は保護性を失ない、結果として著しい浸炭が起こる。
- (3) 材料の表面反応による変質とクリープ挙動の関係を明らかにした解析的な知見を基にして、不純ヘリウム中のハスティロイ X R 合金の長時間クリープ破断強さに対して、控目な推定を与える概念を示した。
- (4) 不純ヘリウム中で優れた耐食性を示すハスティロイ X R 合金の場合には、実質的な破断寿命は、ほぼ不活性ガス中の加速クリープの開始時間に等しいと考えてよく、破断時間に対して 50% の安全率を見積れば充分である。

生長応力^{13, 14)}による材料のクリープおよび、表面からの浸炭による膨張¹⁵⁾も考えられる。このことを検討するために、ハスティロイ X R 合金の直径 3 および 6 mm, 長さ 50 mm の丸棒を 900 および 1000 °C の原研 B 型ヘリウム中で腐食試験を行ない、加熱前後の寸法変化を測定した。この中には、上述の酸化膜の生長応力および浸炭に起因する材料自体の内部応力に基くクリープのほかに、材料固有の時効による伸縮も含まれていることになる。いずれにしても、測定された材料の伸びは、0.1% に満たない小さなものであった。

以上の結果をまとめると次のようになる。ハスティロイ X R 合金を原研 B 型ヘリウム中で、今後試験を続ければ、材料は環境の影響を受けて短時間側から予測されるよりも、強化されることも弱化されることも予測しうる。その場合、Fig. 10 に示したように、短時間側の加速クリープの開始時間を外挿するのが結果として比較的控目な予測を与えるものと考えられる。そのほかの要因すなわち、脱クロム層の形成、浸炭などに起因する強度の低下は、ハスティロイ X R 合金の場合不純ヘリウム中の耐食性が良好なためにあまり大きくなないと考えられる。

加速クリープの開始点は Fig. 11 に示したように本実験の範囲では破断時間の約 50% となっているが、高温ではクリープ曲線は上ぞりの単調な曲線に近づく⁶⁾ので、その値は、測定者や解析者の判断のちがいによる個人差をともなうことになる。既に述べてきた観察事実をもとにして言うなら、不純ヘリウム中のクリープ強さを推定する時に必要なのは、クラックの発生などによって保護被膜が破壊される時間である。そして、多くの場合、これが加速クリープの開始時間に対応しているだけのことであると見ることもできよう。したがって、上記の議論において ASME コードケース N 47 などに記載されている 1% クリープ時間などは、上述の考え方とは異なる事実から提案されているものであるが、保護被膜が破壊される時間に対応するものとして、加速クリープ開始時間を何%かの歪を生じるクリープ時間とおき換えてよい。

4. 結 言

高温ガス炉を近似させた不純ヘリウム中において表面反応条件を厳密に制御しながら、ハスティロイ X R 合金の高温、長時間のクリープ挙動を調べ、さらに、クリープ変形中の酸化と浸炭現象を詳しく調べることによって次のことを明らかにした。

- (1) 酸化現象はクリープ変形によってあまり影響を受けない。
- (2) 変形量が小さいうちは $MnCr_2O_4$ スピネル型酸化物および Cr_2O_3 からなる被膜が安定であり、金属中への炭素の侵入は抑制される。しかし、加速クリープの開始とともに被膜は保護性を失ない、結果として著しい浸炭が起こる。
- (3) 材料の表面反応による変質とクリープ挙動の関係を明らかにした解析的な知見を基にして、不純ヘリウム中のハスティロイ X R 合金の長時間クリープ破断強さに対して、控目な推定を与える概念を示した。
- (4) 不純ヘリウム中で優れた耐食性を示すハスティロイ X R 合金の場合には、実質的な破断寿命は、ほぼ不活性ガス中の加速クリープの開始時間に等しいと考えてよく、破断時間に対して 50% の安全率を見積れば充分である。

参 考 文 献

- 1) 日本原子力研究所編，“多目的高温ガス炉研究開発の現状”，（1976）。
- 2) 同上（1976～1980）。
- 3) 丸山, 野坂: 材料, 28 (1979), 372.
- 4) 小川, 近藤: JAERI -M 8801 (1980).
- 5) 新藤, 近藤: JAERI -M 8770 (1980).
- 6) 田村, 井原: 火力原子力発電, 31 (1980), 901.
- 7) 新藤, 近藤: 鉄と鋼, 62 (1976), 1540.
- 8) 田村, 近藤: JAERI -M Report 印刷中 (1981).
- 9) たとえば液体 Na 中では, 柚原: 日本原子力学会誌, 23 (1981), 324。
- 10) 不純ヘリウム中では, 美野和明氏学位論文“高温熱交換器用ニッケル基耐熱合金のクリープ強度に関する研究”, (1982). 東京工業大学。
- 11) 砂本, 西田: 材料, 20 (1971), 381.
- 12) 田村, 近藤: 耐熱金属材料委員会研究報告 No. 562, 22 (1981), 231, 第19回高温强度シンポジウム予稿集, 日本材料学会, (1981) 12月。
- 13) J. V. Cathcart : Oxidation of Metals and Alloys, p17, D. L. Douglassed. (1971), ASM.
- 14) H. W. Grünling, B. Ilischner, S. Leistikow, A. Rahmel and M. Schmitat : Proceedings of the Int. Conf. Petten, The Netherlands, Oct. (1979) "Behavior of high temperature alloys in aggressive environments", p. 869, (1980). The Metal Society, London.
- 15) H. Inouye and P. L. Rittenhouse : Proceedings of IAEA Specialists' Meeting on "High Temperature Metallic Materials for Application in Gas Cooled Reactors", Vienna, May (1981), PL 1, OEFZS BER. No 4086.

Table 1 Details of raw material of Hastelloy alloy XR.

Symbol	Chemical composition (wt%)								diameter (mm)	Test item
	C	Si	Mn	Cr	Co	Mo	W	Fe		
XR-51	0.07	0.27	0.88	21.90	0.04	9.13	0.47	18.23	Bal.	13
XR-55	0.07	0.31	0.94	21.67	0.05	8.97	0.49	18.31	Bal.	15

Table 2 Impurity levels in type B helium (μatm)

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

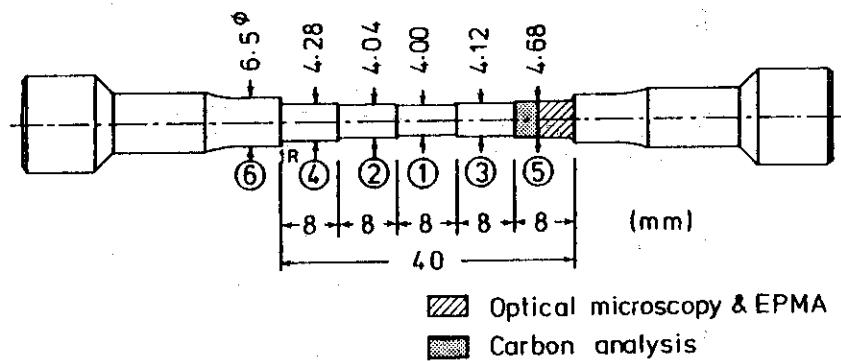


Fig. 1 Example of geometry of specimen for creep test.

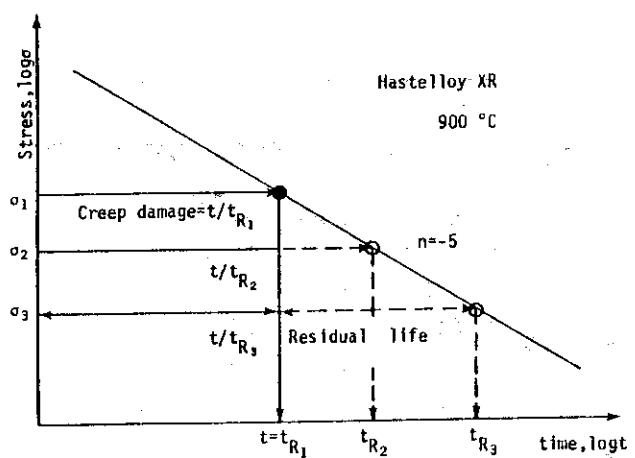


Fig. 2 Schematic illustration of creep damage by using the uniaxial multi-diameter type specimen as shown in Fig. 1.

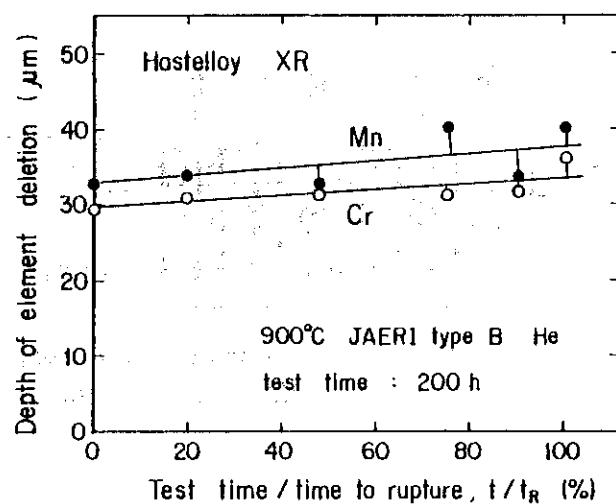


Fig. 3 Changes in depth of Cr or Mn depletion of Hastelloy alloy XR during creep deformation.

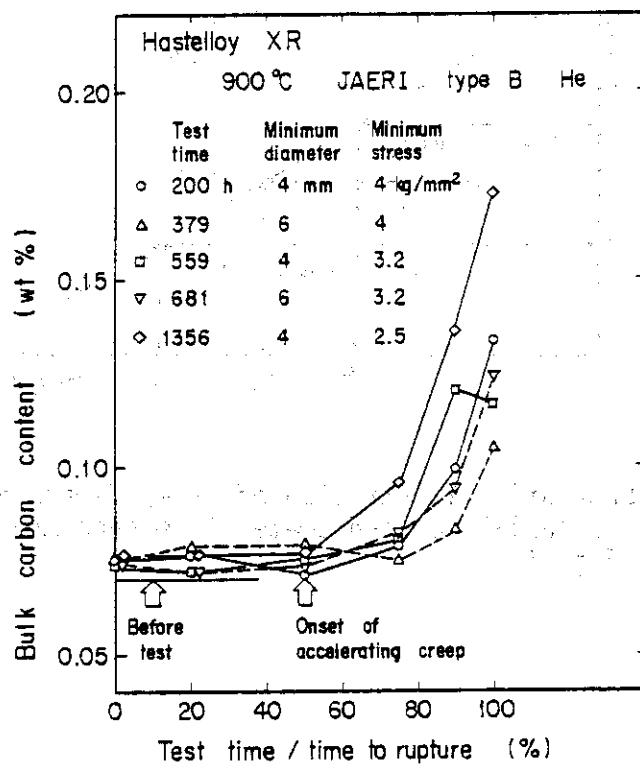


Fig. 4 Changes in bulk carbon content of Hastelloy alloy XR during creep deformation.

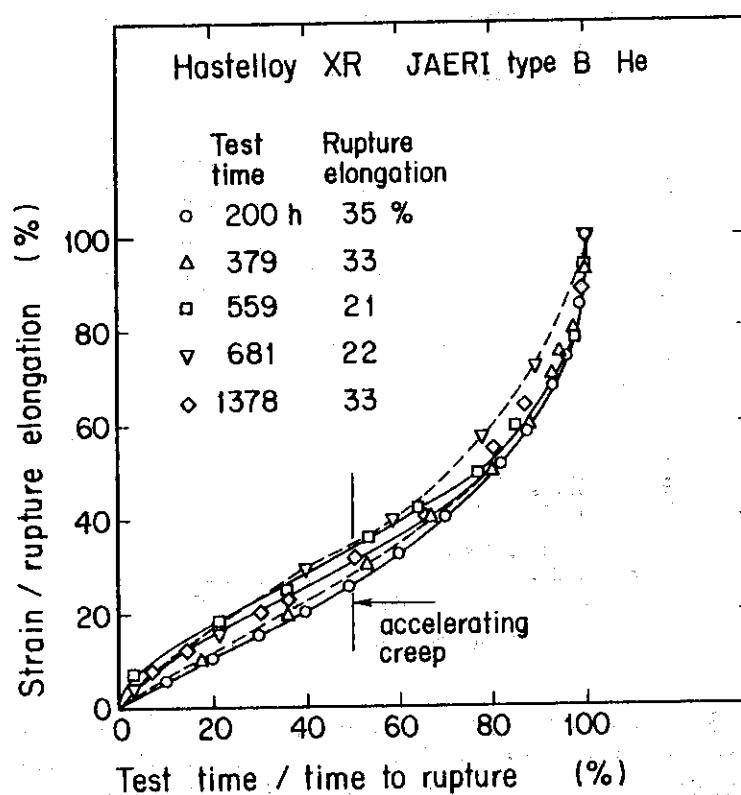


Fig. 5 Normalized creep curves of Hastelloy alloy XR.
Details of the test conditions were shown in Fig. 4
using the same symbols.

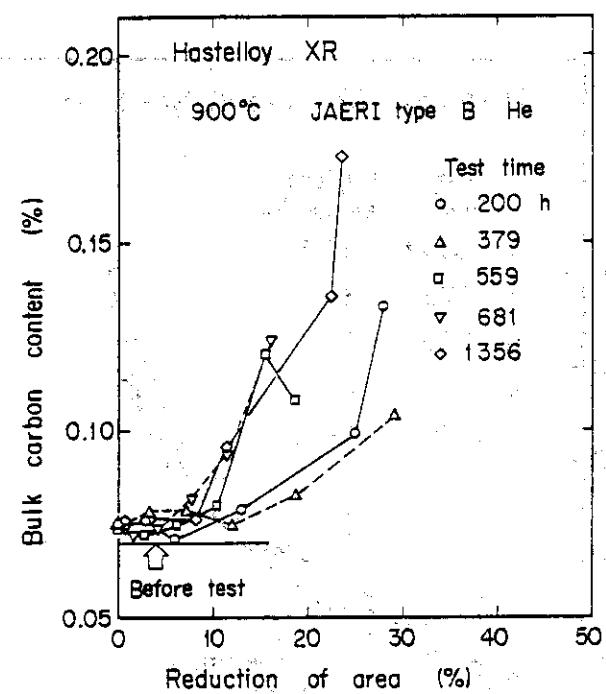


Fig. 6 Bulk carbon content as a function of reduction of area during creep deformation. Details of test conditions were shown in Fig. 4 using the same symbols.

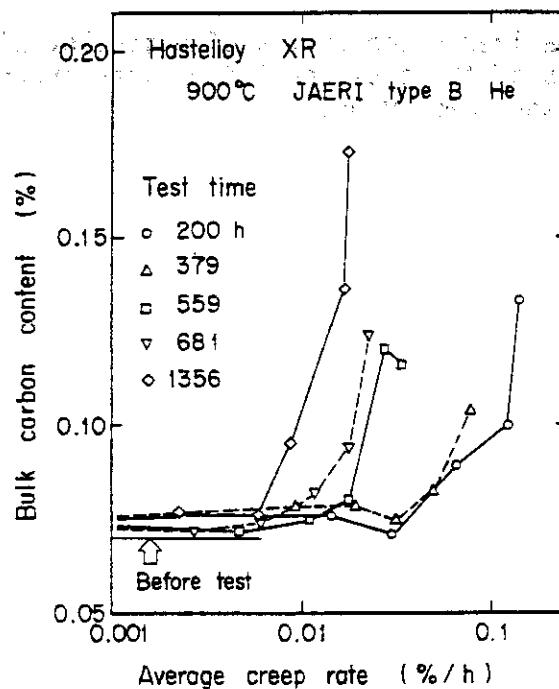


Fig. 7 Bulk carbon content as a function of average creep rate during creep deformation. Details of test conditions were shown in Fig. 4 using the same symbols.

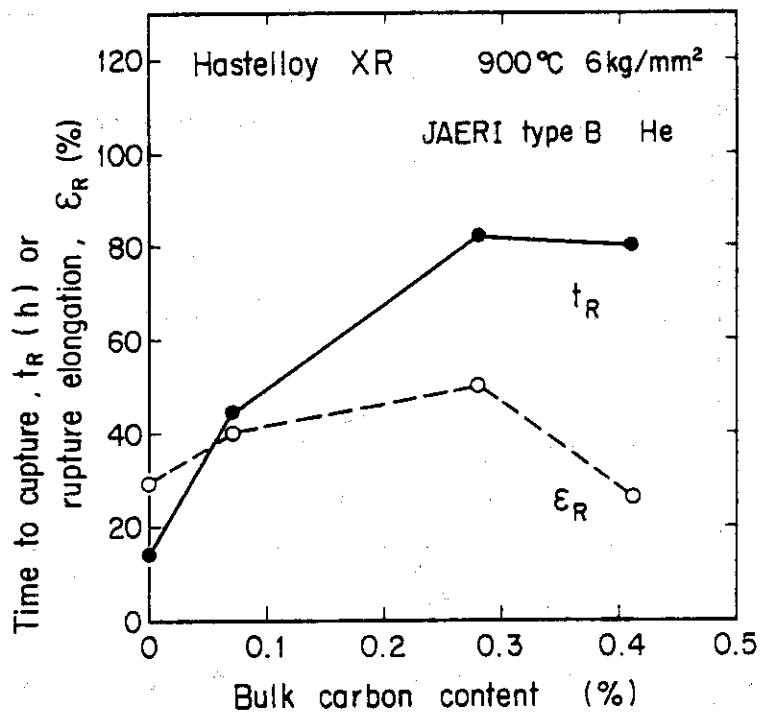


Fig. 8 Relationship between rupture life, rupture elongation and bulk carbon content for standard alloy XR, decarburized one and carburized ones.

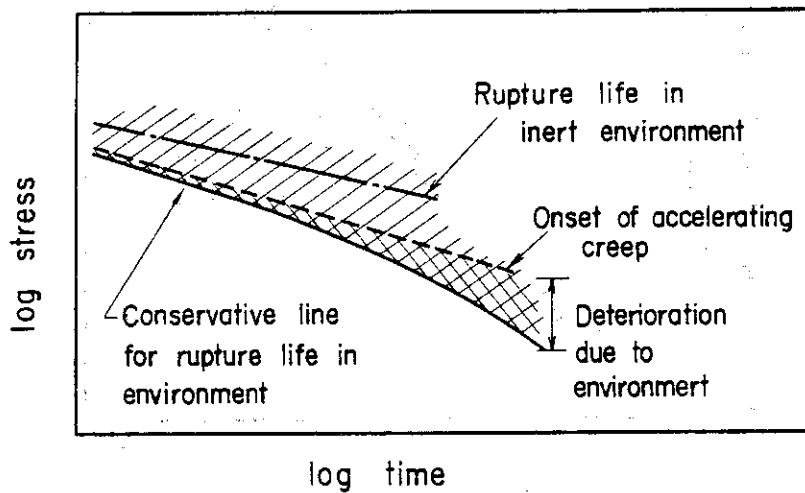


Fig. 9 Schematic concept for obtaining conservative estimation of rupture strength in aggressive environments.

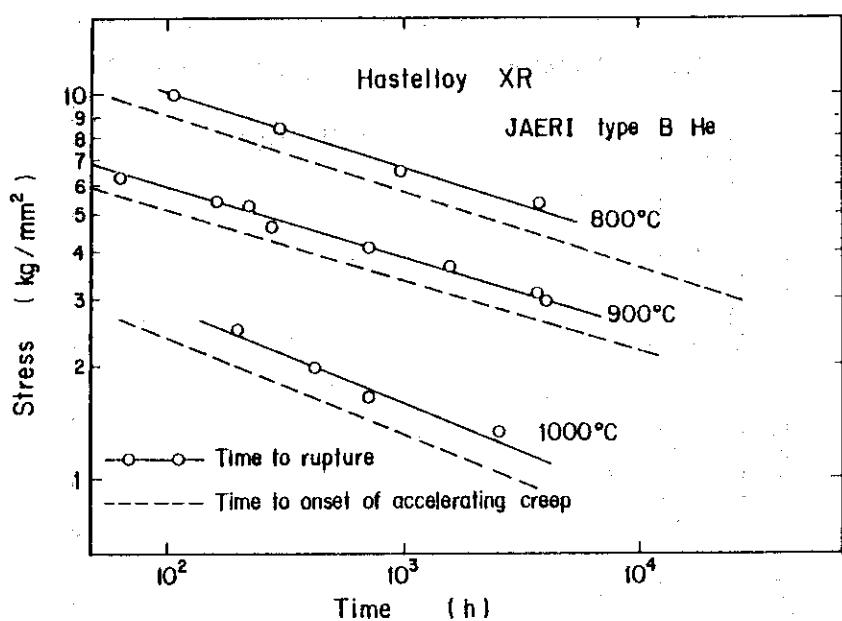


Fig. 10 Long term rupture strength of Hastelloy alloy XR in JAERI type B helium environment.

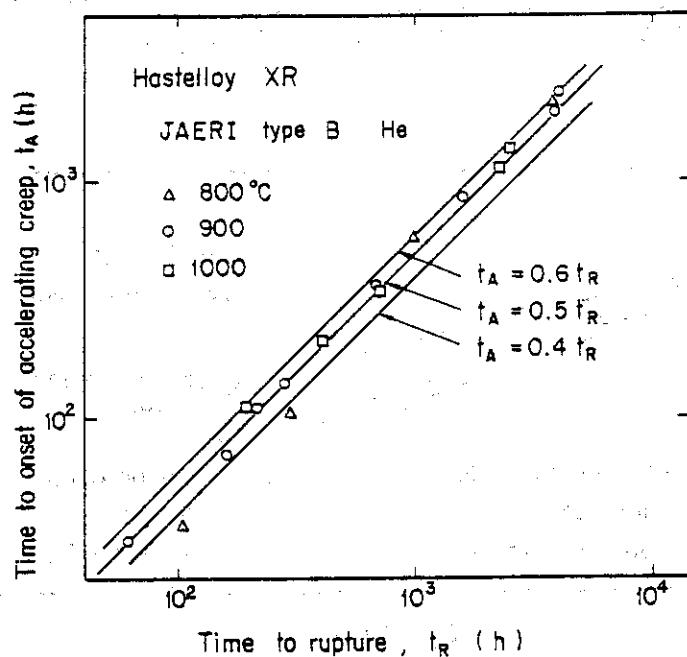
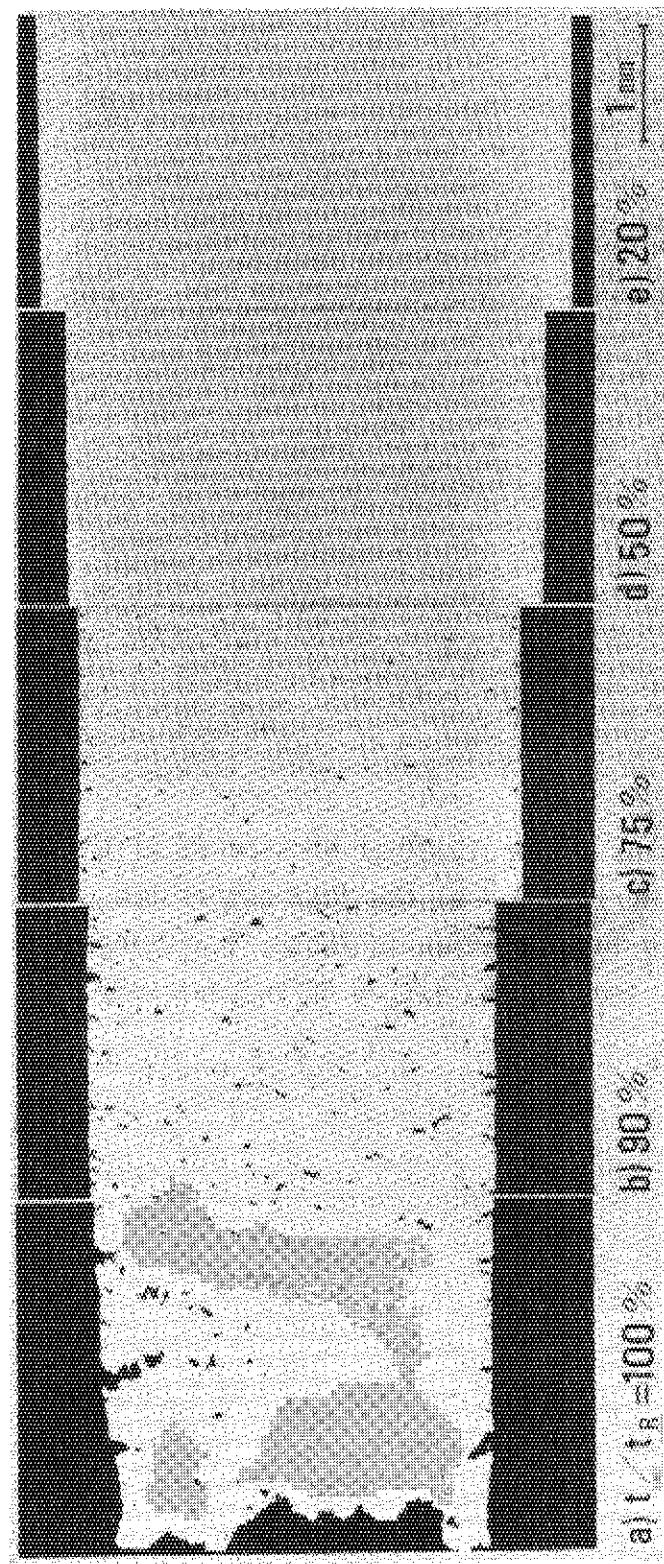


Fig. 11 Relationship between time to rupture and time to onset of accelerating creep for Hastelloy alloy XR tested in JAERI type B helium environment.



Phot. 1 Longitudinal section of single rupture specimen with multiple diameter of Hastelloy alloy XR. Creep rupture test was performed at 900°C under the stress of 4kg/mm^2 for minimum cross section. Creep damage for each section was shown below each photograph.

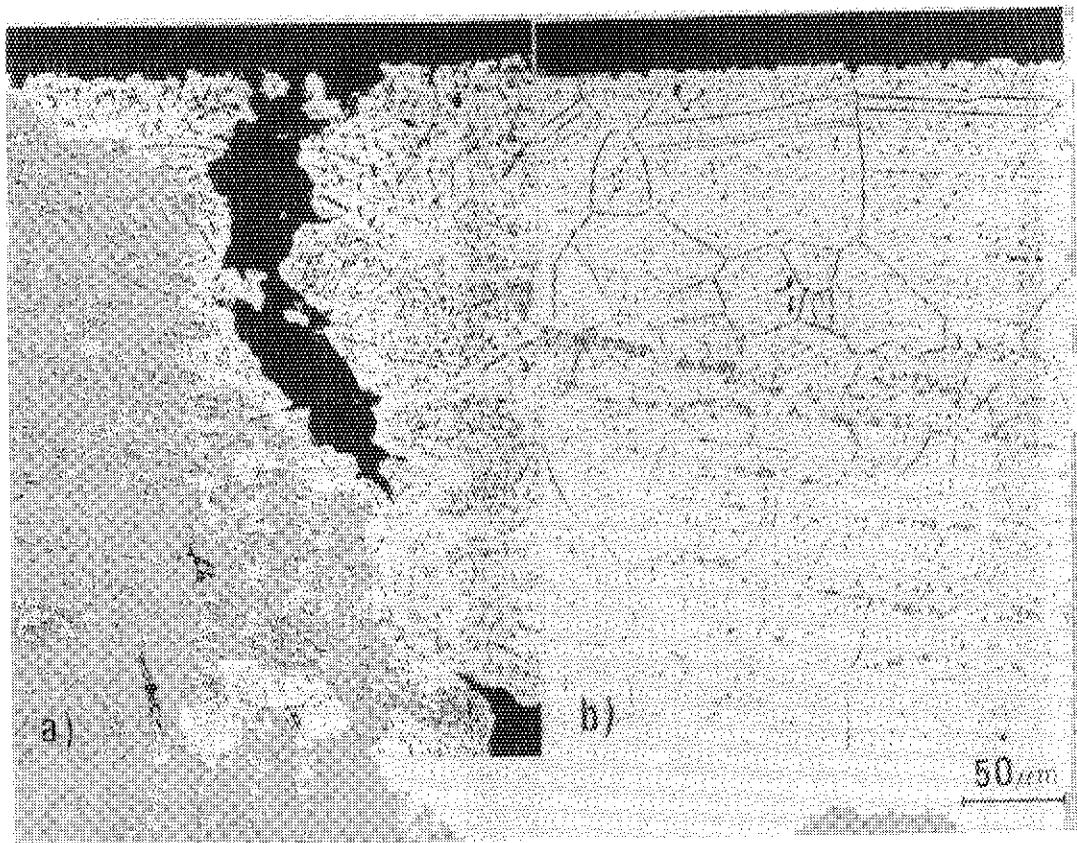


Photo. 2 Microstructures of longitudinal section of a) the near fracture portion and b) the just out of the gauge of the same specimen as shown in Photo. 1. Creep damages were a) $t/t_R \sim 100\%$ and b) $t/t_R \sim 0\%$ respectively.