

JAERI - M
82-196

耐熱合金と炭化ホウ素との両立性(2)

1982年12月

馬場 信一・長松谷孝昭・村岡 進
青山 功・伊藤 尚徳

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、お申しこしてください。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 印刷 いばらき印刷(株)

耐熱合金と炭化ホウ素との両立性 (2)

日本原子力研究所大洗研究所材料試験炉部

馬場 信一・長松谷孝昭・村岡 進⁺

青山 功・伊藤尚徳

(1982年12月1日 受理)

多目的高温ガス実験炉の制御棒は、被覆管材にハステロイ-XR、中性子吸収体には30 wt%ホウ素組成の炭化ホウ素と黒鉛の混合粉末焼結体を使用する予定である。

本報告はこれらの材料の高温下両立性試験の第二報で、(1)第一報と同一条件で、ハステロイ-X及びこれを改良したハステロイXRと混合粉末焼結体との両立性の比較、(2)長時間加熱試験及び、(3)反応障壁効果確性試験について報告する。

得られた結果は次のとおりである。

- (1) ハステロイ-XRはハステロイ-Xと同様な挙動を示し、有意な差は観察されなかった。
- (2) 750℃-3000時間の条件でハステロイ-X表面からの浸食深さは74 μmで、850℃-2000時間では156 μmであった。
- (3) ハステロイ-Xの表面に反応障壁としてアルミナまたはジルコニアの粉末をプラズマ溶射した試料と混合粉末焼結体との両立性は、1000℃-20時間×5サイクルおよび1000℃-100時間の試験条件でいずれも合金自身の反応は全く観察されなかったが、被覆層の剥離あるいはクラックなどの損傷が見られたものもある。

⁺ 東海研究所環境安全研究部

Compatibility of Heat Resistant Alloys with Boron Carbide (2)

Shin'ichi BABA, Takaaki NAGAMATUYA, Susumu MURAOKA⁺, Isao AOYAMA and Hisanori ITO

Division of JMTR Project, Oarai Research Establishment, JAERI

(Received December 1, 1982)

In the present design of the control rod for the experimental Very High Temperature Gas-cooled Reactor, sintered pellets of boron carbide mixed with graphite are used as a neutron absorber, which are clad with the sheath material of Hastelloy XR. The sintered pellet contains 30 wt% of natural boron. Chemical reaction occurs between the neutron absorber and the sheath material when they contact mutually at elevated temperature.

The term called compatibility is defined as the ability of those materials to be used together without undesirable reaction, in this report.

The experimental results on the compatibility of both materials are presented and are discussed on three subjects as (1) the comparison between Hastelloy X and Hastelloy XR, (2) the long term exposure, (3) the effect of the reaction barrier.

No difference was observed between Hastelloy X and Hastelloy XR within the conditions of the experiment at 850°C, 950°C and 1050°C for each 100 h concerning the first subject. On the second, the penetration depth of 74 µm and 156 µm were observed on Hastelloy X reacted with sintered pellets (boron carbide and graphite) at 750°C for 3000 h and 850°C for 2000 h, respectively. On the third subject, Hastelloy X surfaces were coated with zirconia or alumina powder by plasma spraying process and by calorizing process in order to prevent the above mentioned reaction. These specimens were tested under two conditions: the one was a simple heat test of 1000°C - 100 h and the other was five thermal cycles of 1000°C - 20 h. The test results showed that no reaction occurred in the both alloys themselves and some of the coated layers were stripped or cracked.

Keywords: VHTR, Compatibility, Heat Resistant Alloys, Boron Carbide, Hastelloy X (XR), Incoloy 800, Reaction Barrier, Coating, Plasma Spraying, Calorizing, Temperature Dependence

+ Division of Environmental Safety Research, Tokai Research Establishment, JAERI

目 次

1. 序 論	1
2. 実 験	1
2.1 供試材料	1
2.2 実験方法	2
3. 実験結果と考察	3
3.1 試料の性状変化	3
3.2 反応層の変化	3
3.3 反応障壁材の性能	4
4. 今後の課題	5
5. 結 言	6
謝 辞	6
参考文献	7

CONTENTS

1. Introduction	1
2. Experiment	1
2.1 Materials	1
2.2 Procedure and Analysis	2
3. Results and Discussions	3
3.1 Characterization of test specimens	3
3.2 Estimation of reaction depth	3
3.3 Performance of coated layers	4
4. Problems in the future	5
5. Summary	6
Acknowledgements	6
References	7

LIST OF TABLES

Table

- | | | |
|---|------|---|
| 1 | ———— | Hot pressing conditions of boron carbide pellet |
| 2 | ———— | Dimension, density and chemical compositions
of boron carbide pellet |
| 3 | ———— | Chemical compositions of alloys |
| 4 | ———— | Experimental conditions of compatibility |
| 5 | ———— | Summary of penetration depth in alloys reacted
at 750 °C for 3000 h |
| 6 | ———— | Summary of penetration depth in alloys reacted
at 850 °C for 2000 h |

LIST OF FIGURES

- Figure
- 1 ——— Structure of control rod for Experimental VHTR
 - 2 ——— Procedure of coated layer formation
 - 3 ——— Flow chart of coating process for specimen
 - 4 ——— Penetration depth in Hastelloy X and Hastelloy XR reacted with different types of B4C for 100 h
 - 5 ——— Microstructures of Hastelloy X and Hastelloy XR reacted with A type B4C pellets at 850-1050 °C for 100 h
 - 6 ——— Microstructures of Hastelloy X and Hastelloy XR reacted with B type B4C pellets at 850-1050 °C for 100 h
 - 7 ——— Microstructures of Hastelloy X and Incoloy 800 reacted with A and B type B4C pellets at 750 °C for 3000 h
 - 8 ——— Microstructures of Hastelloy X and Incoloy 800 reacted with A and B type B4C pellets at 850 °C for 2000 h
 - 9 ——— Micro hardness change of alloys due to the reaction with A and B type B4C at 750 °C for 3000 h
 - 10 ——— Micro hardness change of alloys due to the reaction with A and B type B4C at 850 °C for 2000 h
 - 11 ——— Calculated grain boundary penetration depth history at 750 °C
 - 12 ——— Calculated grain boundary penetration depth history at 850 °C
 - 13 ——— Penetration rate of B4C /Steel, B4C/Hastelloy X and B4C/Incoloy 800 versus reciprocal temperature
 - 14 ——— Photographs of coated specimens on alloys at 1000 °C for 100 h
 - 15 ——— Microstructures of coated alloys reacted with A type B4C at 1000 °C for 100 h
 - 16 ——— Microstructures of coated alloys reacted with B type B4C at 1000 °C for 100 h
 - 17 ——— Comparison with microstructures of various coated Hastelloy X for as received and for reacted with B4C in thermal cycle test (1000 °C-20 h, 5 cycles)
 - 18 ——— Comparison with microstructures of various coated Incoloy 800 for as received and for reacted with B4C in thermal cycle test (1000 °C-20 h, 5 cycles)
 - 19 ——— Results of EPMA analysis of Hastelloy X coated by ZrO₂ Powder Plasma Spraying Process as received
 - 20 ——— Results of EPMA analysis of Hastelloy X coated by ZrO₂ Powder Plasma Spraying Process heated at 1000 °C-100 h
 - 21 ——— Results of EPMA analysis of Incoloy 800 coated by ZrO₂ Powder Plasma Spraying Process as received
 - 22 ——— Results of EPMA analysis of Incoloy 800 coated by ZrO₂ Powder Plasma Spraying Process heated at 1000 °C-100 h

1. 序 論

多目的高温ガス実験炉 (Very High Temperature Gas Cooled Reactor, 略称=VHTR) の制御棒被覆管および中性子吸収体は、各々ハステロイ XR, 30 wt% ホウ素組成の黒鉛炭化ホウ素混合粉末焼結体が予定されている⁽¹⁾ (Fig. 1 参照) 両者の材料は互いに接触しており、高温ガス実験炉の定常運転時にこの接触部は最高約 750 °C に達すると予測されている。⁽²⁾ 接触部では固体-固体化学反応により合金側に反応生成物が形成され、その機械的性質が低下することは第一報で報告した。⁽³⁾

高温ガス炉冷却材近似ヘリウム環境における Ni 基耐熱合金の腐食の研究が系統的に行われた結果、ハステロイ-X 合金の Al, Si, Mn, Co 量を最適化させたハステロイ-XR 合金が開発され、⁽⁴⁾ 制御棒被覆管にはこの合金の使用が予定されている。本報告では、ハステロイ-X 及びハステロイ-XR と黒鉛炭化ホウ素混合粉末焼結体との高温両立性について、第一報と同一条件で行った比較試験及び長時間高温両立性試験の結果を述べる。

また、接触部における高温固体化学反応を防止する手段として接触部に反応障壁を設けることが考えられる。材料試験炉の照射実験施設の一つである OGL-1 では、照射試料の金属接触部にジルコニア (ZrO_2) のプラズマ溶射による被覆処理をして効果をあげている。^{(5),(6)} 本報では、反応障壁として合金に酸化物のプラズマ溶射による被覆層及びカロライジングによる被覆層を施し、加熱試験及びサイクル加熱試験を行った結果についても述べる。

これら一連の試験には、ニッケル基耐熱合金としてのハステロイ-X と比較するために、鉄基耐熱合金の中からインコロイ-800 を選び、評価の対象とした。

2. 実 験

2.1 供試材料

炭化ホウ素

中心粒径 1.5 μm の炭化ホウ素粉末と粒径 2 ~ 8 μm の黒鉛粉末を混合し Table 1 に示す条件でホットプレス法により製造したものを使用した。粒子密度は、炭化ホウ素が 2.42 g/cm^3 、黒鉛が 2.07 g/cm^3 、成型された混合粉末焼結体は 1.84 g/cm^3 、総ホウ素量は 31.5 wt% で、本報告ではこれを B 型 B₄C と呼ぶ。

* 最新の制御棒温度解析によると、定常運転時の最高温度は 610 °C 程度になると報告されている。

(木曾芳広, 宮本喜晟-私信)

1. 序 論

多目的高温ガス実験炉 (Very High Temperature Gas Cooled Reactor, 略称=VHTR) の制御棒被覆管および中性子吸収体は、各々 Hastelloy XR, 30 wt% ホウ素組成の黒鉛炭化ホウ素混合粉末焼結体が予定されている⁽¹⁾ (Fig. 1 参照) 両者の材料は互いに接触しており、高温ガス実験炉の定常運転時にこの接触部は最高約 750 °C に達すると予測されている。⁽²⁾ 接触部では固体-固体化学反応により合金側に反応生成物が形成され、その機械的性質が低下することは第一報で報告した。⁽³⁾

高温ガス炉冷却材近似ヘリウム環境における Ni 基耐熱合金の腐食の研究が系統的に行われた結果、Hastelloy-X 合金の Al, Si, Mn, Co 量を最適化させた Hastelloy-XR 合金が開発され、⁽⁴⁾ 制御棒被覆管にはこの合金の使用が予定されている。本報告では、Hastelloy-X 及び Hastelloy-XR と黒鉛炭化ホウ素混合粉末焼結体との高温両立性について、第一報と同一条件で行った比較試験及び長時間高温両立性試験の結果を述べる。

また、接触部における高温固体化学反応を防止する手段として接触部に反応障壁を設けることが考えられる。材料試験炉の照射実験施設の一つである OGL-1 では、照射試料の金属接触部にジルコニア (ZrO₂) のプラズマ溶射による被覆処理をして効果をあげている。^{(5),(6)} 本報では、反応障壁として合金に酸化物のプラズマ溶射による被覆層及びカロライジングによる被覆層を施し、加熱試験及びサイクル加熱試験を行った結果についても述べる。

これら一連の試験には、ニッケル基耐熱合金としての Hastelloy-X と比較するために、鉄基耐熱合金の中からインコロイ-800 を選び、評価の対象とした。

2. 実 験

2.1 供試材料

炭化ホウ素

中心粒径 1.5 μm の炭化ホウ素粉末と粒径 2 ~ 8 μm の黒鉛粉末を混合し Table 1 に示す条件でホットプレス法により製造したものを使用した。粒子密度は、炭化ホウ素が 2.42 g/cm³, 黒鉛が 2.07 g/cm³, 成型された混合粉末焼結体は 1.84 g/cm³, 総ホウ素量は 31.5 wt% で、本報告ではこれを B 型 B₄C と呼ぶ。

* 最新の制御棒温度解析によると、定常運転時の最高温度は 610 °C 程度になると報告されている。

(木曾芳広, 宮本喜晟—私信)

実験上の比較のため、黒鉛を意図的に混合させない（化学量論組成に近い）炭化ホウ素も使用した。これをA型B₄Cと呼び、総ホウ素量は78 wt%で、Table 2に示すようにB型B₄Cの2.5倍含有している。これらの炭化ホウ素粉末は電気化学工業（株）から入手したもので、ペレット（A型B型共に10 mm径×10 mm高）への成型加工は三菱金属（株）中央研究所が行った。

合金試料

ハステロイ—X、ハステロイ—XR およびインコロイ—800の化学組成をTable 3に示す。これらの合金試料は全て1100℃以上の温度で溶体化処理した後水焼入れした。丸棒材から10—11 mm径×5 mm厚に機械加工した後、ディスク表面をSiC耐水研磨紙で# 1200まで研磨した。最終的に、電解研磨で仕上げをして試験に供した。合金素材は三菱金属（株）が製造した。

反応障壁材

反応障壁はFig. 2, 3に示すようにアルミニウムと鉄を主成分とするカロライジング層、プラズマ溶射によるアルミナ層（Al₂O₃）とジルコニア層（ZrO₂）の三種類とした。プラズマ溶射による層は、基材（ハステロイ—X及びインコロイ—800）との密着性を改善するための中間層としてニッケルとクロムの自溶性合金（Ni 80 : Cr 20）を溶射した後、アルミナあるいはジルコニアを溶射距離100～150 mmでスプレイガンにより溶射した。中間層および表面層の厚さは各々50 μm, 250 μmで合計300 μmになるようにした。

これらの反応障壁を施した合金試料を以後、障壁試料と呼ぶ。反応障壁処理は、東洋カロライジング工業（株）が実施した。

2.2 実験方法

合金試料および障壁試料をA型あるいはB型B₄Cとサンドイッチ状に重ねて、304ステンレス鋼製ホルダーに挿入した。両者は、押し棒を介してインコネル製スプリングにより常時圧力を加えられた（接触圧 2.0×10^4 Pa）。ホルダーは1 mPa以下の圧力に維持した水平型電気管状炉に挿入して、所定の温度と時間で加熱した。長時間両立性試験の場合だけは、ホルダー全体を石英アンブルに封入した。試験条件をTable 4に示す。温度は、加熱炉中心部に挿入した13%白金ロジウム熱伝対で測定した。温度制御範囲は目標温度の±10℃である。

加熱後、ホルダーを取り出して合金試料、障壁試料およびA, B型B₄Cを個々に分離し外表面の観察を行った。加熱前後の重量変化を調べるために、個々の試料重量を秤量した。合金試料および障壁試料は切断し樹脂に埋め込み、研磨後、金属材料中へのホウ素あるいは炭素の浸入深さを測定するために、金相観察および微少硬度測定に供した。金相観察用腐食液は、塩酸：76，硝酸：9，硫酸：15の混合比のものを使用した。⁽⁷⁾ 被覆層と基材との間の物質移行を調べるためにX線微少分析（XMA）を、さらに被覆層の結晶構造の変化を調べるためにX線回折を行った。

3. 実験結果と考察

3.1 試料の性状変化

ハステロイ-XR と炭化ホウ素が接触した時の固体-固体化学反応によって形成された反応層の深さおよび形態は金相観察の結果、ハステロイ-X とほとんど変わらない事が判った。Fig. 4, 5 に金相写真の一例を示す。すなわち第一報で報告したとおり、A型B₄Cとの反応では層状反応層と粒界拡散層を形成するのに対し、B型B₄Cとの反応では炭素の粒界拡散が支配的である。また1050℃ではハステロイ-Xおよびハステロイ-XR共に熔融した。従って、ハステロイ-X及びハステロイ-XRと炭化ホウ素との両立性の相違については、ハステロイ-XRの微量元素の添加または減少による影響は見られず、Fig. 6に示すようにハステロイ-Xと同様の挙動を示す。

次に、長時間両立性試験(2000~3000時間)の結果を述べる。ハステロイ-X及びインコネル-800は、ともにA型B₄Cと反応して層状反応領域と粒界拡散層を形成したが、B型B₄Cとの反応では粒界浸食のみが観察された。Fig. 7, 8に示す金相写真及びFig. 9, 10に示す硬度プロフィールから測定した反応層の深さをTable 5, 6に示す。長時間試験後の反応形態は、短時間(100時間)試験の結果から予測した特徴と同様であることがわかった。

3.2 反応層の評価

ホウ素は周期律表上で、炭素の隣りに位置する元素であり、炭素と同様にα-鉄には浸入型に固溶するといわれている⁽⁸⁾。しかしホウ素の原子直径は1.94 Åで、炭素の1.54 Åにくらべて大きいので、α-鉄に対する固溶限は最大0.0028 wt%Bと極めて少ない⁽⁸⁾。γ-鉄に対しても最大0.018 wt%Bで、同様に少ない。したがって鉄合金中へのホウ素の浸入は、ほとんどがホウ化物を形成するかあるいは炭化物などの第2相中に固溶すると考えられる。

ステンレス鋼とB₄Cが反応して合金表面近傍に観察される硬度の増加はホウ化物形成の結果であるが、合金内部での硬度増はホウ素の浸食^{*}よりも、主としてFe₂Bから成るホウ化物層を通過した炭素の選択的な拡散^{**}であるといわれている⁽⁹⁾。このように浸炭が支配的であるという見地にたって、ハステロイ-Xとインコロイ-800の浸炭深さを評価するために、近藤⁽¹⁰⁾の提案した実験式 $k = A \log t + C$ (k:炭素の浸入深さ, t:時間, C:定数)を用いて、長時間両立性試験データと第一報のデータを総合して解析した結果をFig. 11, 12に示す。これらの結果をKelly⁽¹¹⁾らのまとめたB₄CとM 316鋼の両立性のデータとを比較してみると、Dahl⁽¹²⁾の提出した結果よりやや低い浸食率を示しているものの大きな差はない。(Fig. 13)。Dahlの実験は

$$* \quad D_{in \gamma-Fe}^B = 0.002 \exp(-21000/RT)$$

$$** \quad D_{in \gamma-Fe}^C = 0.2 \exp(-20100/RT)$$

鋼と B_4C の接触圧が 2×10^7 Pa であるのに対し、本報告の実験では 2×10^4 Pa で $1/10^3$ であること、合金の組成差と B_4C の製造方法の差異などいくつか実験条件に違いがあるが、反応機構は基本的に一致していると考えられる。

次に、制御棒の実用的な使用条件を考慮して検討を加えてみる。多目的高温ガス実験炉出口温度が 1000°C で定常運転の時、ヘリウム冷却ガスは炉心の上部より下部方向へ流れ、制御棒被覆管の最下端で最高温度は約 750°C となる。Fig.11 より B 型 B_4C (高温ガス実験炉の詳細仕様と同じ 30 wt % B) と Hastelloy-X は 750°C で 2 年後* に約 $100 \mu\text{m}$ の浸食量に達すると推定することができる。制御棒被覆管の肉厚は 2.0 mm であるから、これは 5 % に相当する。

3.3 反応障壁材の性能

障壁試料と B_4C ペレットの組合せで 1000°C - 100 時間の真空中加熱試験の後、障壁試料の被覆層外表面の観察を行った。その結果は次のように要約できる。

被覆層 / 基材	A 型 B_4C	B 型 B_4C
カロライジング / Hastelloy-X	変化なし	変化なし
Al_2O_3 溶射層 / Hastelloy-X	部分的剥離	変化なし
ZrO_2 溶射層 / Hastelloy-X	剥離	変化なし
カロライジング / Inconel-800	変化なし	変化なし
Al_2O_3 溶射層 / Inconel-800	変化なし	部分的剥離
ZrO_2 溶射層 / Inconel-800	剥離	クラック

障壁試料の外観写真を Fig. 14 に示す。両合金に被覆したカロライジング層は、この加熱試験においては顕著な変化はなかった。A 型 B_4C と接触した ZrO_2 層は Hastelloy-X 及び Inconel-800 いずれの基材合金からも剥離したが剥離の難易、すなわち基材との密着度や被覆層自身の健全性は Al_2O_3 、 ZrO_2 層とも、A 型および B 型 B_4C に依存した関係はないと判断できる。

障壁試料の重量変化は、被覆層外表面観察の結果とよく一致している。すなわち、重量増加のあった試料はすべて“変化なし”と観察され、重量減少のあった試料は剥離あるいはクラックが観察された。

障壁試料を加熱した後の断面金相写真 (Fig.15, 16) は、外表面観察の結果とは一致せず、Hastelloy-X 合金に被覆した 3 種類の層のすべてに基材からの剥離がみられた。一方、Inconel-800 合金の被覆層はすべて健全であり、基材との密着度も良好であった。外表面観察で“クラック”が認められた被覆層も断面金相写真でマイクロに観察した結果とは一致しないものと考えられる。また、障壁試料が接触していた B_4C ペレットの型 (組成) の差による影響は見られない。むしろ被覆層自身の健全性判定の根拠としては、基材との密着性を主要な因子と考えるべき

* 制御棒の交換時期として、中性子照射量が 10^{21} nvt になると仮定した時。

であろう。その証左として、加熱試験前の被覆層の厚さを比較すると、インコロイ-800に比べて Hastelloy-X のカロライジング層は極めて薄いことが、断面金相観察により明らかになった (Fig.17, 18)。すなわち、同一の被覆処理条件であるにもかかわらず、いわゆる基材への“のり”が悪いことを示している。従って、“のり”の悪い Hastelloy-X よりも“のり”のよいインコロイ-800の方が密着性の点から被覆処理に適した合金といえる。しかし、この加熱試験で剥離なしとされたインコロイ-800も、サイクル加熱試験の結果ではカロライジング層が剥離している (Fig.17, 18)。

加熱試験前の ZrO_2 層は、立方晶の安定化ジルコニアと呼ばれるもので、加熱試験後も結晶構造に変化のないことを X 線回折により確認した。一方、 Al_2O_3 層は加熱前の立方晶 $\gamma-Al_2O_3$ から六方晶 $\alpha-Al_2O_3$ に変態した。変態時、密度が $3.55g/ml$ から $3.95g/ml$ になり、収縮することが報告されている。⁽¹³⁾ こうした現象はクラックや剥離の原因になるが、これは Al_2O_3 粉末を溶射する時に基材を $1000^\circ C$ 以上に保持することで防止できると言われている。⁽¹³⁾ しかし今回の試験では供試材を $1000^\circ C$ 以上に保持することはしなかった。

安定化ジルコニア被覆層と基材との間を構成している中間層やカロライジング層の加熱試験後の元素分布を EPMA により調べた結果を Fig.19 ~ 22 に示す。Hastelloy-X に被覆した ZrO_2 層は、完全に基材部から遊離している。これは合金の主要構成元素 Ni と基材と ZrO_2 層の密着性を改善するための中間層成分 Ni とが分離し、間隔が広がっていることやカロライジング層の主要元素 Al の大きな乱れなどから理解できる。インコロイ-800 の場合、 ZrO_2 層の遊離は Hastelloy-X と同様であるが、Ni, Fe および Al が相似形で表層分離しているのが観察される。これはカロライジング層の構成元素である Al と Fe の一部が中間層に拡散し、分離したものと考えられる。

4. 今後の課題

B 型 B₄C は、 $750^\circ C$ で Hastelloy-X と反応し、同温度を 2 年間保持し続けると合金側に約 $100\ \mu m$ の粒界拡散層を形成することが予測される。これは制御棒被覆管材料の設計厚さ $2\ mm$ の 5% に相当する。これを許容される範囲内とするか否かは設計指針や安全審査との関連で議論すべきものと考えられる。

制御棒の高温下での材料挙動を安定化させ、長期供用期間中の安定駆動を確実なものにするため、今後の課題として以下のような事が考えられる。

- (1) 制御棒被覆管と中性子吸収体との高温固体化学反応を防止するため、最良の反応障壁材の選定を進める。本報告では被覆管材料候補合金に直接コーティングする方法を採用したが、この他に中性子吸収体にコーティングする方法や、吸収体と被覆管の間に高融点金属箔を挿入するなどの方法も有力であろう。
- (2) 両立性に影響を及ぼす照射挙動としては、 $^{10}B(n, \alpha)^7Li$ 反応によるリチウムの生成がホウ素あるいは炭素の合金マトリックスへの拡散を促進する、と言われており、⁽⁸⁾ また合金

であろう。その証左として、加熱試験前の被覆層の厚さを比較すると、インコロイ-800に比べて Hastelloy-X のカロライジング層は極めて薄いことが、断面金相観察により明らかになった (Fig.17, 18)。すなわち、同一の被覆処理条件であるにもかかわらず、いわゆる基材への“のり”が悪いことを示している。従って、“のり”の悪い Hastelloy-X よりも“のり”のよいインコロイ-800の方が密着性の点から被覆処理に適した合金といえる。しかし、この加熱試験で剥離なしとされたインコロイ-800も、サイクル加熱試験の結果ではカロライジング層が剥離している (Fig.17, 18)。

加熱試験前の ZrO_2 層は、立方晶の安定化ジルコニアと呼ばれるもので、加熱試験後も結晶構造に変化のないことを X 線回折により確認した。一方、 Al_2O_3 層は加熱前の立方晶 $\gamma-Al_2O_3$ から六方晶 $\alpha-Al_2O_3$ に変態した。変態時、密度が $3.55g/ml$ から $3.95g/ml$ になり、収縮することが報告されている。⁽¹³⁾ こうした現象はクラックや剥離の原因になるが、これは Al_2O_3 粉末を溶射する時に基材を $1000^\circ C$ 以上に保持することで防止できると言われている。⁽¹³⁾ しかし今回の試験では供試材を $1000^\circ C$ 以上に保持することはしなかった。

安定化ジルコニア被覆層と基材との間を構成している中間層やカロライジング層の加熱試験後の元素分布を EPMA により調べた結果を Fig.19 ~ 22 に示す。Hastelloy-X に被覆した ZrO_2 層は、完全に基材部から遊離している。これは合金の主要構成元素 Ni と基材と ZrO_2 層の密着性を改善するための中間層成分 Ni とが分離し、間隔が広がっていることやカロライジング層の主要元素 Al の大きな乱れなどから理解できる。インコロイ-800 の場合、 ZrO_2 層の遊離は Hastelloy-X と同様であるが、Ni, Fe および Al が相似形で表層分離しているのが観察される。これはカロライジング層の構成元素である Al と Fe の一部が中間層に拡散し、分離したものと考えられる。

4. 今後の課題

B型 B_4C は、 $750^\circ C$ で Hastelloy-X と反応し、同温度を2年間保持し続けると合金側に約 $100\ \mu m$ の粒界拡散層を形成することが予測される。これは制御棒被覆管材料の設計厚さ $2\ mm$ の5%に相当する。これを許容される範囲内とするか否かは設計指針や安全審査との関連で議論すべきものと考えられる。

制御棒の高温下での材料挙動を安定化させ、長期供用期間中の安定駆動を確実なものにするため、今後の課題として以下のような事が考えられる。

- (1) 制御棒被覆管と中性子吸収体との高温固体化学反応を防止するため、最良の反応障壁材の選定を進める。本報告では被覆管材料候補合金に直接コーティングする方法を採用したが、この他に中性子吸収体にコーティングする方法や、吸収体と被覆管の間に高融点金属箔を挿入するなどの方法も有力であろう。
- (2) 両立性に影響を及ぼす照射挙動としては、 $^{10}B(n, \alpha)^7Li$ 反応によるリチウムの生成がホウ素あるいは炭素の合金マトリックスへの拡散を促進する、と言われており、⁽⁸⁾ また合金

反応層の生成化合物 (Ni, Fe, Cr)₂B の核反応による影響などが考えられる。そのため中性子照射量と両立性の関係を調べることは制御棒の安全性評価の上からも重要である。一方、実験炉の制御棒は Fig.1 に示すようなベント型であるから、¹⁰B の核反応によるヘリウム放出やスウェリングはあまり問題とならない。

5. 結 言

今回の実験では、次に示す結果が得られた。

- 1) 両立性に関しては、ハステロイ—X とハステロイ—XR との間で 1 mPa 以下の真空条件における 850 °C, 950 °C および 1050 °C で各々 100 時間試験から、有意な差は観察されなかった。
- 2) ハステロイ—X は、30 wt% B の混合焼結炭化ホウ素と 750 °C で反応し、2 年後に反応層の深さは約 100 μm になることが推定される。
- 3) ハステロイ—X とインコロイ—800 の表面にカロライジング被覆およびアルミナあるいはジルコニア粉末をプラズマ溶射した試料と炭化ホウ素は、1000 °C—100 時間および 1000 °C—20 時間×5 サイクルの試験条件ではいずれも合金内に炭化ホウ素との反応層は観察されなかった。
- 4) ジルコニア、アルミナ溶射及びカロライジング被覆層の三種類は全て、程度の差はあるものの剥離あるいはクラックが観察された。

謝 辞

本試験研究を遂行するにあたって終始、懇切な御指導と御鞭達をいただいた動力炉開発・安全性研究管理部多目的高温ガス実験炉設計室主任研究員宮本喜晟氏に深く感謝致します。

また、実験に際しては被覆層の E PMA によるデータの提供をいただいた材料試験炉部ホットラボ課第 4 係長清水道雄氏にあつく御礼申し上げます。

反応層の生成化合物 (Ni, Fe, Cr)₂B の核反応による影響などが考えられる。そのため中性子照射量と両立性の関係を調べることは制御棒の安全性評価の上からも重要である。一方、実験炉の制御棒は Fig.1 に示すようなベント型であるから、¹⁰B の核反応によるヘリウム放出やスウェリングはあまり問題とならない。

5. 結 言

今回の実験では、次に示す結果が得られた。

- 1) 両立性に関しては、ハステロイ-X とハステロイ-XR との間で 1 mPa 以下の真空条件における 850 °C, 950 °C および 1050 °C で各々 100 時間試験から、有意な差は観察されなかった。
- 2) ハステロイ-X は、30 wt% B の混合焼結炭化ホウ素と 750 °C で反応し、2 年後に反応層の深さは約 100 μm になることが推定される。
- 3) ハステロイ-X とインコロイ-800 の表面にカロライジング被覆およびアルミナあるいはジルコニア粉末をプラズマ溶射した試料と炭化ホウ素は、1000 °C-100 時間および 1000 °C-20 時間×5 サイクルの試験条件ではいずれも合金内に炭化ホウ素との反応層は観察されなかった。
- 4) ジルコニア、アルミナ溶射及びカロライジング被覆層の三種類は全て、程度の差はあるものの剥離あるいはクラックが観察された。

謝 辞

本試験研究を遂行するにあたって終始、懇切な御指導と御鞭達をいただいた動力炉開発・安全性研究管理部多目的高温ガス実験炉設計室主任研究員宮本喜晟氏に深く感謝致します。

また、実験に際しては被覆層の E PMA によるデータの提供をいただいた材料試験炉部ホットラボ課第 4 係長清水道雄氏にあつく御礼申し上げます。

反応層の生成化合物 (Ni, Fe, Cr)₂B の核反応による影響などが考えられる。そのため中性子照射量と両立性の関係を調べることは制御棒の安全性評価の上からも重要である。一方、実験炉の制御棒は Fig.1 に示すようなベント型であるから、¹⁰B の核反応によるヘリウム放出やスウェリングはあまり問題とならない。

5. 結 言

今回の実験では、次に示す結果が得られた。

- 1) 両立性に関しては、ハステロイ-X とハステロイ-XR との間で 1 mPa 以下の真空条件における 850 °C, 950 °C および 1050 °C で各々 100 時間試験から、有意な差は観察されなかった。
- 2) ハステロイ-X は、30 wt% B の混合焼結炭化ホウ素と 750 °C で反応し、2 年後に反応層の深さは約 100 μm になることが推定される。
- 3) ハステロイ-X とインコロイ-800 の表面にカロライジング被覆およびアルミナあるいはジルコニア粉末をプラズマ溶射した試料と炭化ホウ素は、1000 °C-100 時間および 1000 °C-20 時間×5 サイクルの試験条件ではいずれも合金内に炭化ホウ素との反応層は観察されなかった。
- 4) ジルコニア、アルミナ溶射及びカロライジング被覆層の三種類は全て、程度の差はあるものの剥離あるいはクラックが観察された。

謝 辞

本試験研究を遂行するにあたって終始、懇切な御指導と御鞭達をいただいた動力炉開発・安全性研究管理部多目的高温ガス実験炉設計室主任研究員宮本喜晟氏に深く感謝致します。

また、実験に際しては被覆層の E PMA によるデータの提供をいただいた材料試験炉部ホットラボ課第 4 係長清水道雄氏にあつく御礼申し上げます。

参 考 文 献

- 1) 下川, 他: JAERI-M 6141 (1975)
- 2) 木曾, 宮本: "多目的高温ガス実験炉の詳細設計(I)に基づく制御棒温度の解析", 私信.
(1982)
- 3) S. Muraoka and S. Baba: JAERI-M 9185 (1980)
- 4) 新藤, 近藤: "Ni基耐熱合金のヘリウム中の高温酸化におよぼすMn, Siの影響" 鉄と鋼第68年第10号 (1982)
- 5) 村岡, 伊丹, 野村: JAERI-M 6088 (1975)
- 6) 伊丹, 村岡, 野村: JAERI-M 6127 (1975)
- 7) 木崎, 他: JAERI-M 6355 (1976)
- 8) 金子, 西沢, 千葉: Fe-B-C系に存在するホウ化物および炭化物について, 日本金属学会誌, 第30巻, 第3号, p. 263 (1966)
- 9) S. Ihara, K. Tanaka, M. Kojima and Y. Akimoto: Proc. of meeting of Specialists on "Development and application of absorber materials", IAEA, 201 (June, 1973) USSR
- 10) 近藤, 新藤, 長崎: オーステナイトステンレス鋼の質料移行, 日本原子力学会 (秋, 1969) A 30
- 11) B. T. Kelley, R. A. Murgatroyd: TRG Report 2953 (S) Technology and assesment of neutron absorbing materials, (June, 1977)
- 12) D. E. Baker and R. E. Dahl: Absorber Material Compatibility, HEDL-TME-71-66, P. 118 - P. 120 (Apr. 1971)
- 13) W. H. Gitzen: Alumina as a ceramic material, American Ceramic Society P. 175, (1970)

Table 1 Hot pressing conditions of boron carbide pellet

	A type B ₄ C	B type B ₄ C
Temperature (°C)	1950 ~ 2050	2100 ~ 2150
Pressed power (kg/cm ²)	approx. 240	approx. 250
Vacuum (Pa)	less than 1.3	less than 1.3
Pressed period (min.)	approx. 30	approx. 45

Table 2 Dimension, density and chemical compositions of boron carbide pellet

	A type B ₄ C	B type B ₄ C
Dimension (mm)	dia. 10 x long 10	dia. 10 x long 10
Density (g/cm ³)	2.03 (80.5 % TD)	1.84 (77.6 % TD)
Total B (W%)	77.95	31.51
Total C (W%)	20.88	68.0
B/C	4.15	—
Impurities	Al, Ca, Fe, Si	Al, Ca, Fe, Si, Ni

Table 3 Chemical compositions of alloys

Metals	(wt %)											
	C	Mn	Si	Ti	S	Cr	Co	Mo	W	Fe	Ni	Al
Hastelloy X	.08	.65	.03	.02	.005	21.98	<.05	8.81	.54	18.38	Bal	<.02
Hastelloy XR	.08	.9	.3	.05	.005	21.96	.1	9.18	.51	18.28	Bal	.05
Incoloy 800	.03	.9	.33	.36	.005	20.70	Cu=.21			Bal	88.23	.44

Table 4 Experimental conditions of compatibility

Comparison with Hastelloy X and Hastelloy XR

couple	temp.	time	vacuum
X-A,X-B,XR-A,XR-B	850 °C	100 h	Less than 1mPa
X-A,X-B,XR-A,XR-B	850 °C	100 h	Less than 1mPa

Long term exposure

couple	temp.	time	atmosphere
X-A,X-B,800-A,800-B	750 °C	3000 h	stagnant helium
X-A,X-B,800-A,800-B	850 °C	2000 h	stagnant helium

Effectiveness on reaction barrier

couple	temp.	time	vacuum
cal/X-A,cal/800-A AlO/X-A,AlO/800-A ZrO/X-A,ZrO/800-A	1000 °C	100h	Less than 1mPa
cal/X-B,cal/800-B AlO/X-B,AlO/800-B ZrO/X-B,ZrO/800-B	1000 °C	1000h	Less than 1mPa
cal/X-B,cal/800-B AlO/X-B,AlO/800-B ZrO/X-B,ZrO/800-B	1000 °C	20h 5cycles	Less than 1mPa

X ——— Hastelloy X,
800 ——— Incoloy 800,
XR ——— Hastelloy XR

A ——— Boron carbide (A type B4C)
B ——— Boron carbide (B type B4C)
cal ——— Calorizing layer
AlO ——— Alumina plasma spraying layer —
ZrO ——— Zirconia plasma spraying layer

Table 5 Summary of penetration depth in alloys
reacted at 750°C for 3000h

(μm)

Type of reactions		volume	grain boundary
A type B ₄ C	Hastelloy X	88.75 ± 1.58	191.51 ± 1.96
	Incoloy 800	73.15 ± 1.20	164.26 ± 0.95
B type B ₄ C	Hastelloy X	—	73.87 ± 1.32
	Incoloy 800	—	26.0 ± 1.42

Table 6 Summary of penetration depth in alloys
reacted at 850°C for 2000h

(μm)

Type of reactions		volume	grain boundary
A type B ₄ C	Hastelloy X	321.27 ± 3.14	570.8 ± 2.34
	Incoloy 800	368.4 ± 3.79	543.05 ± 1.48
B type B ₄ C	Hastelloy X	—	156.4 ± 2.67
	Incoloy 800	—	105.25 ± 5.60

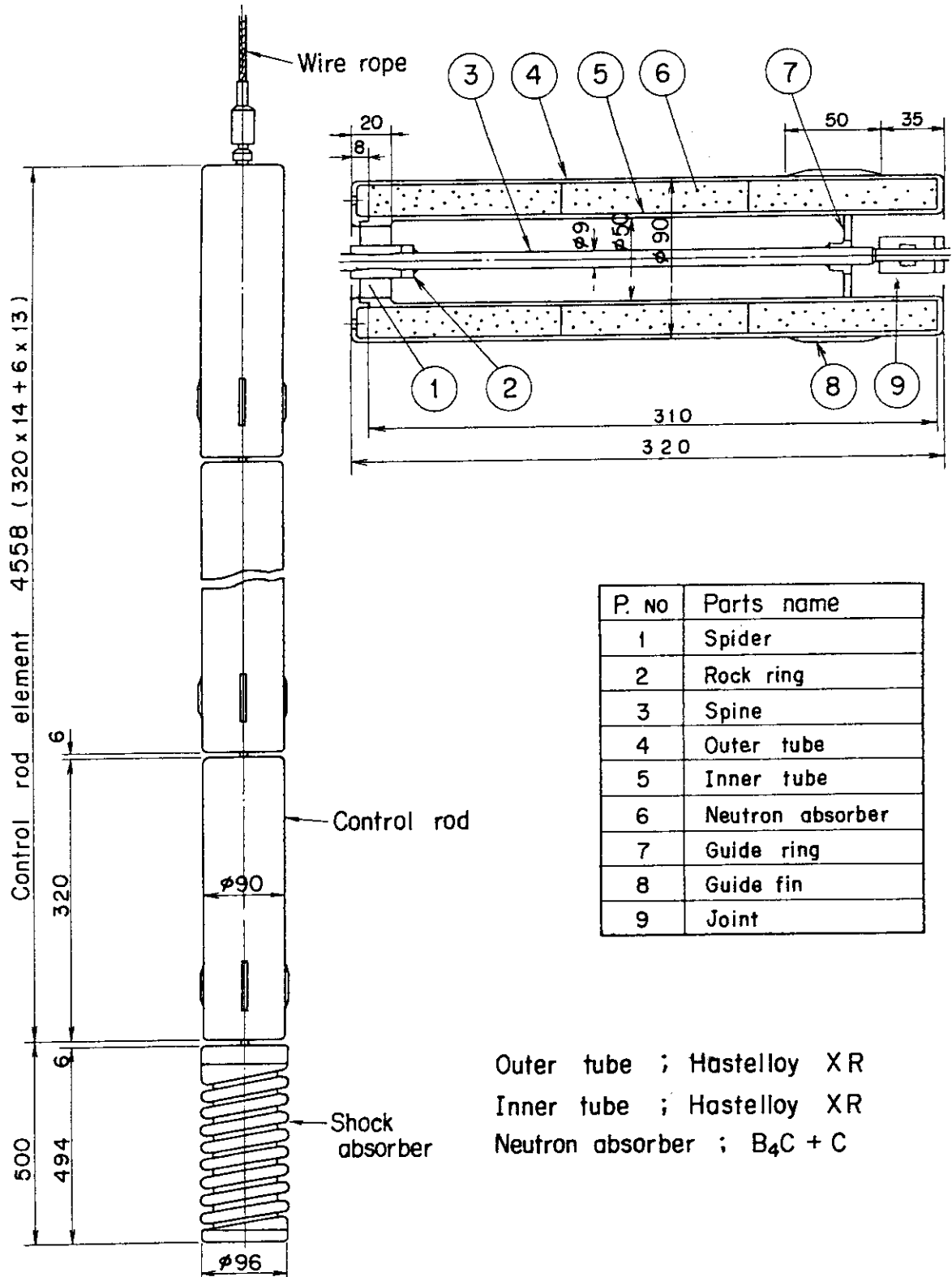


Fig. 1 Structure of control rod for Experimental VHTR

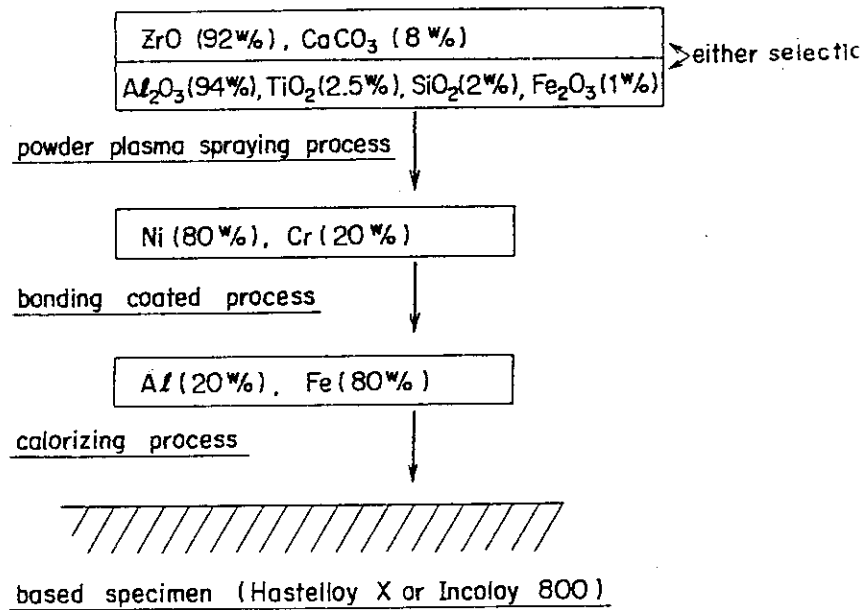


Fig. 2 Procedure of coated layer formation

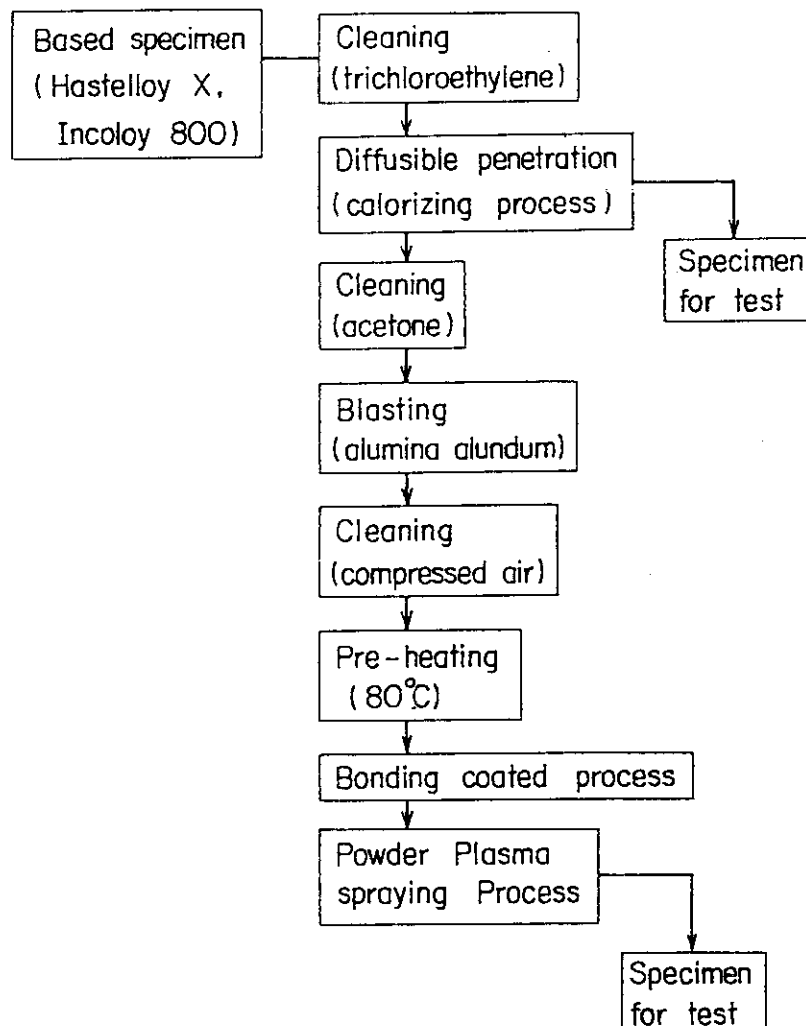


Fig. 3 Flow chart of coating process for specimen

Temp.	Alloy	Boron Carbide	Penetration Depth (μm)
850 °C	Hastelloy X	A type (B ₄ C)	27, 40, 69
		B type (B ₄ C)	40
	Hastelloy XR	A type (B ₄ C)	75, 130
		B type (B ₄ C)	24, 56
950 °C	Hastelloy X	A type (B ₄ C)	311, 625
		B type (B ₄ C)	90, 303
	Hastelloy XR	A type (B ₄ C)	307, 567
		B type (B ₄ C)	124, 376
1050 °C	Hastelloy X	A type (B ₄ C)	Melt
		B type (B ₄ C)	Melt
	Hastelloy XR	A type (B ₄ C)	Melt
		B type (B ₄ C)	Melt



Note ;  Grain Boundary penetration
 Volume penetration

Fig. 4 Penetration depth in Hastelloy X and Hastelloy XR reacted with different types of B₄C for 100 hours

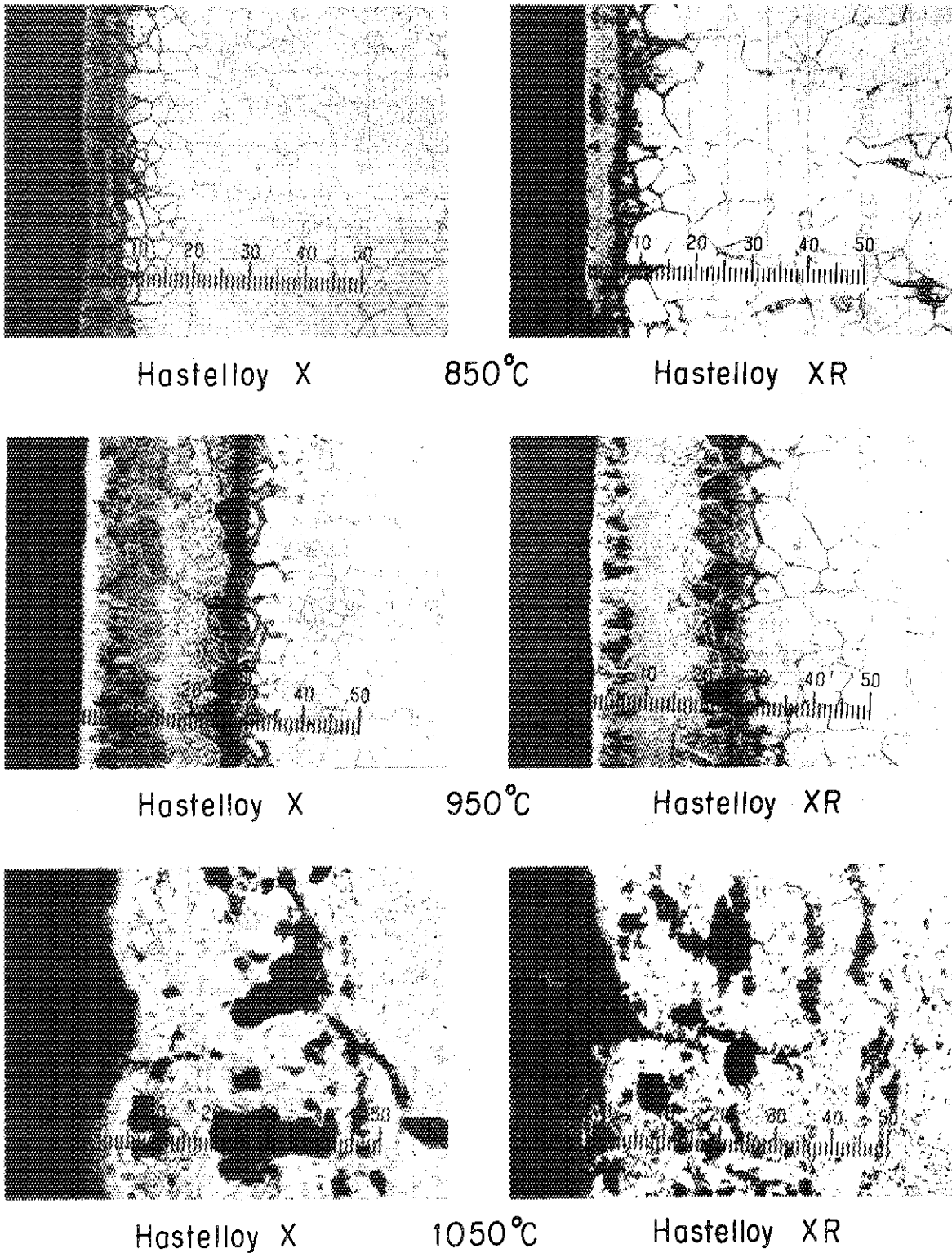


Fig. 5 Microstructures of Hastelloy X and Hastelloy XR reacted with A type B₄C pellets at 850–1050°C for 100 h

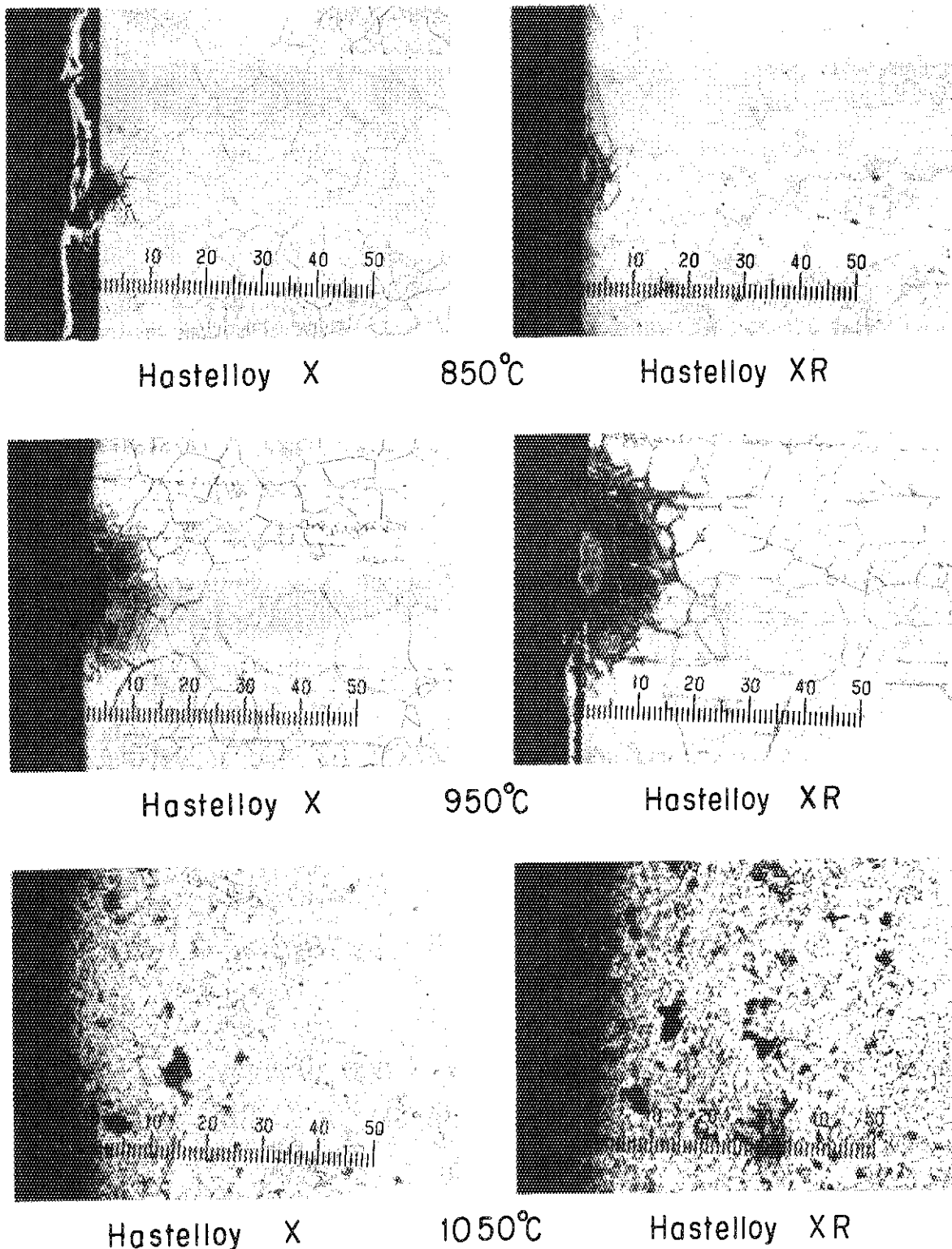
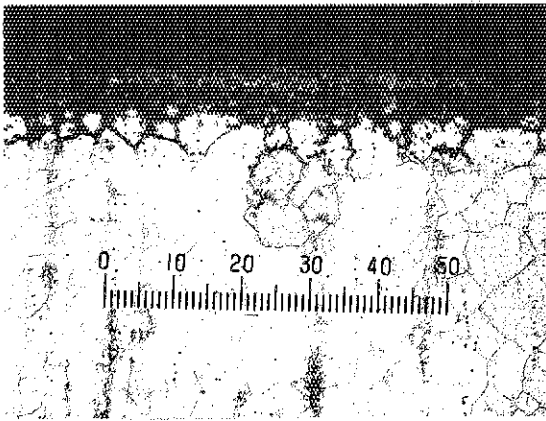
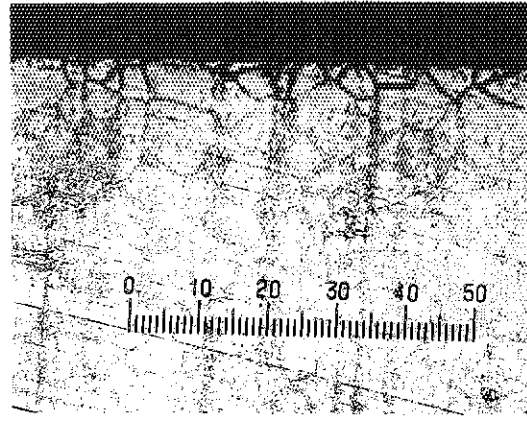


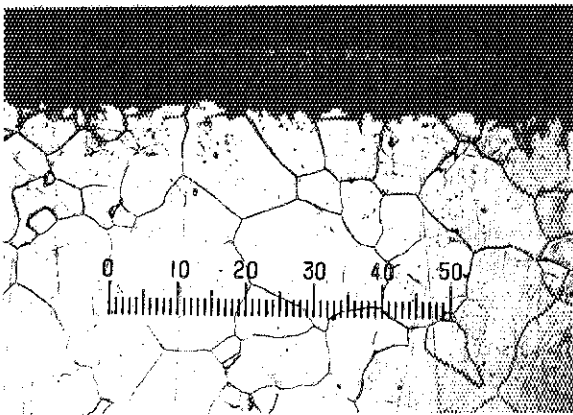
Fig. 6 Microstructures of Hastelloy X and Hastelloy XR reacted with B type B_4C pellets at 850-1050°C for 100 h



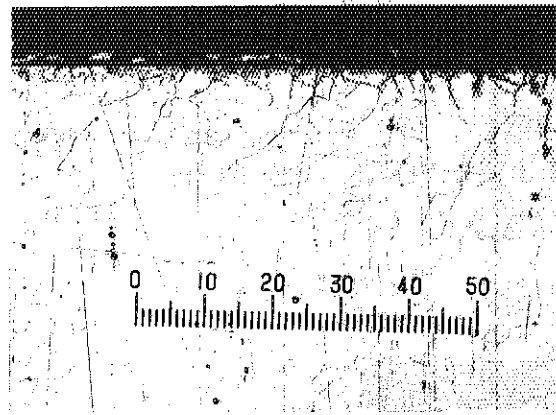
A type B₄C - Hastelloy X



B type B₄C - Hastelloy X

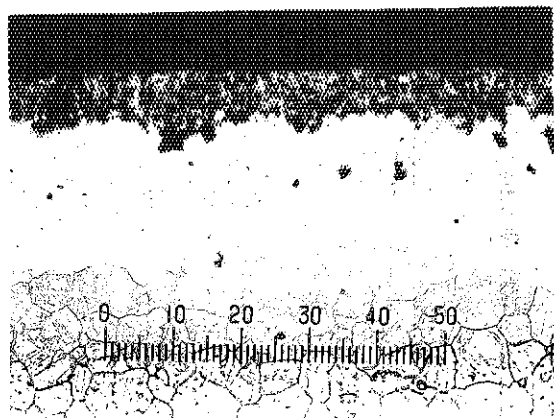


A type B₄C - Incoloy 800

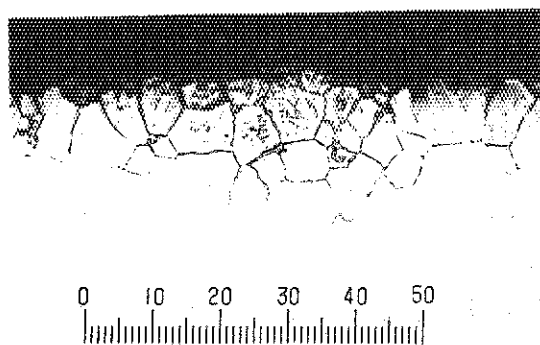


B type B₄C - Incoloy 800

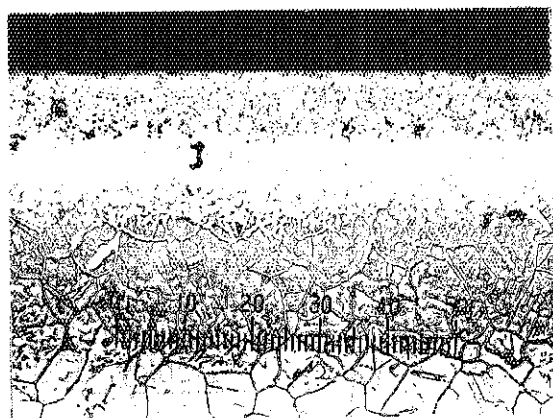
Fig. 7 Microstructures of Hastelloy X and Incoloy 800 reacted with A and B type B₄C pellets at 750°C for 3000 h



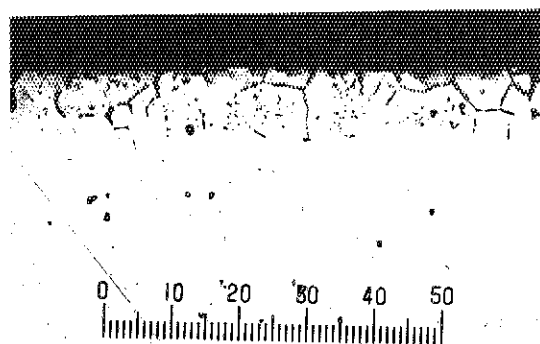
A type B₄C - Hastelloy X



B type B₄C - Hastelloy X



A type B₄C - Incoloy 800



B type B₄C - Incoloy 800

Fig. 8 Microstructures of Hastelloy X and Incoloy 800 reacted with A and B type B₄C pellets at 850°C for 2000 h

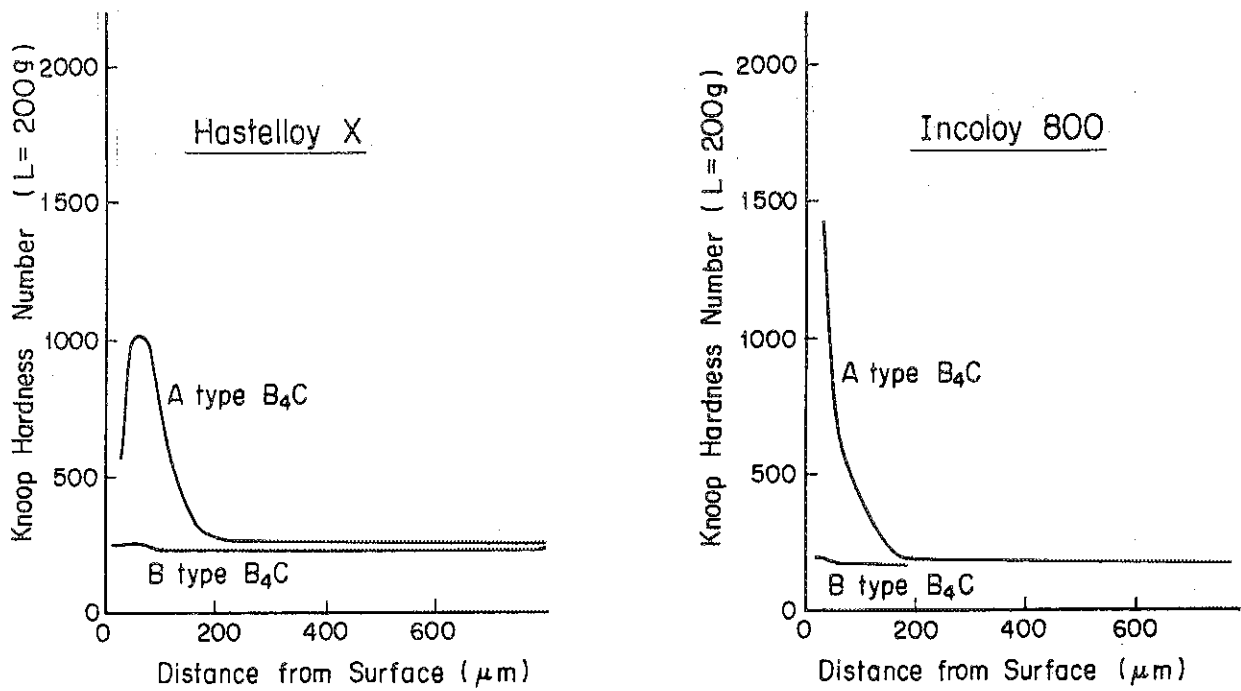


Fig. 9 Micro hardness change of alloys due to the reaction with A and B type B₄C at 750 °C for 3000h

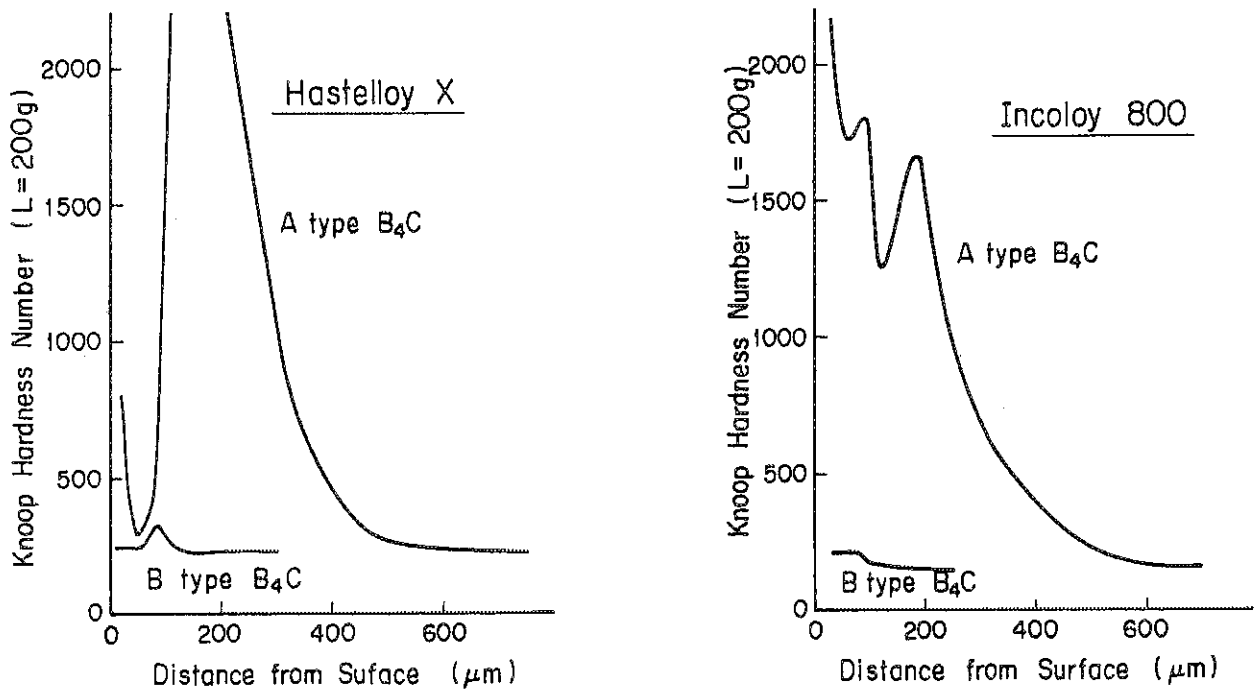


Fig. 10 Micro hardness change of alloys due to the reaction with A and B type B₄C at 850 °C for 2000h

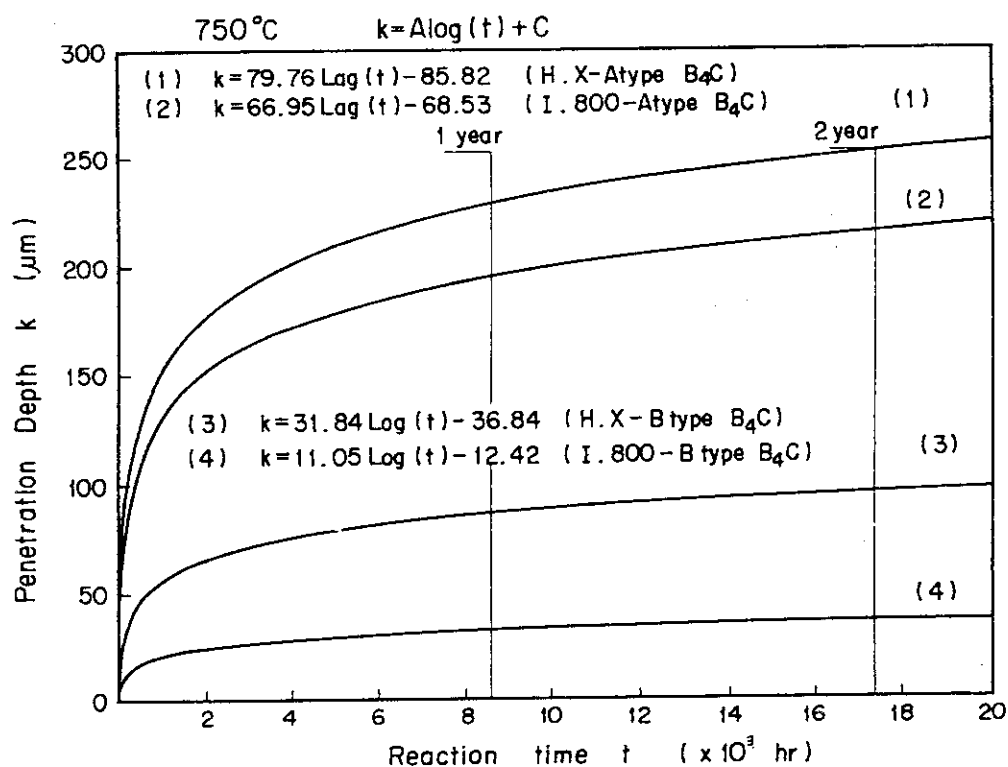


Fig. 11 Calculated grain boundary penetration depth history at 750°C

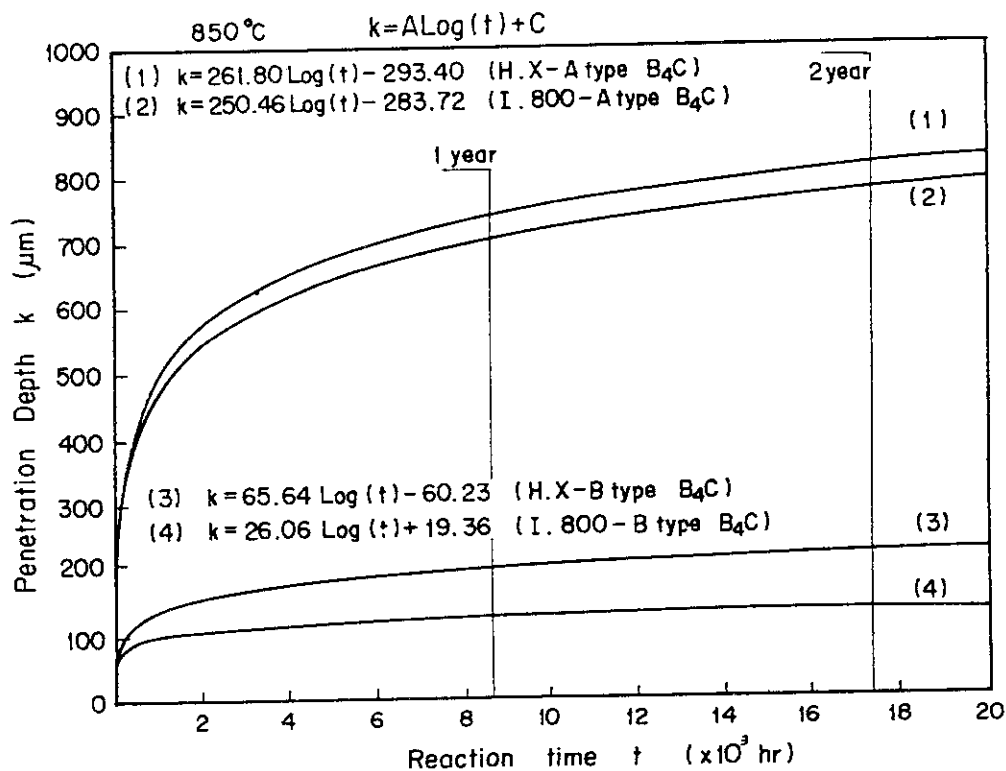


Fig. 12 Calculated grain boundary penetration depth history at 850°C

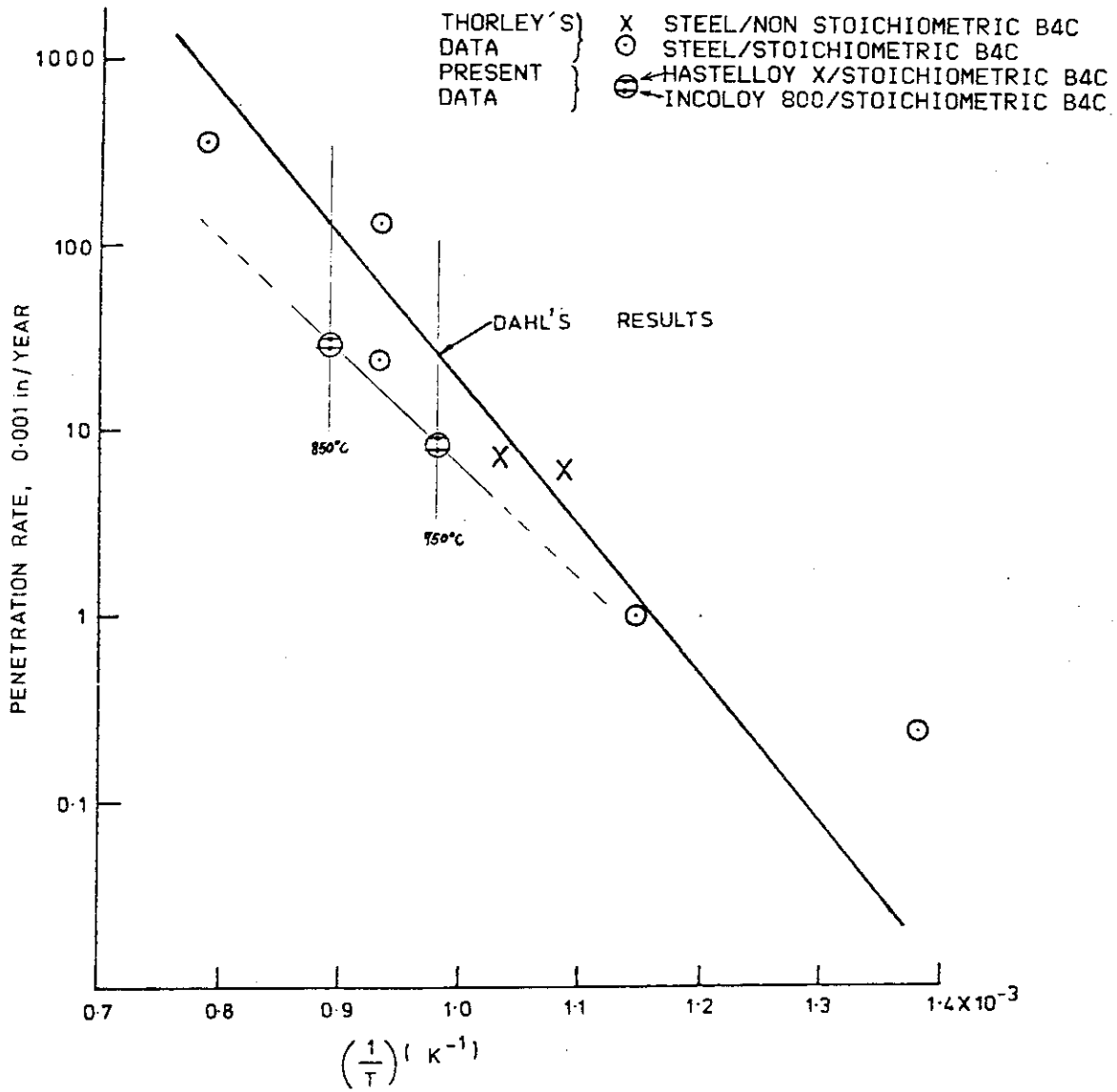
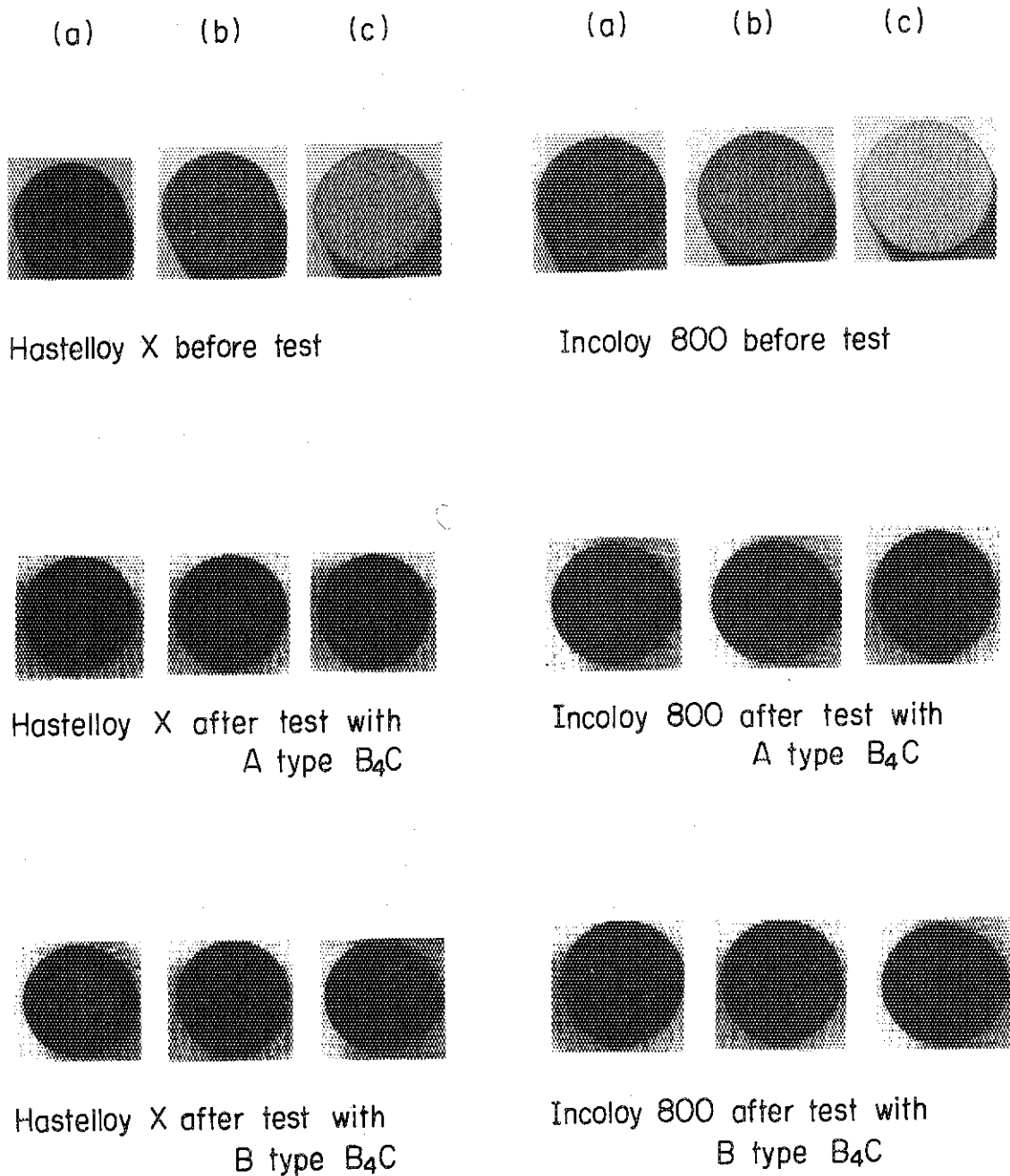
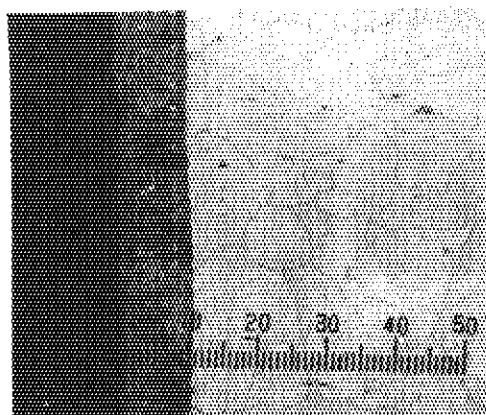


Fig. 13 Penetration rate of B4C/steel, B4C/Hastelloy X and B4C/Incoloy 800 versus reciprocal temperature

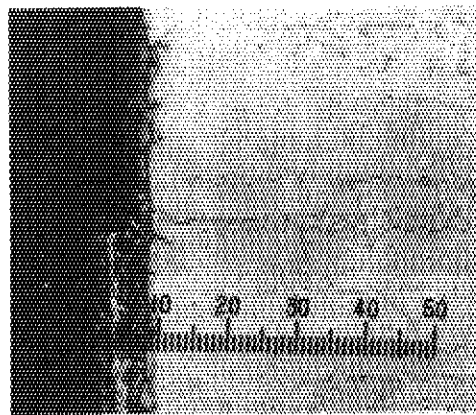


Note ; (a) calorizing process specimen
(b) Al₂O₃ powder plasma spray process specimen
(c) ZrO powder plasma spray process specimen

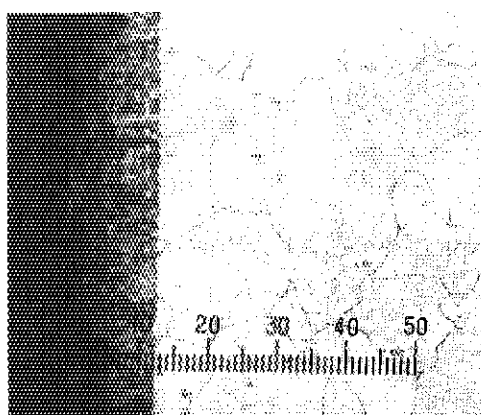
Fig. 14 Photographs of coated specimens on alloys at 1000°C for 100h



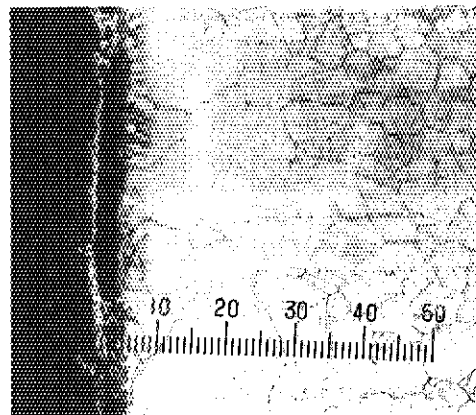
Calorized layer—Incoloy 800



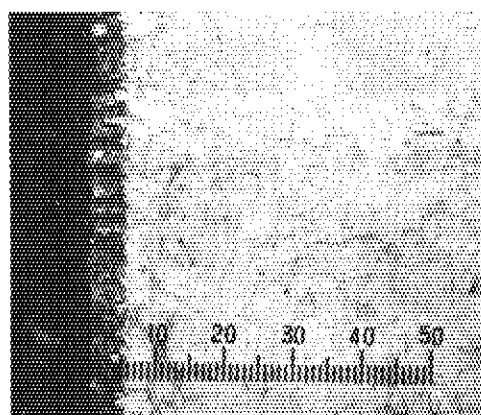
Calorized layer — Hastelloy X



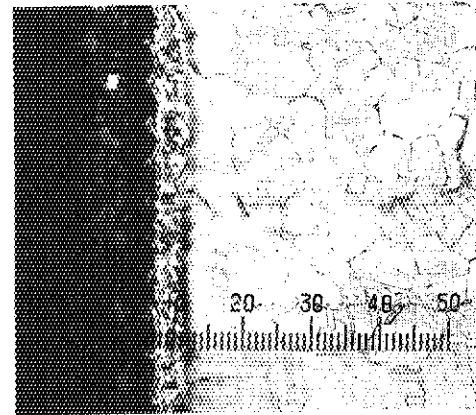
Al_2O_3 layer — Incoloy 800



Al_2O_3 layer—Hastelloy X

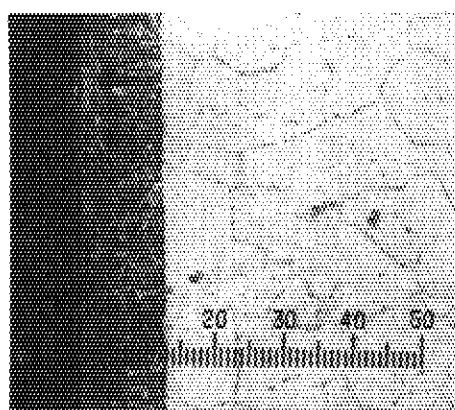


ZrO_2 layer — Incoloy 800

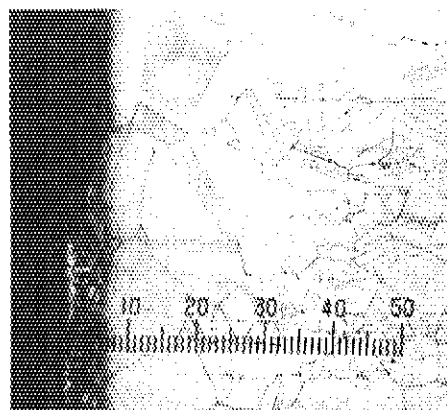


ZrO_2 layer — Hastelloy X

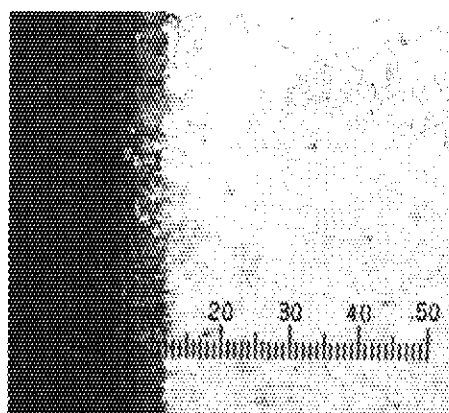
Fig. 15 Microstructures of coated alloys reacted with A type B_4C at $1000^\circ C$ for 100 h



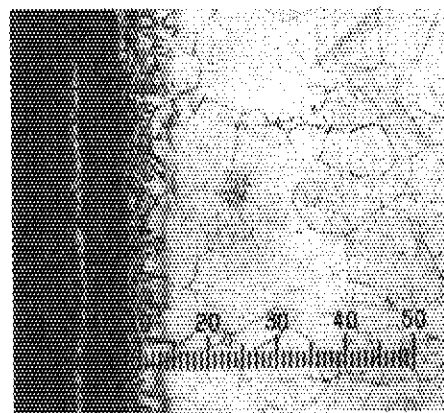
Calorized layer — Incoloy 800



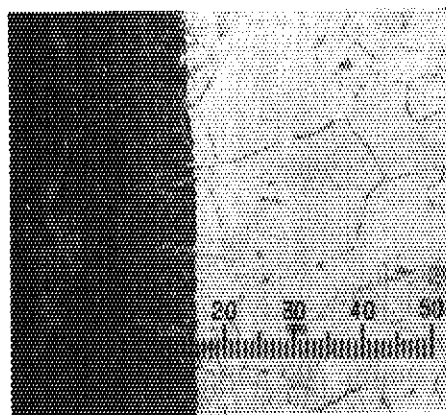
Calorized layer — Hastelloy X



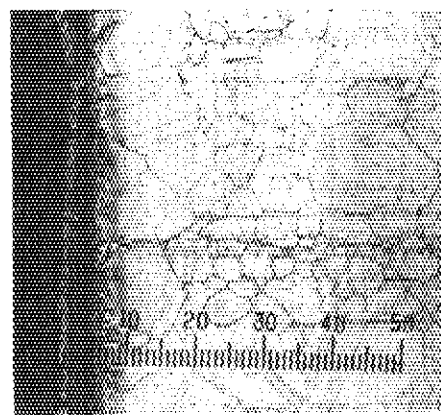
Al_2O_3 layer — Incoloy 800



Al_2O_3 layer — Hastelloy X

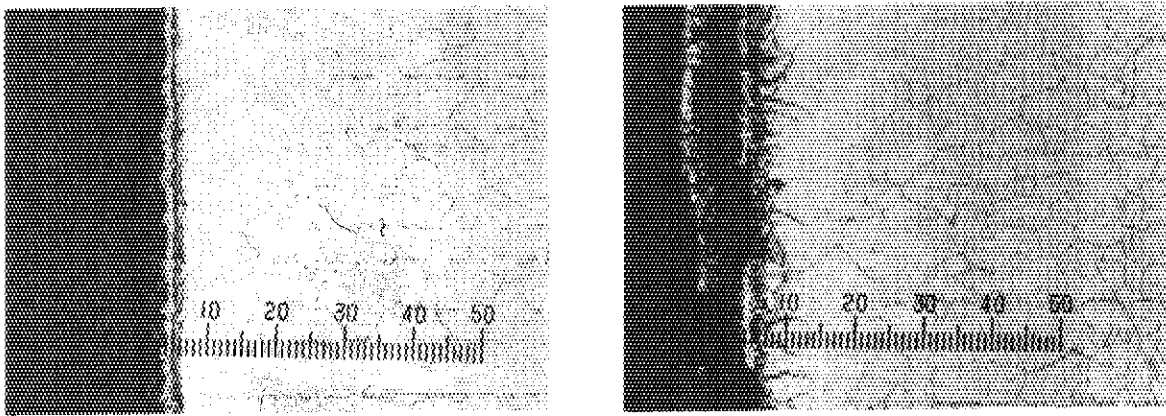


ZrO_2 layer — Incoloy 800



ZrO_2 layer — Hastelloy X

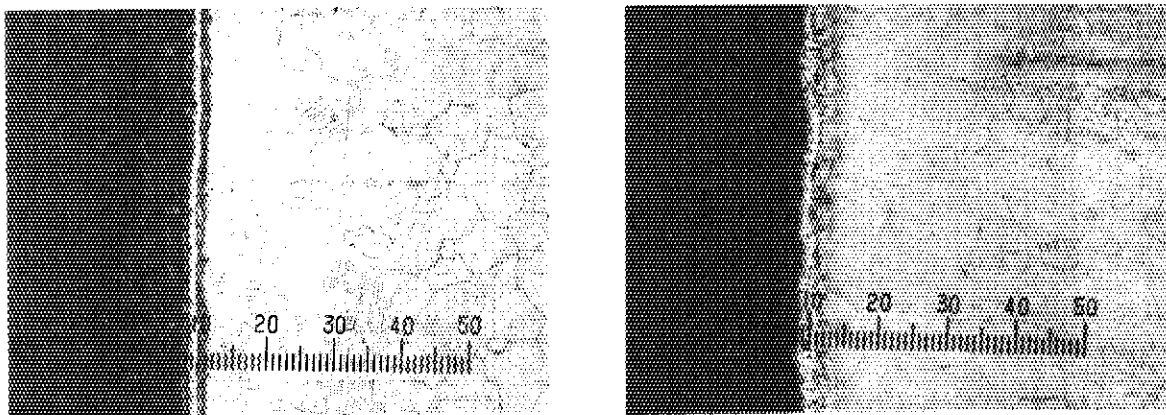
Fig. 16 Microstructures of coated alloys reacted with B type B_4C at $1000^{\circ}C$ for 100 h



As Received

Calorized layer

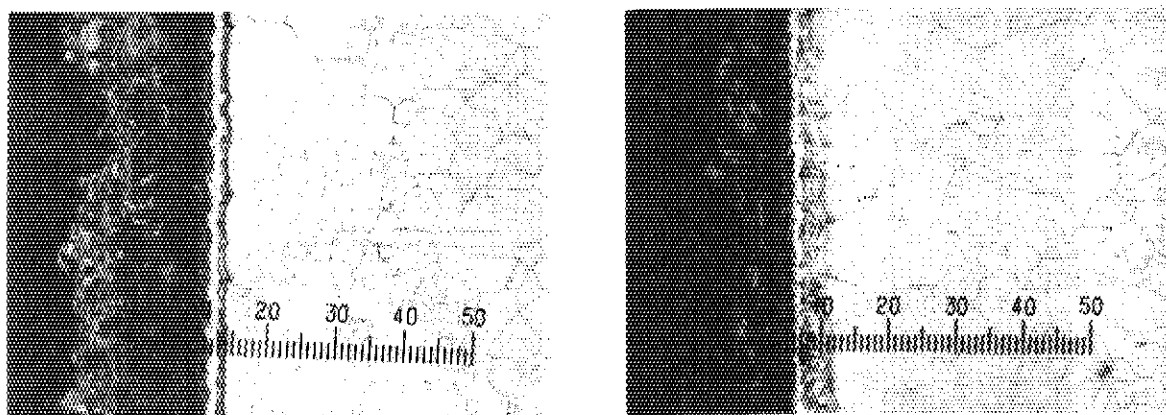
After test



As Received

Al₂O₃ layer

After test

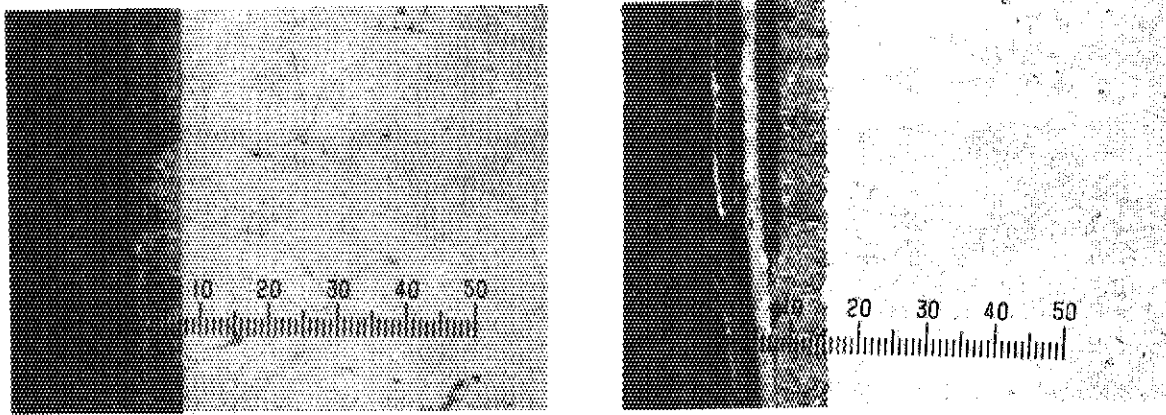


As Received

ZrO₂ layer

After test

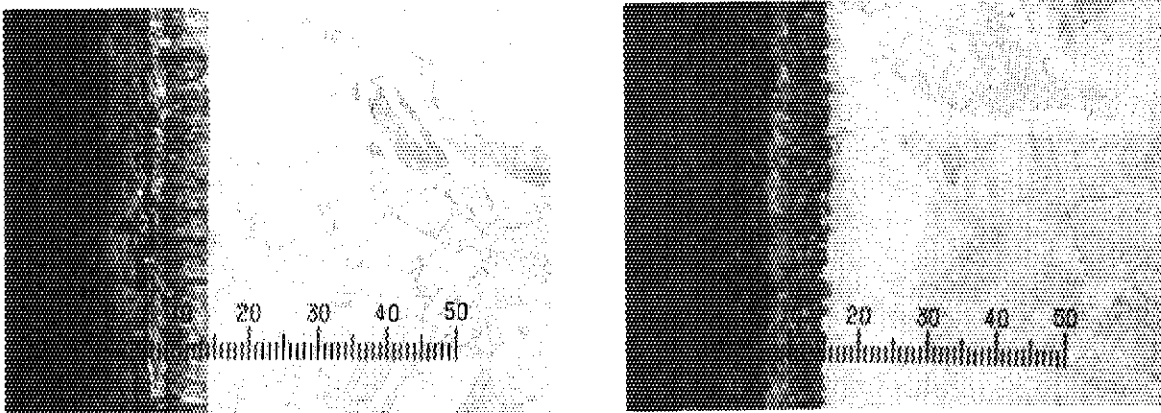
Fig. 17 Comparison with microstructures of various coated Hastelloy X for as received and the reacted with B₄C in thermal cycle test (1000°C – 20h, 5cycles)



As Received

Calorized layer

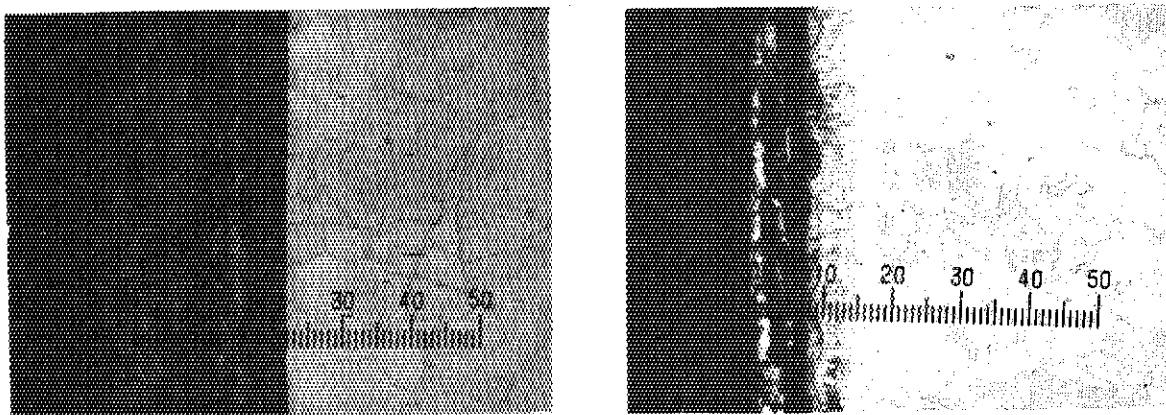
After test



As Received

Al₂O₃ layer

After test



As Received

ZrO₂ layer

After test

Fig. 18 Comparison with microstructures of various coated Incoloy 800 for as received and for reacted with B₄C in thermal cycle test (1000°C – 20h, 5cycles)

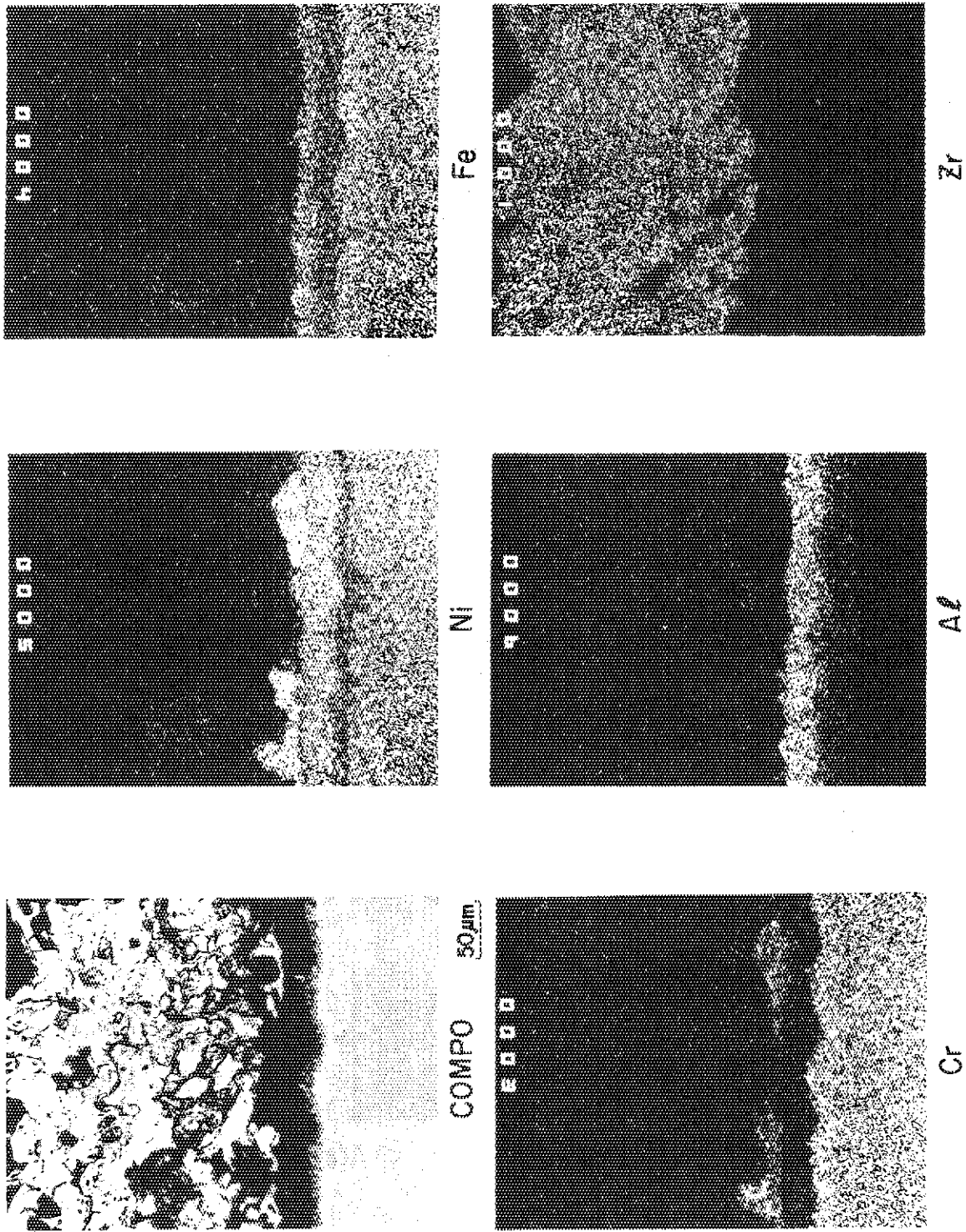


Fig. 19 Results of EPMA analysis of Hastelloy X coated by ZrO_2 Powder Plasma Spraying Process as recieved

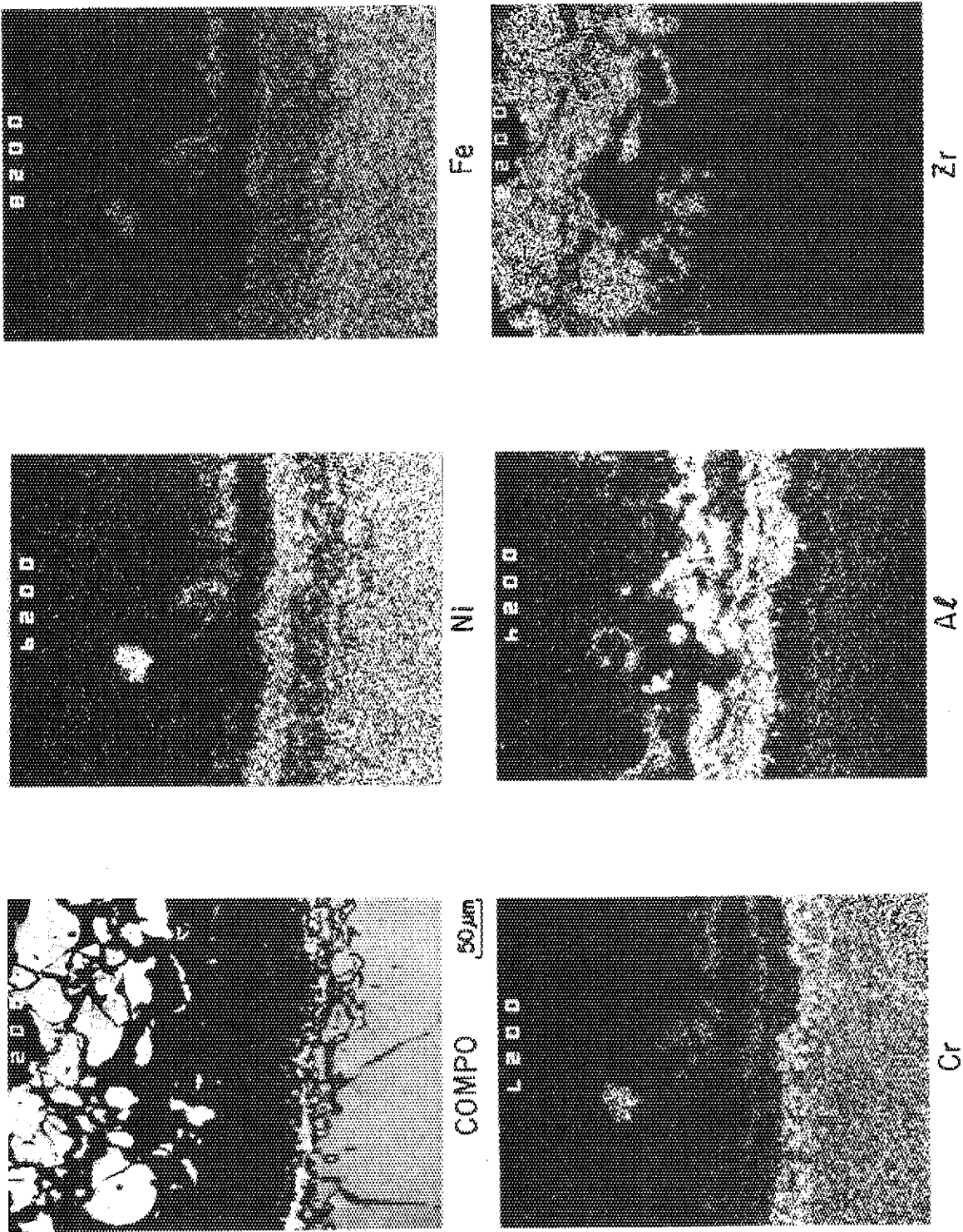


Fig. 20 Results of EPMA analysis of Hastelloy X coated by ZrO₂ Powder Plasma Spraying Process heated at 1000°C - 100h

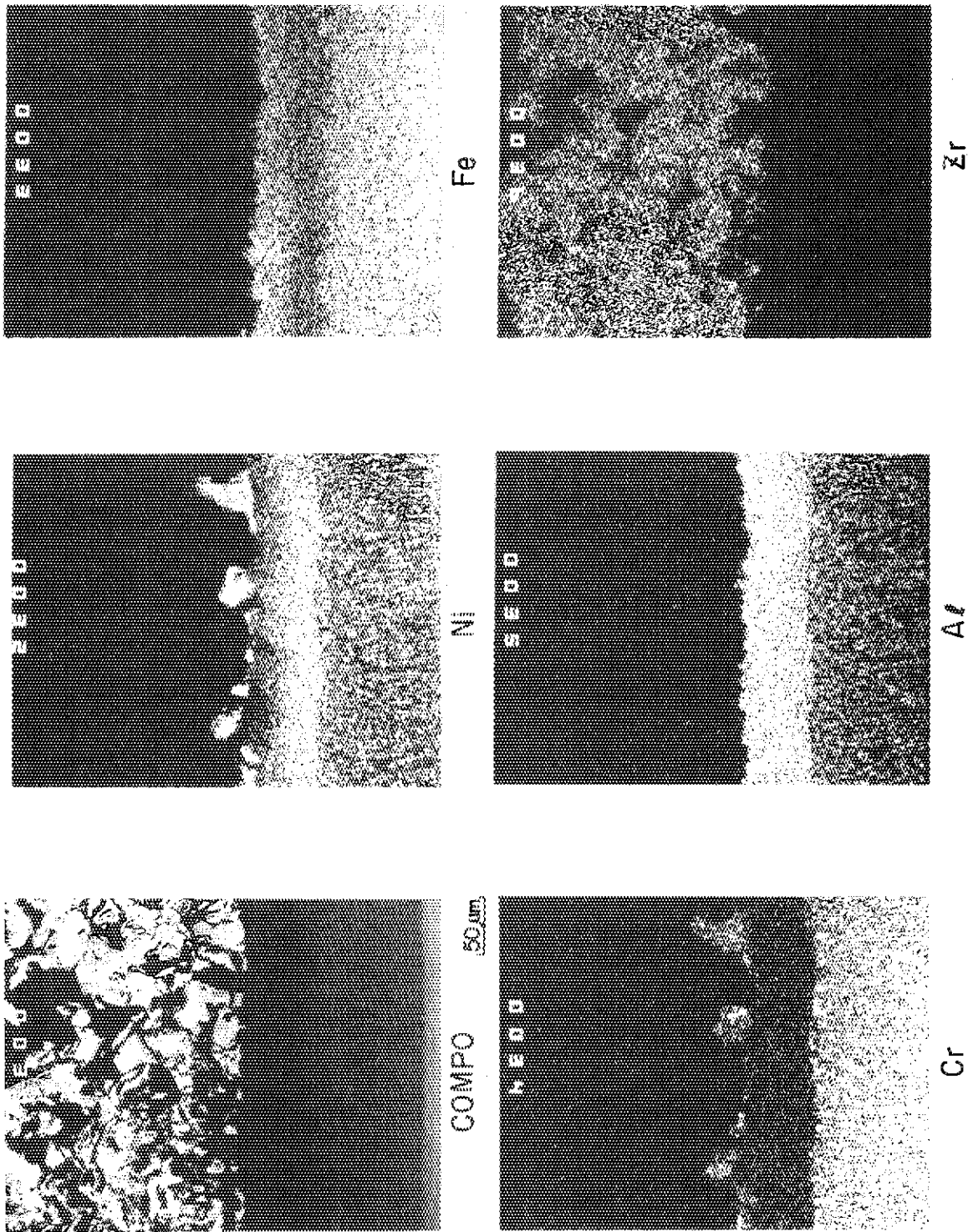


Fig. 21 Results of EPMA analysis of Incoloy 800 coated by ZrO₂ Powder Plasma Spraying Process as received

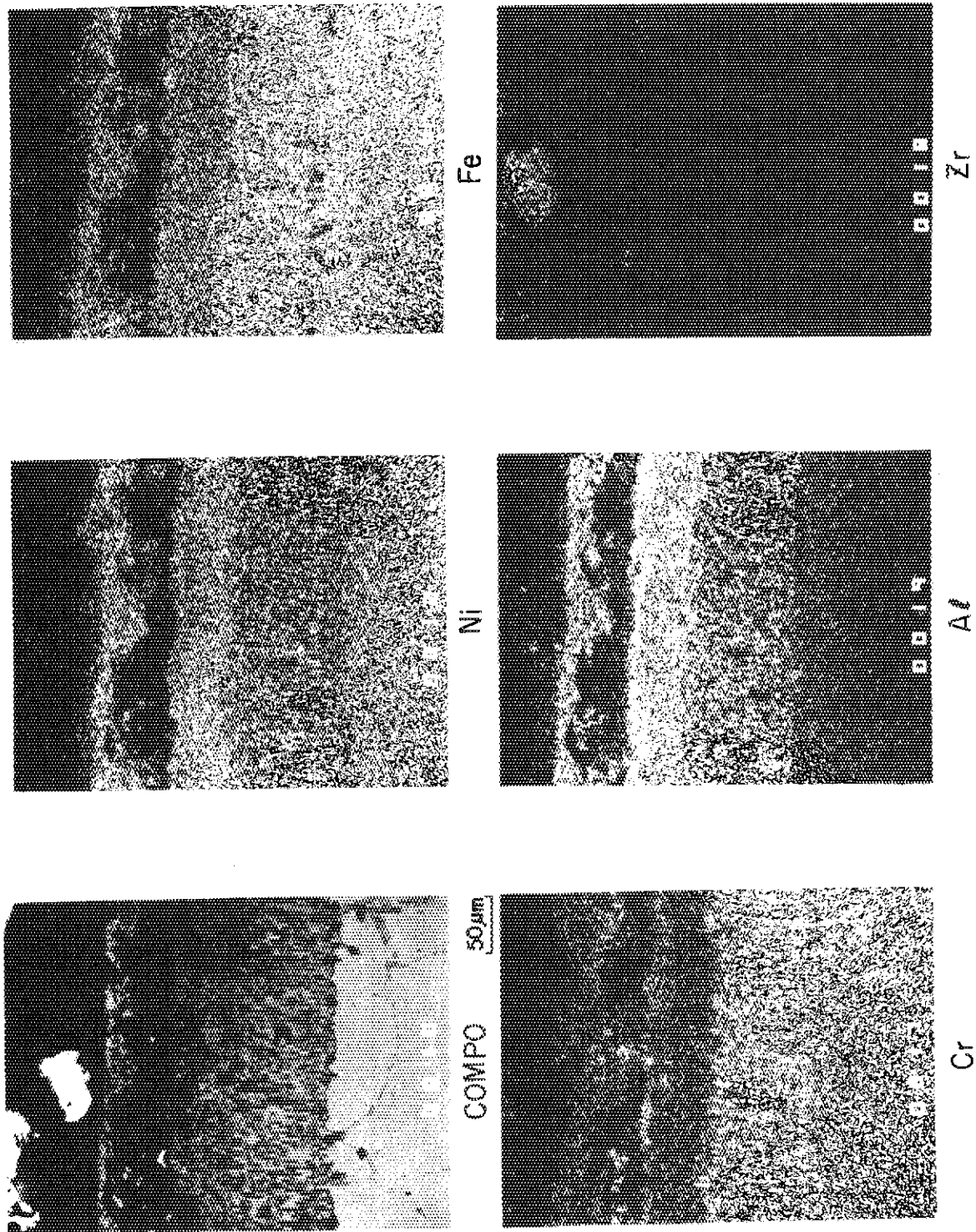


Fig. 22 Results of EPMA analysis of Incoloy 800 coated by ZrO₂ Powder Plasma Spraying Process heated at 1000°C - 100 h