

JAERI-M  
83-093

高温ガス炉冷却材近似ヘリウム中  
熱サイクル腐食試験装置の開発

1983年7月

鈴木 富男・新藤 雅美・近藤 達男

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。  
入手の間合わせは、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, 1983

---

編集兼発行 日本原子力研究所  
印刷 山田軽印刷所

高温ガス炉冷却材近似ヘリウム中熱サイクル腐食試験装置の開発

日本原子力研究所 東海研究所 燃料工学部

鈴木富男・新藤雅美・近藤達男

(1983年5月31日受理)

高温ガス炉冷却材近似ヘリウムのような微量の不純物を含んだ雰囲気中で腐食試験を行うのに適した試験装置を開発した。

この試験装置の特徴は以下の通りである。

- ① 反応容器は透明石英製である。
- ② 4つの試験片が各々独立した容器におさめられ、同時に同じ雰囲気中で試験ができる。
- ③ 熱サイクル、恒温のいずれでも酸化試験ができる。
- ④ 定量的な重量増加量の測定と腐食生成物の放射化分析のためにはく離酸化物が回収可能な構造になっている。

この腐食試験装置は精製、不純物添加の機能を有し、材料試験のための高温ガス炉近似ヘリウムを連続的に供給できるヘリウムループに接続されている。

このループは腐食、クリープ、疲労試験機に1976年以来すでに6万時間以上ヘリウムを供給している。

供給されるヘリウムは定量的に制御された $H_2$ 、 $H_2O$ 、 $CO$ 、 $CO_2$ 、 $CH_4$ を含んでいる。ループの出口圧力、最大供給量は各々 $0.5 \text{ kg/cm}^2\text{G}$ 、 $50 \text{ l/min}$ である。

代表的な試験結果として長時間試験において酸化膜がはく離しても正確な酸化速度が求められる例と放射化分析によるはく離酸化物中の主要元素の分析例を示した。

Development of an apparatus for cyclic corrosion test in simulated VHTR helium environment

Tomio SUZUKI, Masami SHINDO and Tatsuo KONDO

Department of Fuels and Materials Research, Tokai Research Establishment, JAERI

(Received May 31, 1983)

A test apparatus was designed and constructed to carry out corrosion tests in simulated VHTR environment, which allowed circulation of helium with closely controlled impurity chemistry under either isothermal or cyclic heating conditions.

The principal features of the apparatus are as follows:

- (1) Test section are made of fused quartz.
- (2) Four specimens are exposed at a time, each being set in independent cell under equivalent condition.
- (3) Either thermal-cycled or isothermal tests can be performed.
- (4) Spalled oxide are recovered in the quartz tube for quantitative gravimetry and the subsequent neutron activation analysis of the constituents of corrosion products.

The apparatus is connected to the helium loop with purification, impurity injection and circulation function, which was designed to supply continuously the simulated VHTR helium for material testing.

The loop has supplied the helium to corrosion, creep and fatigue test apparatus for over  $6 \times 10^4$  hours since 1976. The test environment contained controlled quantities of impurities,  $H_2$ ,  $H_2O$ ,  $CO$ ,  $CO_2$  and  $CH_4$ . Pressure and maximum flow rate of helium are  $0.5 \text{ kg/cm}^2 \text{G}$  and 50 l/min. at outlet of the loop, respectively.

Typical tests results are shown to demonstrate that quantitative measurements of the oxidation kinetics for very long test duration are readily available regardless of film spallation, and that the precise analysis of major constituents of the spalled products is also possible.

Keywords : VHTR, Helium, Helium Loop, Corrosion, Cyclic Corrosion Test, Purification, Quartz Tube, Spalled Oxide, Hastelloy X, Oxidation Kinetics, Neutron Activation Analysis, Apparatus

## 目 次

1. 緒 言 .....	1
2. 材料試験用ヘリウム供給ループ（ヘリウム純度管理装置） .....	1
2.1 装置の概要 .....	1
2.2 装置の構成 .....	2
2.3 稼動状況 .....	4
3. 熱サイクル腐食試験装置 .....	4
3.1 装置の製作目的 .....	4
3.2 装置の特徴 .....	5
3.3 装置の構成および性能 .....	5
3.4 実験結果 .....	7
4. まとめ .....	8
謝 辞 .....	8
参考文献 .....	9

## CONTENTS

1. INTRODUCTION .....	1
2. HELIUM PURIFICATION AND CIRCULATION LOOP .....	1
2.1 Outline of the apparatus .....	1
2.2 Structure of the apparatus .....	2
2.3 Performance .....	4
3. CYCLIC OXIDATION TEST APPARATUS .....	4
3.1 Object of the apparatus .....	4
3.2 Features of the apparatus .....	5
3.3 Structure and capabilities of the apparatus .....	5
3.4 Experimental results .....	7
4. SUMMARY .....	8
ACKNOWLEDGMENT .....	8
REFERENCES .....	9

## 1. 緒 言

多目的高温ガス炉の冷却材であるヘリウムは炉心の多量の黒鉛と共存するために、常に微量の不純物が存在することが実験炉などの経験によって知られている<sup>(1)(2)</sup>。

これらの不純物は基本的には炭素と水との反応で生成する微量な $H_2$ 、 $H_2O$ 、 $CO$ 、 $CO_2$ 、 $CH_4$ が主体をなし、精製系や金属構造物を介して循環しつつ、生成と消費による一種の動的平衡状態を保つものと考えられている。高温部構造材料である耐熱合金とこれらの不純物の反応は $H_2O$ 、 $CO_2$ 、 $CH_4$ の濃度、あるいは $H_2/H_2O$ 、 $CO/CO_2$ 比等によって考え得る酸素や炭素の化学ポテンシャルに支配される<sup>(3)</sup>。CrやMnを含む耐熱合金にとって酸化性の不純物である $H_2O$ 、 $CO_2$ は圧倒的に多い炉心黒鉛のため原子炉炉心の温度が高くなるほど少なくなることが予想される。

この種の低酸化ポテンシャル循環中で材料試験を行うには反応物質がきわめて希薄であり、容易に涸渇したり、存在比の片寄りを生ずることから、その特色に適した装置を開発する必要がある。本報告は微量の不純物を含むヘリウム中の腐食試験に適した装置の開発について主として述べるが、同時に既に長期運転の実績のある同じヘリウム環境中で行う各種の試験装置に共通して高温ガス炉近似ヘリウムを安定した組成でしかも多量に供給できるループ（ヘリウム純度管理装置）についても述べることにする。

## 2. 材料試験用ヘリウム供給ループ（ヘリウム純度管理装置）

本報の主題である熱サイクル腐食試験装置に先立って、腐食試験装置をはじめとしてクリープ試験機<sup>(4)</sup>、疲労試験機<sup>(5)</sup>などに高温ガス炉近似のヘリウムを連続的に供給するヘリウム純度管理装置について述べる。このヘリウム純度管理装置は全てのヘリウム中の試験装置の要と言える装置であるが、著者らが昭和50年に日本酸素㈱の協力によって試作開発し、既に6万時間以上の運転を行った。現在、ヘリウム純度管理装置は2基稼動中である。2基ともに本質的な相違はないので本報告では54年度に製作した容量の大きい装置について述べる。

### 2.1 装置の概要

本装置は高純度に精製した純度99.9999%以上のヘリウムガスに $H_2$ 、 $H_2O$ 、 $CO$ 、 $CO_2$ 、 $CH_4$ を定量注入して多目的高温ガス炉の冷却材の条件を近似した組成の不純ヘリウムガスを連続的に各種の材料試験装置に供給する装置である。不純物を含むヘリウムガスは材料試験装置を通過した後、回収ホルダーに回収され、精製装置で精製されたのち再び不純物を添加し、各装置に供給することを繰り返すクローズドシステムの循環式装置である。

## 1. 緒 言

多目的高温ガス炉の冷却材であるヘリウムは炉心の多量の黒鉛と共存するために、常に微量の不純物が存在することが実験炉などの経験によって知られている<sup>(1)(2)</sup>。

これらの不純物は基本的には炭素と水との反応で生成する微量な $H_2$ 、 $H_2O$ 、 $CO$ 、 $CO_2$ 、 $CH_4$ が主体をなし、精製系や金属構造物を介して循環しつつ、生成と消費による一種の動的平衡状態を保つものと考えられている。高温部構造材料である耐熱合金とこれらの不純物の反応は $H_2O$ 、 $CO_2$ 、 $CH_4$ の濃度、あるいは $H_2/H_2O$ 、 $CO/CO_2$ 比等によって考え得る酸素や炭素の化学ポテンシャルに支配される<sup>(3)</sup>。CrやMnを含む耐熱合金にとって酸化性の不純物である $H_2O$ 、 $CO_2$ は圧倒的に多い炉心黒鉛のため原子炉炉心の温度が高くなるほど少なくなる事が予想される。

この種の低酸化ポテンシャル循環中で材料試験を行うには反応物質がきわめて希薄であり、容易に涸渇したり、存在比の片寄りを生ずることから、その特色に適した装置を開発する必要がある。本報告は微量の不純物を含むヘリウム中の腐食試験に適した装置の開発について主として述べるが、同時に既に長期運転の実績のある同じヘリウム環境中で行う各種の試験装置に共通して高温ガス炉近似ヘリウムを安定した組成でしかも多量に供給できるループ（ヘリウム純度管理装置）についても述べることにする。

## 2. 材料試験用ヘリウム供給ループ（ヘリウム純度管理装置）

本報の主題である熱サイクル腐食試験装置に先立って、腐食試験装置をはじめとしてクリープ試験機<sup>(4)</sup>、疲労試験機<sup>(5)</sup>などに高温ガス炉近似のヘリウムを連続的に供給するヘリウム純度管理装置について述べる。このヘリウム純度管理装置は全てのヘリウム中の試験装置の要と言える装置であるが、著者らが昭和50年に日本酸素㈱の協力によって試作開発し、既に6万時間以上の運転を行った。現在、ヘリウム純度管理装置は2基稼動中である。2基ともに本質的な相違はないので本報告では54年度に製作した容量の大きい装置について述べる。

### 2.1 装置の概要

本装置は高純度に精製した純度99.9999%以上のヘリウムガスに $H_2$ 、 $H_2O$ 、 $CO$ 、 $CO_2$ 、 $CH_4$ を定量注入して多目的高温ガス炉の冷却材の条件を近似した組成の不純ヘリウムガスを連続的に各種の材料試験装置に供給する装置である。不純物を含むヘリウムガスは材料試験装置を通過した後、回収ホルダーに回収され、精製装置で精製されたのち再び不純物を添加し、各装置に供給することを繰り返すクローズドシステムの循環式装置である。

## 2.2 装置の構成

装置のフローシートをFig. 1に、外観をFig. 2に示す。本装置は循環系、精製系、不純物添加系の三系統から構成され、所定のヘリウムガスを全量精製した場合に最大量50ℓ/min供給できる能力を有する。

主流の圧力状態は圧縮機からHeパーミエーターまでが4～6 kg/cm<sup>2</sup>G、Heパーミエーター出口から低温精製器出口までが2 kg/cm<sup>2</sup>G、不純物添加系以降が0.5 kg/cm<sup>2</sup>Gである。

### 2.2.1 循環系

循環系はヘリウムガス回収ホルダーと2台の圧縮機から構成されている。

主回路において各試験装置を通過したヘリウムガスは回収ホルダーに回収され、圧縮機で4～6 kg/cm<sup>2</sup>Gに圧縮され精製系に供給される。

#### 1) 回収ホルダー（内筒浮上型）

回収ホルダーは各種試験装置の出口圧力（大気圧+α）を一定に保持する役目をしている。ネオプレンゴムシール式であり、ホルダーの上限、下限には汎用のポンペヘリウムガス（純度99.995%以上）供給弁のON、OFFスイッチ、最上限には圧縮機と連動したりミットスイッチが取り付けられている。すなわち各試験装置に洩れなどが生じ回収ホルダーにヘリウムガスが十分回収されない場合、上限スイッチが作動してポンペのヘリウムが供給され、やがて下限スイッチの作動で供給は停止する。このようにヘリウムガスを供給しても追いつかないほど洩れが多量の場合は最上限スイッチが作動して圧縮機は停止する。定常状態において回収したヘリウムガスが回収ホルダーの内容積（0.8 m<sup>3</sup>）以上になった場合、余剰のヘリウムガスは上部の安全弁より大気に放出される。

#### 2) 圧縮機

圧縮機は回収したヘリウムガスを圧縮して循環させるためのもので2基並列になっている。

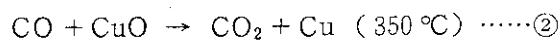
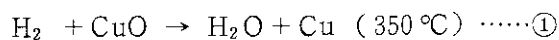
圧縮機の型式は揺動型水冷式（オイルフリー）で処理量は4～6 kg/cm<sup>2</sup>Gで50ℓ/minである。

### 2.2.2 精製系

精製系はヘリウムガス中の不純物を取り除くものであり、酸化銅（CuO）筒（2基）、モレキュラーシーブ（M. S.）吸着筒（2基）、Heパーミエーター、低温精製器（2基）より構成されている。

#### 1) 酸化銅筒（CuOスポンジ）

圧縮機によって送り込まれたヘリウムガス中のH<sub>2</sub>、COを350℃に加熱された酸化銅と反応させて以下のように酸化させ



それぞれH<sub>2</sub>O、CO<sub>2</sub>とする。



酸化銅筒によって $H_2$ ,  $CO$ を $H_2O$ ,  $CO_2$ に変えたヘリウムは冷却された後,  $H_2O$ ,  $CO_2$ を除去するためモレキュラシーブトラップへ送られる。CuO への再生はオイルフリーコンプレッサーによって供給される空気で行う。加熱温度  $350^\circ C$  で 5 hr, 銅を酸化して再びCuOにする。

#### 2) モレキュラシーブ吸着筒 (MS 5 A ペレット)

モレキュラシーブ吸着筒は常温で $H_2O$ ,  $CO_2$ を吸着除去する。再生は真空排気しながら加熱温度  $250^\circ C$  で 4 hr 行う。

上で述べた酸化銅筒, モレキュラシーブ吸着筒の吸着, 再生の切替は48 hr 間隔の自動切替で行われる。

#### 3) He パーミエーター

He パーミエーターはガスの透過率の差を利用し,  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CH_4$  などの分子径の大きいものを除去するものでポリエステル系の中空高分子繊維から成っている。ヘリウムの回収率を99%, すなわち1%を大気に放出した場合, 99%のヘリウム中の $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CH_4$ の濃度はもとの値の1/5程度となる。このパーミエーターの使用により低温精製系の負担を軽くすることができる。また常温で使用でき, 再生も不要であるなどの利点があり, 長期連続運転を容易にしている。

#### 4) 低温精製器

低温精製器は活性炭が入った充填筒を液体窒素で $-196^\circ C$ に冷却されている。精製系の最終精製器として $CH_4$ , その他のヘリウムガス中に混入する微量の空気成分を吸着除去する。液体窒素は液体窒素タンク (2,500  $\ell$ ) より自動的に供給される。

再生は真空排気しながら  $200^\circ C$  で 5 hr 行う。

以上の4段階の精製装置を通過したヘリウムガスは99.9999%以上の高純度ヘリウムガスとなる。

$H_2$ 以外の不純物に関しては2つ以上の精製装置で吸着やろ過によって低減される。 $H_2$ は高温チタンによる除去も考えられるが, 長期に安定し, 確実に処理するには外に今のところCuOによる酸化反応以外の適切な方法は見当たらない。

### 2.2.3 不純物添加系

不純物添加系は水分添加系, 各種不純物ガス ( $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$ ) 添加系, 混合器から構成されている。

精製系を出た高純度 (99.9999%以上) のヘリウムは各種の不純物を添加後, 可動部のないスタティックミキサー<sup>(6)</sup>を介して十分に混合して各種試験装置に送る。

#### 1) 水分添加系

水分添加系は水の表面をスweepする方式をとっている。試作実験を行った結果, 1  $\mu$  atm 程度の低水分域で好成績を示した。この系は加湿器, 恒温槽から構成されており, 脱イオン水の入った加湿器は精度の高い恒温槽で一定温度に保たれている。加湿器の気相部分を通過するヘリウムガスは温度で決まる一定の水分量を含むことになる。これを定量的に主流に戻すことにより主流には精度よく一定の水分が添加される。主流に混合したのち

の水分濃度は加湿器温度（水温）と加湿器を通過するヘリウム流量によって調整できる。

## 2) 各種不純ガス添加系

H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>の各ガスを一定量添加する系統である。99.9999 %以上の高純度ヘリウムガスをベースとした各混合ガスを高圧容器から2 kg / cm<sup>2</sup>Gに減圧後、一定流量に調節を行い、主流に添加する。

この混合ガスの分だけ収支の上で系内のヘリウムガスは増加することになるが、このこの増加分をパーミエーターでの脱ガスに用いることにより収支を合わせることができる。

### 2.2.4 分析系

分析系には精製前後および不純物添加後の濃度が確認できるようにHID検出器付ガスクロマトグラフ（柳本G 1800 - H型）、静電容量型センサー使用の露点計（PANAMETRICS HYGROMETERとSHAW HYGROMETER）、酸素分析計（富士電機黄リン発光式微量O<sub>2</sub>分析計）が取り付けられている。

## 2.3 稼動状況

このヘリウム純度管理装置より各種の試験装置に供給しているガスの組成は当研究室で従来から使用している通称原研B型ヘリウム（分析値はTable 1）である。現在この組成のガス中でハステロイ - XR合金（組成表はTable 2）の総合確性試験が進行中である。

稼動率に関しては停電などの不可避な事情と年末年始以外は連続運転しているので通算して約4万時間にのぼり、全体平均で90%以上となっている。51年度製作の1号機も加えると両方で延べ運転時間はおよそ6万時間になる。

# 3. 熱サイクル腐食試験装置

## 3.1 装置の製作目的

多目的高温ガス実験炉用構造材料の研究、開発を進める上で使用温度が極めて高いことから冷却材のヘリウム環境の影響を無視することができない。従って近似条件下での材料の腐食挙動を把握することはその材料の耐久性を予測する上で重要な課題の一つである。

従来、腐食の研究や試験は主として恒温下の試験を中心に行われている<sup>(7)(8)</sup>。一方実際に原子炉構造材料として長期間にわたって使用される場合、恒温状態が保たれることはむしろあり得ないと考えられる。したがって工学的な制御をするには原子炉の起動、停止などに伴う熱サイクルを考慮した試験法を適用すべきである。

一般に金属表面に形成される保護酸化被膜は熱サイクル下では冷却時に酸化物と金属の熱膨張係数の違いから生ずる応力によって<sup>(9)</sup>はく離しやすいと言われ、膜の保護性の重要な因子が一般の恒温試験では見落される可能性がある。

の水分濃度は加湿器温度（水温）と加湿器を通過するヘリウム流量によって調整できる。

## 2) 各種不純ガス添加系

H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>の各ガスを一定量添加する系統である。99.9999 %以上の高純度ヘリウムガスをベースとした各混合ガスを高圧容器から2 kg / cm<sup>2</sup>Gに減圧後、一定流量に調節を行い、主流に添加する。

この混合ガスの分だけ収支の上で系内のヘリウムガスは増加することになるが、このこの増加分をパーミエーターでの脱ガスに用いることにより収支を合わせることができる。

### 2.2.4 分析系

分析系には精製前後および不純物添加後の濃度が確認できるようにHID検出器付ガスクロマトグラフ（柳本G 1800 - H型）、静電容量型センサー使用の露点計（PANAMETRICS HYGROMETERとSHAW HYGROMETER）、酸素分析計（富士電機黄リン発光式微量O<sub>2</sub>分析計）が取り付けられている。

## 2.3 稼動状況

このヘリウム純度管理装置より各種の試験装置に供給しているガスの組成は当研究室で従来から使用している通称原研B型ヘリウム（分析値はTable 1）である。現在この組成のガス中でハステロイ - XR合金（組成表はTable 2）の総合確性試験が進行中である。

稼動率に関しては停電などの不可避な事情と年末年始以外は連続運転しているので通算して約4万時間にのぼり、全体平均で90%以上となっている。51年度製作の1号機も加えると両方で延べ運転時間はおよそ6万時間になる。

# 3. 熱サイクル腐食試験装置

## 3.1 装置の製作目的

多目的高温ガス実験炉用構造材料の研究、開発を進める上で使用温度が極めて高いことから冷却材のヘリウム環境の影響を無視することができない。従って近似条件下での材料の腐食挙動を把握することはその材料の耐久性を予測する上で重要な課題の一つである。

従来、腐食の研究や試験は主として恒温下の試験を中心に行われている。<sup>(7)(8)</sup>一方実際に原子炉構造材料として長期間にわたって使用される場合、恒温状態が保たれることはむしろあり得ないと考えられる。したがって工学的な制御をするには原子炉の起動、停止などに伴う熱サイクルを考慮した試験法を適用すべきである。

一般に金属表面に形成される保護酸化被膜は熱サイクル下では冷却時に酸化物と金属の熱膨張係数の違いから生ずる応力によって<sup>(9)</sup>はく離しやすいと言われ、膜の保護性の重要な因子が一般の恒温試験では見落される可能性がある。

高温ガス炉構造材料として使用した材料の保護酸化膜がはく離した場合、以下の問題が生じる。

- ① 耐酸化性の低下
- ② はく離酸化物の放射化による原子炉一次冷却系の放射能の増大
- ③ 炭素、トリチウムなどの物質移行の増大

原子炉材料にとって②の問題は注目する必要がある。すなわち合金選択、合金開発の段階で中性子照射を受ける材料ではある程度Coの含有量などを問題にするが、熱交換器材料など炉心からはなれた部材でも放射化問題に関係を生ずることがある点を注目しなければならない。著者らは以上のことから構造材料として使用する場合は熱サイクル下の腐食挙動に特に重点を置く必要があると考えた。

ところで今までの腐食試験装置でははく離酸化物が回収できなかったため、ほとんどの高温酸化の研究は短時間試験に限られており、しかも重量変化量による反応速度の定量的把握や耐酸化性の評価がなされていない。さらにはく離酸化物による一次冷却系へ放出される腐食生成物の放射化の問題は全く検討されていない。そこで従来著者らの研究グループで考案実用化して長らく使用してきたヘリウム中恒温腐食試験装置<sup>(3)(7)(10)</sup>を基本にして改良を加え、はく離酸化物が全て回収できる熱サイクル腐食試験装置を設計し試作した。

### 3.2 装置の特徴

装置の特徴および設計、製作にあたって特に工夫した点は次のようなことがあげられる。

- (1) ヘリウム中不純物組成の安定をはかるため、反応管の高温にさらされる部分は透明石英管で作製し、ヘリウムガスを試験片に直接吹きつける構造とした。
- (2) 同じ試験雰囲気および温度で4個の試験片が同時に処理でき、これらが実質的に等価な条件に置かれるために正確な比較ができるほか、電力の有効利用、実験の能率化などに寄与できる。
- (3) 反応管を固定して電気炉を上下移動することにより、任意の安定した熱サイクルを与えることができる。これは後述の理由で電力を制御する方式よりも優れている。
- (4) はく離した酸化被膜を回収できる構造にしてあるため、重量の測定が可能となり、正確な腐食反応量の評価と放射化分析等のための試料の採取が容易にできる。

### 3.3 装置の構成および性能

Fig. 3に装置の前面および背面からみた外観写真を示した。装置を機能別で大別すると、ヘリウムガス供給系に接続されたテストセクション（反応管）、環状電気炉と温度制御系および電気炉の昇降機構で構成されている。反応管、電気炉等は2組を一つの枠に組み込み、真空排気のロータリポンプ接続口および反応管スリ合せ部分の冷却用配管を共通にしたほかはそれぞれ単独でも使用することができる。

ヘリウム純度管理装置より高温ガス炉の冷却材近似ヘリウムガスは分配盤を経てテストセク

ジョンに導入され、必要に応じてヘリウムガス中の不純物の濃度を測定した後、再びヘリウム純度管理装置の循環系へ戻る密閉循環方式の腐食試験装置である。

### 3.3.1 反応管

Fig. 4に反応管の断面図を示した。反応管は高温にさらされる部分は全て透明石英製とした。外筒はすり合せ部分まで石英管を使用し、硬質ガラス管（パイレックス）と組み合わせた水冷ジャケット付テーパージョイントで接続した。ヘリウム導入管および熱電対を通すパイプは石英管と硬質ガラス管を中間ガラスを用いてつないだ。

試験片を収納する容器（以下試料容器という）は石英管で長さ260mm、内径10mm<sup>φ</sup>の試験管状の容器を作り、上端部の内側2個所に突起をつけ、これに対応させてヘリウム導入管の外周にも突起をつけて着脱可能な構造とし、これを吊り下げた状態で試験を行う。したがって酸化膜がはく離してもこの試料容器内に回収できる。

Fig. 5に試験片をセットして外筒をすり合せ部分に組み合わせるところまでの手順を写真で示した。

(a)は試験片を入れる前の状態でヘリウム導入管と熱電対用の管である。(b)は試験片を入れた試料容器をヘリウム導入管に吊り下げた状態を示した。(c)は外筒をはめ込んだ状態で、これで準備は終了したことになる。

すり合せ部分のヘリウムガスのシールの方法は少量の高真空用グリース（APIEZON）をうすく塗り、系を真空に引きながらアルミニウムワイヤおよびスプリングで軽く締め、昇温中はすり合せ部分の水冷ジャケットに冷却水を連続的に供給して密封を保つようにしている。

試験片の寸法は5×10×2mm<sup>t</sup>の板状とし、1個当り250ml/minの流量で常圧のヘリウムガスを試験片の近傍から吹きつける形で連続的に供給する。これによりヘリウムガスは真空グリース等で汚染されることなく直接試験片の部分へ導入される。腐食試験が終了して試験片を取出すときは組み立てるときと逆の手順で反応管の外筒および試料容器を引き抜いて試験片およびはく離した酸化被膜を回収する。

反応管上部のヘリウムガスを導入する硬質ガラス管とヘリウムガス分配盤をつなぐステンレス管（6.3mm<sup>φ</sup>）との接続はコバルと硬質ガラス管の継手を用いてろう付によって接続した。

### 3.3.2 電気炉および温度制御系

加熱用電気炉は長さ305mm、ヒーター保護管の内径50mm<sup>φ</sup>の管状電気炉（星和理工製、FTK-5S型、常用温度1,000℃、カンタル線ヒーター）を用いた。電気炉の上端2個所には吊り下げ用のフックを取付け、電気炉下端の保護管の一方は耐火レンガ製の蓋で閉じた。試験片の位置する電気炉の中央部には温度制御用のシース型熱電対を取付けた。

試験片の温度を下げるときに電気炉の温度は一定に保っておくようにして電気炉の上下により試料に熱サイクルを与える方式を選んだのは、熱サイクルによって電気炉の発熱体および電気炉に取付けた熱電対の劣化が著しいことに対する配慮である。また電気炉の上下を手動式にしたのは、この試験で与える熱サイクルが現実の温度変動より苛酷であって良いことと、加熱冷却の間隔が十分大きくとれ、自動化するには当たらないと考えたからである。

温度制御には電子式PID温度指示調節計（EUROTHERM製）を用いて操作盤パネルに組込み、操作盤の後には加熱した状態の電気炉を温度調節計の位置まで下げたときの熱を遮蔽するためアルミニウムの反射板を設けた。

電気炉の昇降機構は電気炉をステンレス鋼製ワイヤ（2.5 mm $\phi$ ）で吊り下げ、ガイドプーリーを介して装置の側面に取付けた巻取機（ウォームギヤ）でハンドル操作によって上下移動させる方式とした。この場合電気炉をはさむ形で取付けたL形鋼（等辺山形鋼）を利用したガイドレールによって反応管の外筒が電気炉の保護管に接触することなく、再現性よく所定の位置に上下できる。

Fig. 6 に試験温度 1,000 °C での熱サイクル酸化試験における昇降温度曲線の1例を示す。この図で示した昇降幅と速度は合金にとってはかなり苛酷な条件であり、熱サイクルに限って言えば明らかに加速試験に当る。

### 3.4 実験結果

実験結果の例として原研B型ヘリウム中でのハステロイX合金（化学組成はTable 2）の腐食生成物の放射化分析を含む熱サイクル酸化試験の結果を以下に示す。熱サイクル条件はFig. 6 と同じで高温部 1,000 °C での積算時間は 3,000 hr までである。

腐食生成物の放射化分析は試料容器中のはく離酸化物を特級アセトンで超音波洗浄によって沈澱させて回収し、次のような手順によって分析を行った。

回収した細かい粒子状の腐食生成物は精密化学天秤で秤量して合成石英製の内径 3mm $\phi$ 、長さ 50mm の照射用アンブルに封入し、ポリエチレンまたはアルミニウム製のキャプセルに納めた。中性子照射は原研、研究用原子炉（JRR-2）の気送管照射孔（熱中性子束  $5.4 \times 10^{13}$  n/cm $^2$ ·sec, 速中性子束  $2.5 \times 10^{12}$  n/cm $^2$ ·sec, カドミウム比 6.2）および垂直照射孔（熱中性子束  $3 \times 10^{13}$  n/cm $^2$ ·sec, カドミウム比 15）で適当な時間照射、冷却した後  $\gamma$  線測定はGe(Li)半導体検出器、4,096 ch. MCA システム（ORTEC社製）を使用して放射化分析を行った。

Fig. 7 に 3,000 hr 試験後の腐食生成物を照射して得られた  $\gamma$  線スペクトルの一例を示す。検出された核種の主なものは比較的半減期の短いものでは $^{56}\text{Mn}$ ,  $^{51}\text{Cr}$  が代表的なもので半減期の長いものは $^{60}\text{Co}$ ,  $^{59}\text{Fe}$  等であった。放射化分析の手法を用いることによって特に  $\gamma$  線のエネルギーが大きく、半減期も長い上、放射化したときの放射線の影響の大きいCoについては酸化膜中への移行の有無のほか、その定量まで行って合金の耐酸化性との関連を調べる手がかりとなる。こうした実験によるデータは合金選択のための材料評価に早くから反映されなければならない。

Fig. 8 に重量変化曲線を示す。これから見かけの重量変化は酸化の進行速度や速度の法則性について何らの定量的な手がかりを与えないのに対し、はく離分を含めた総重量は放物線則を示し、長期の外挿する上で十分な結果を与えている。

Fig. 9 に 3,000 hr 試験後の酸化被膜のはく離が生じた試験片の外観写真とその粒子を走査型電子顕微鏡で観察した結果を写真で示した。以上の例から酸化膜のはく離を伴う条件下の腐

食を検討する場合、酸化膜を回収できることが材料の正確な評価を行う上で不可欠な条件であることがわかる。

## 4. ま と め

高温ガス炉冷却材近似ヘリウムのような微量の不純物を含む低酸素ポテンシャル環境中で試験を行うのに適した腐食試験装置の開発について述べるとともに試験装置に不純物含有量を制御したヘリウムを供給するためのループ（ヘリウム純度管理装置）について説明した。

本報で示した腐食試験装置の特徴は以下の通りである。

- (1) ヘリウム中の不純物が試験片以外の物と反応しないように高温部は石英製である。
- (2) 同一条件で4個の試験片の試験ができる。
- (3) 電気炉を一定温度に保ったまま上下することによって温度制御精度の安定した熱サイクル酸化試験ができる。
- (4) 酸化膜がはく離しても回収できる。

はく離酸化膜が回収できるということは次の2点の利点を有する。

- (i) はく離酸化物を回収することによって反応による真の変化量が求められる。
- (ii) はく離酸化物を回収し原子炉照射することによって一次冷却系の放射能の生成について論じられる。

この装置にヘリウムを供給する材料試験用ループ（ヘリウム純度管理装置）は基本的に精製系において99.9999%以上の高純度ヘリウムを作り、それに $H_2$ ,  $H_2O$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$ を定量的に添加する。これにより任意の濃度の不純物を含む原子炉冷却材近似ヘリウムガスを用意し、腐食試験装置などに連続的に供給して試験装置通過後には回収して再び精製と添加を繰り返すクローズドシステムのヘリウム供給系を構成することができる。ヘリウム純度管理装置の出口圧力、最大供給量は各々 $0.5 \text{ kg/cm}^2\text{G}$ ,  $50 \text{ l/min}$ である。

## 謝 辞

熱サイクル酸化試験装置の石英反応容器の製作を担当された原研分析センター、木村喜久雄氏と小原和弘氏、ならびに装置の枠組みの製作に御協力いただいた工作課、浜野昇氏と武山友憲氏に感射の意を表す。

また放射化分析のための照射を担当していただいた研究炉利用課の関係各位に感射の意を表す。

最後にヘリウム純度管理装置は原研内の検討グループに日本酸素(株)芦崎氏他の協力によりその基本構想が作られ、若干の試作研究を経て、同社に発注、製作されたものであることを付記する。

食を検討する場合、酸化膜を回収できることが材料の正確な評価を行う上で不可欠な条件であることがわかる。

## 4. ま と め

高温ガス炉冷却材近似ヘリウムのような微量の不純物を含む低酸素ポテンシャル環境中で試験を行うのに適した腐食試験装置の開発について述べるとともに試験装置に不純物含有量を制御したヘリウムを供給するためのループ（ヘリウム純度管理装置）について説明した。

本報で示した腐食試験装置の特徴は以下の通りである。

- (1) ヘリウム中の不純物が試験片以外の物と反応しないように高温部は石英製である。
- (2) 同一条件で4個の試験片の試験ができる。
- (3) 電気炉を一定温度に保ったまま上下することによって温度制御精度の安定した熱サイクル酸化試験ができる。
- (4) 酸化膜がはく離しても回収できる。

はく離酸化膜が回収できるということは次の2点の利点を有する。

- (i) はく離酸化物を回収することによって反応による真の変化量が求められる。
- (ii) はく離酸化物を回収し原子炉照射することによって一次冷却系の放射能の生成について論じられる。

この装置にヘリウムを供給する材料試験用ループ（ヘリウム純度管理装置）は基本的に精製系において99.9999%以上の高純度ヘリウムを作り、それに $H_2$ 、 $H_2O$ 、 $CO$ 、 $CO_2$ 、 $CH_4$ を定量的に添加する。これにより任意の濃度の不純物を含む原子炉冷却材近似ヘリウムガスを用意し、腐食試験装置などに連続的に供給して試験装置通過後には回収して再び精製と添加を繰り返すクローズドシステムのヘリウム供給系を構成することができる。ヘリウム純度管理装置の出口圧力、最大供給量は各々 $0.5 \text{ kg/cm}^2\text{G}$ 、 $50 \text{ l/min}$ である。

## 謝 辞

熱サイクル酸化試験装置の石英反応容器の製作を担当された原研分析センター、木村喜久雄氏と小原和弘氏、ならびに装置の枠組みの製作に御協力いただいた工作課、浜野昇氏と武山友憲氏に感射の意を表す。

また放射化分析のための照射を担当していただいた研究炉利用課の関係各位に感射の意を表す。

最後にヘリウム純度管理装置は原研内の検討グループに日本酸素(株)芦崎氏他の協力によりその基本構想が作られ、若干の試作研究を経て、同社に発注、製作されたものであることを付記する。



食を検討する場合、酸化膜を回収できることが材料の正確な評価を行う上で不可欠な条件であることがわかる。

## 4. ま と め

高温ガス炉冷却材近似ヘリウムのような微量の不純物を含む低酸素ポテンシャル環境中で試験を行うのに適した腐食試験装置の開発について述べるとともに試験装置に不純物含有量を制御したヘリウムを供給するためのループ（ヘリウム純度管理装置）について説明した。

本報で示した腐食試験装置の特徴は以下の通りである。

- (1) ヘリウム中の不純物が試験片以外の物と反応しないように高温部は石英製である。
- (2) 同一条件で4個の試験片の試験ができる。
- (3) 電気炉を一定温度に保ったまま上下することによって温度制御精度の安定した熱サイクル酸化試験ができる。
- (4) 酸化膜がはく離しても回収できる。

はく離酸化膜が回収できるということは次の2点の利点を有する。

- (i) はく離酸化物を回収することによって反応による真の変化量が求められる。
- (ii) はく離酸化物を回収し原子炉照射することによって一次冷却系の放射能の生成について論じられる。

この装置にヘリウムを供給する材料試験用ループ（ヘリウム純度管理装置）は基本的に精製系において99.9999%以上の高純度ヘリウムを作り、それに $H_2$ ,  $H_2O$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$ を定量的に添加する。これにより任意の濃度の不純物を含む原子炉冷却材近似ヘリウムガスを用意し、腐食試験装置などに連続的に供給して試験装置通過後には回収して再び精製と添加を繰り返すクローズドシステムのヘリウム供給系を構成することができる。ヘリウム純度管理装置の出口圧力、最大供給量は各々 $0.5 \text{ kg/cm}^2\text{G}$ ,  $50 \text{ l/min}$ である。

## 謝 辞

熱サイクル酸化試験装置の石英反応容器の製作を担当された原研分析センター、木村喜久雄氏と小原和弘氏、ならびに装置の枠組みの製作に御協力いただいた工作課、浜野昇氏と武山友憲氏に感謝の意を表す。

また放射化分析のための照射を担当していただいた研究炉利用課の関係各位に感謝の意を表す。

最後にヘリウム純度管理装置は原研内の検討グループに日本酸素(株)芦崎氏他の協力によりその基本構想が作られ、若干の試作研究を経て、同社に発注、製作されたものであることを付記する。

## 参 考 文 献

- (1) 近藤：日本原子力学会誌, 15 (1973) p13
- (2) R.A.U. Huddle : BNES Conf. Session VII, 40 (1974)
- (3) 新藤, 近藤：鉄と鋼, 62 (1976) p1540
- (4) 小川, 近藤：JAERI-M-8801 (1980)
- (5) 辻, 近藤：JAERI-M-82-082 (1982)
- (6) KENIC Co. 製：大實産業株式会社カタログ
- (7) 磯部, 近藤：学振 123 委員会研究報告, 20 (1979) p 93
- (8) 新藤, 近藤：鉄と鋼, 68 (1982) p1628
- (9) 例えば  
D.L. Deadmore and C.E. Lowell : Oxid. Metals, 11 (1977) p91
- (10) 新藤, 鈴木, 近藤：学振 123 委員会研究報告, 17 (1976) p 383

Table 1 Levels of impurities of JAERI type B helium (µatm).

Impurity	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>
Nominal	200	1	100	2	5
Analysis	190-210	0.8-1.2	90-110	2-3	5-6

Table 2 Chemical compositions of Hastelloy XR and Hastelloy X (wt%).

Standard Specification	HASTELLOY XR		HASTELLOY X		HASTELLOY XR		HASTELLOY X		C	Mn	Si	P	S	Cr	Co	Mo	W	Fe	B	Ni	Al	Ti
	Max.	Min.	Max.	Min.	Max.	Min.	Max.	Min.														
Main Specimen Materials									0.15	1.0	0.5	0.040	0.030	23.00	0.5	10.00	1.00	20.00	0.01	Bal.	0.10	0.03
									0.05	0.6	0.3	LAP	LAP	20.50	LAP	8.00	0.20	17.00	LAP	Bal.	LAP	LAP
									0.15	1.0	1.0	0.040	0.030	23.00	2.5	10.00	1.00	20.00	0.01	Bal.	-	-
									0.05	-	-	-	-	20.50	0.5	8.00	0.20	17.00	-	Bal.	-	-
								0.07	0.88	0.27	0.005	0.005	21.90	0.04	9.13	0.47	18.23	2.8*	Bal.	0.03	0.02	
								0.11	0.45	0.47	0.021	0.003	20.59	2.30	8.35	0.76	17.97	10*	Bal.	0.11	0.08	

key : LAP:Lowest as possible, -:No designation, \*: B...ppm

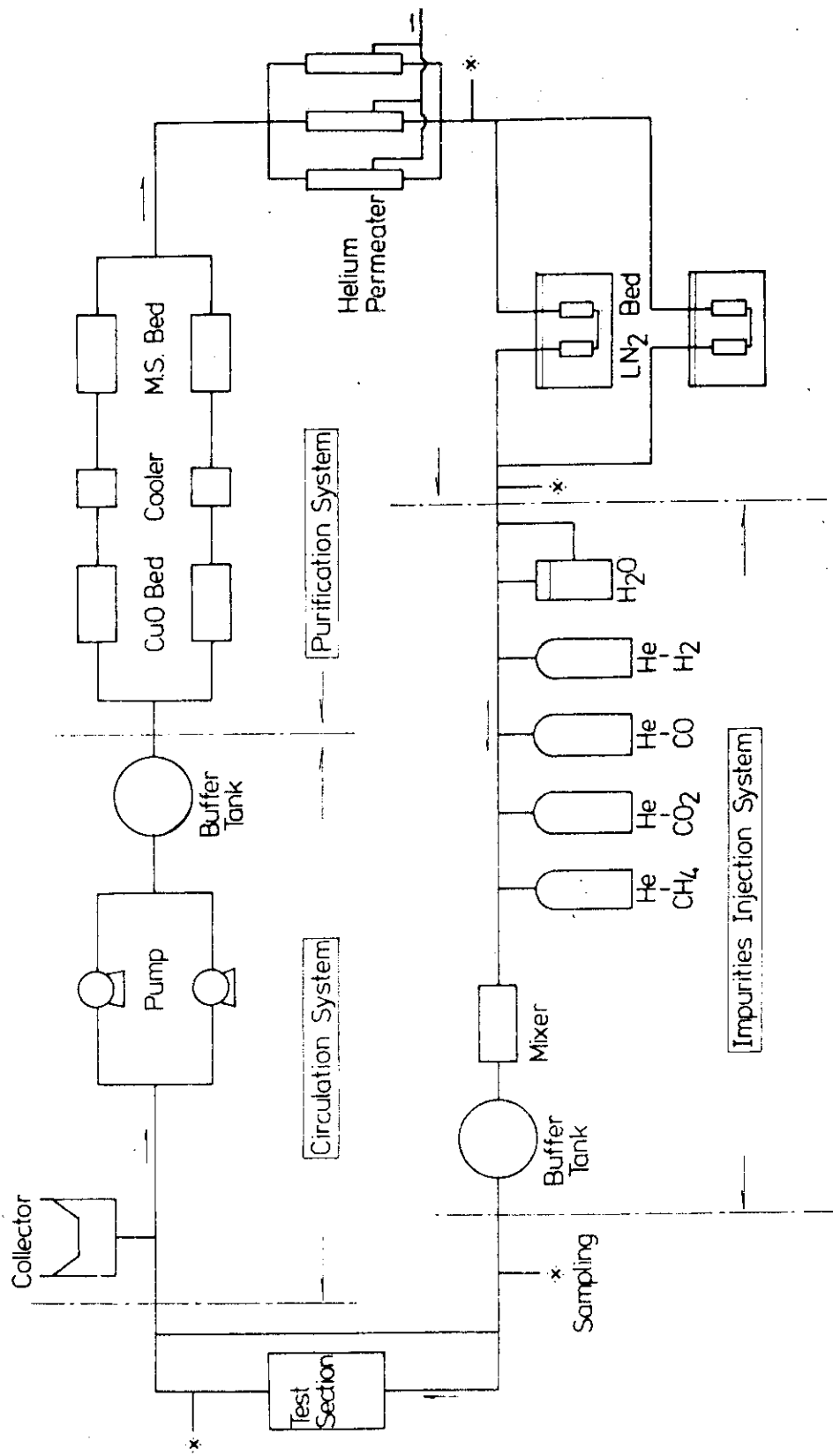


Fig.1 Flow-sheet of helium purification and circulation loop.

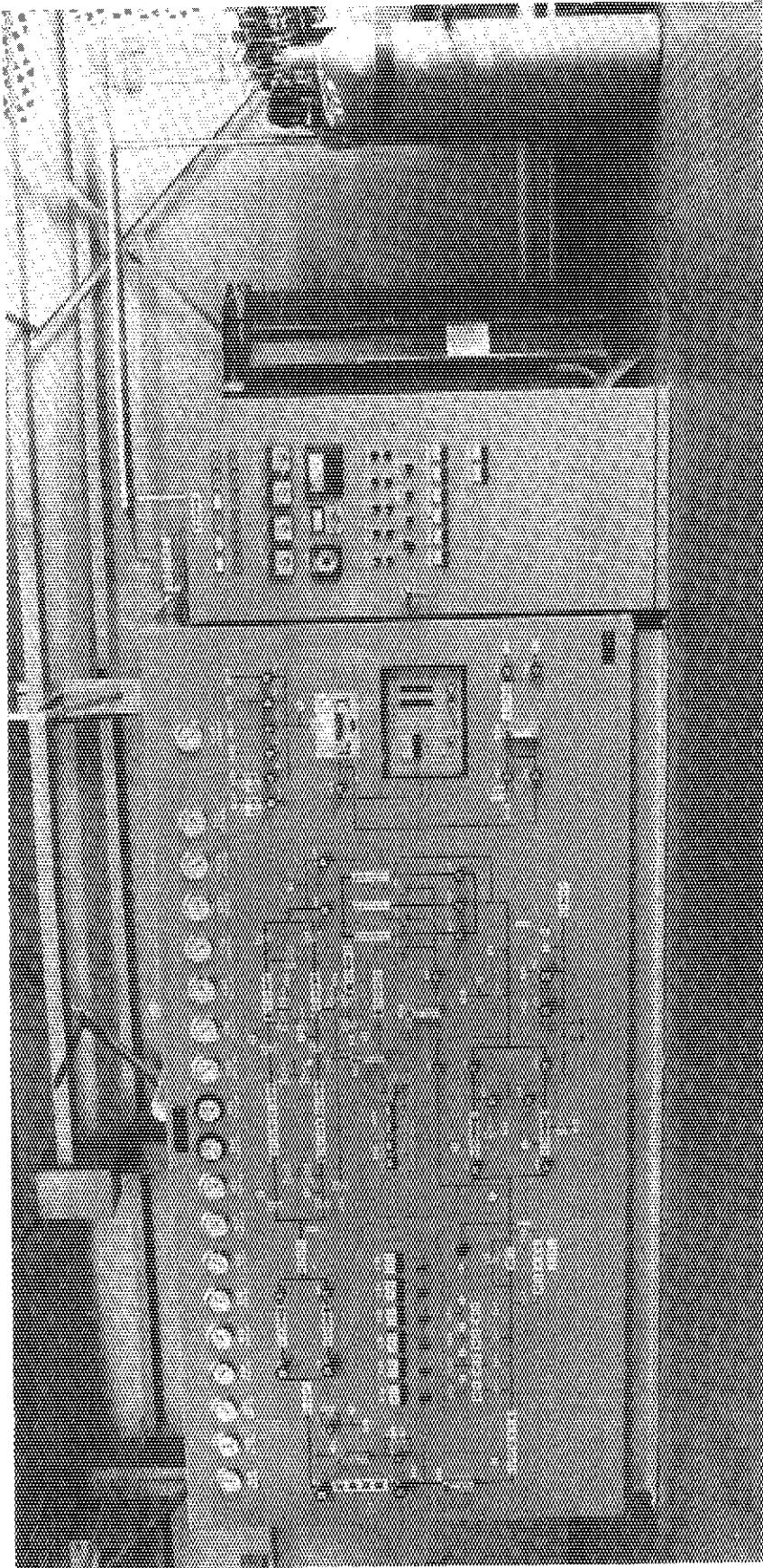


Fig.2 General view of helium purification and circulation loop.

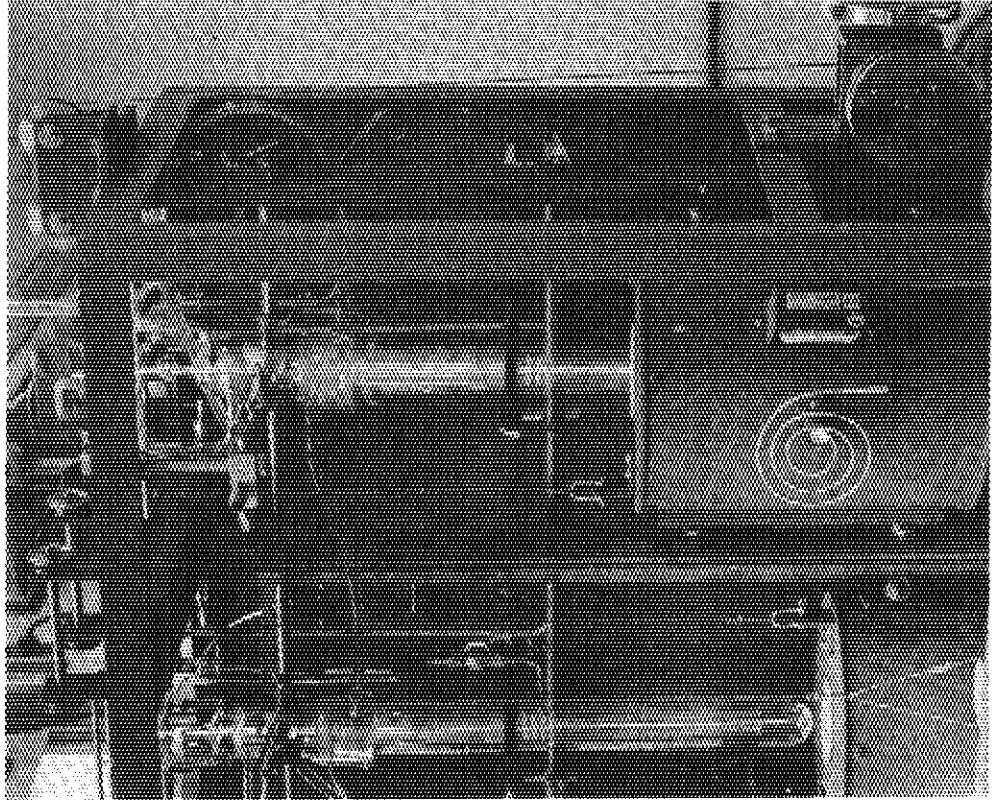
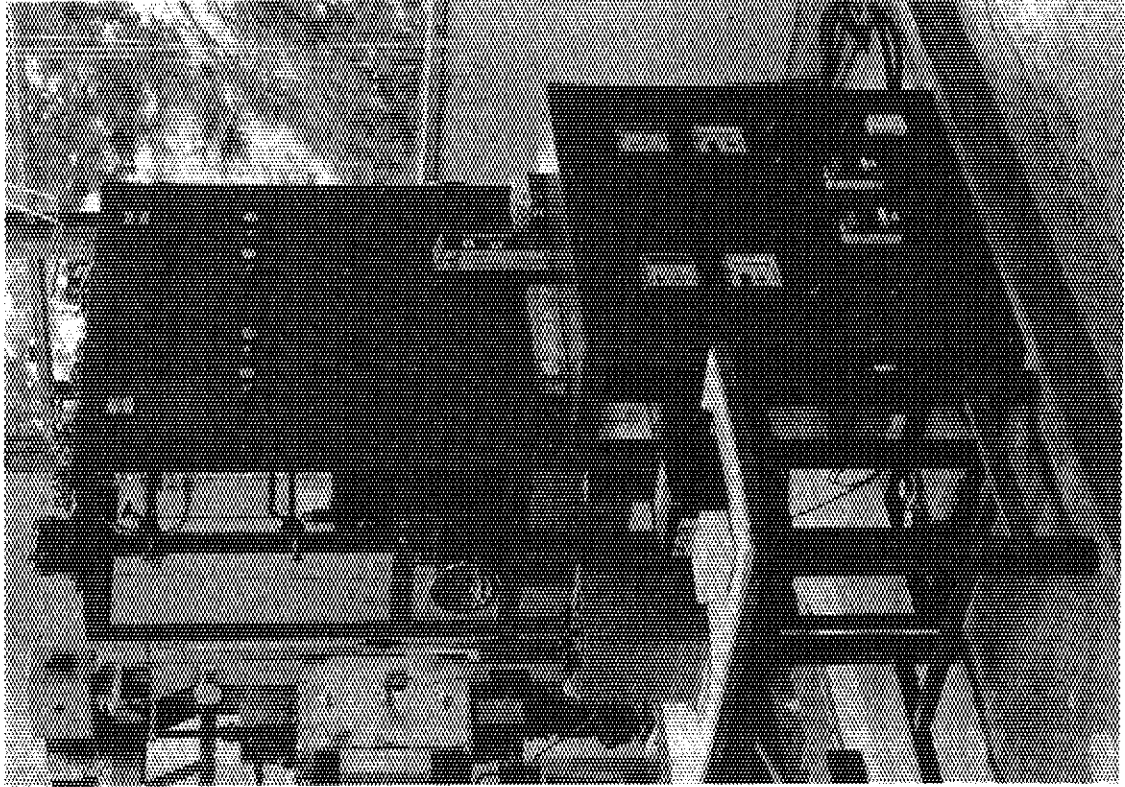
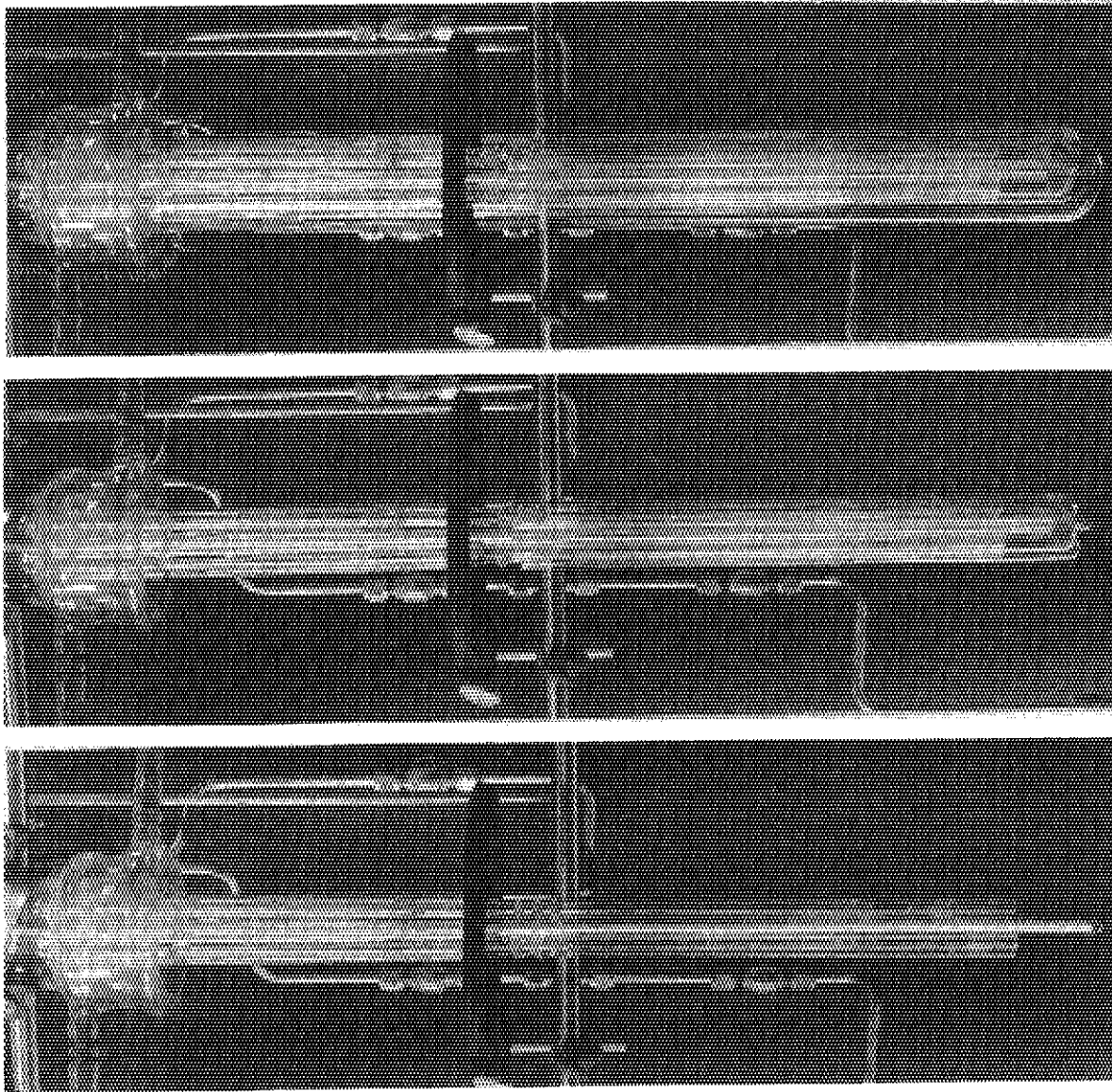


Fig.3 General views of cyclic oxidation test apparatus.



(a) (b) (c)

Fig.5 General views of test section, (a) before setting up specimens, (b) specimens set in the inner quartz tubes, (c) entire set of container are covered by quartz retort.

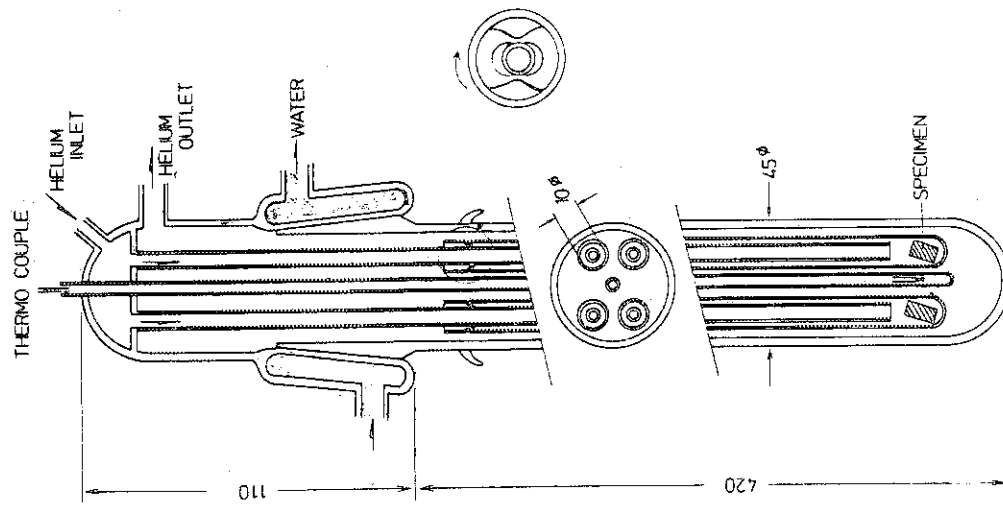


Fig.4 Schematic view of test section.

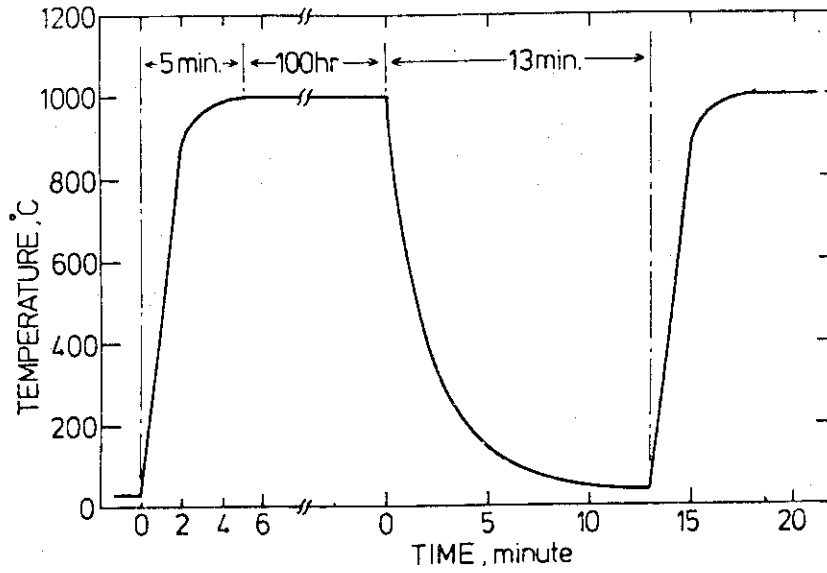


Fig.6 Typical temperature profile for a single cycle.

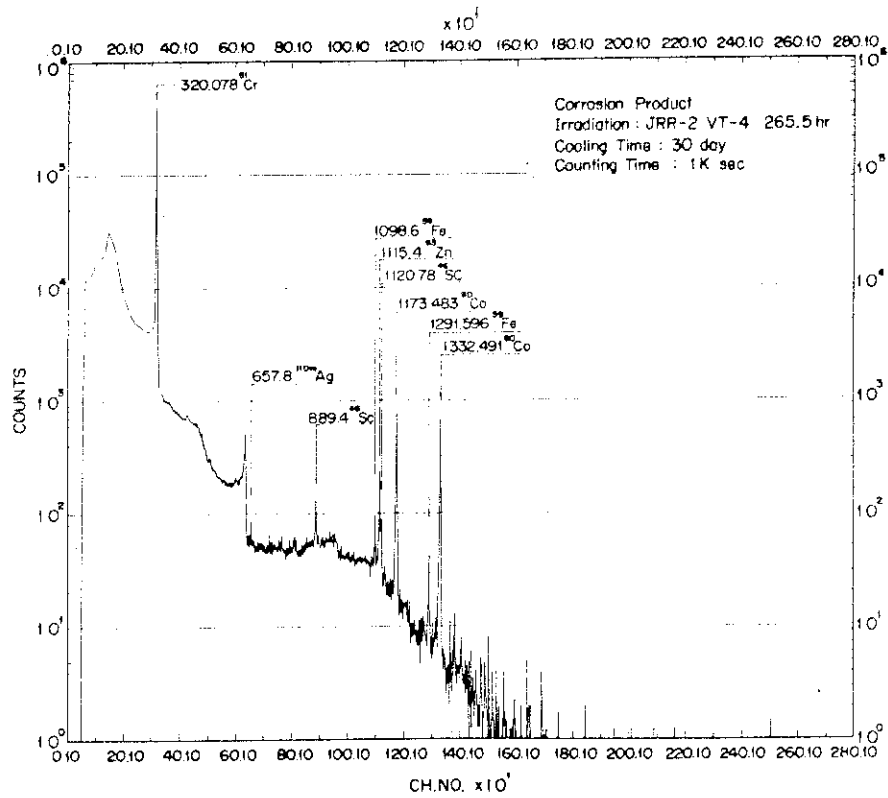


Fig.7 An example of  $\gamma$ -ray spectrometry of corrosion product spalled from Hastelloy X during thermal cycling.



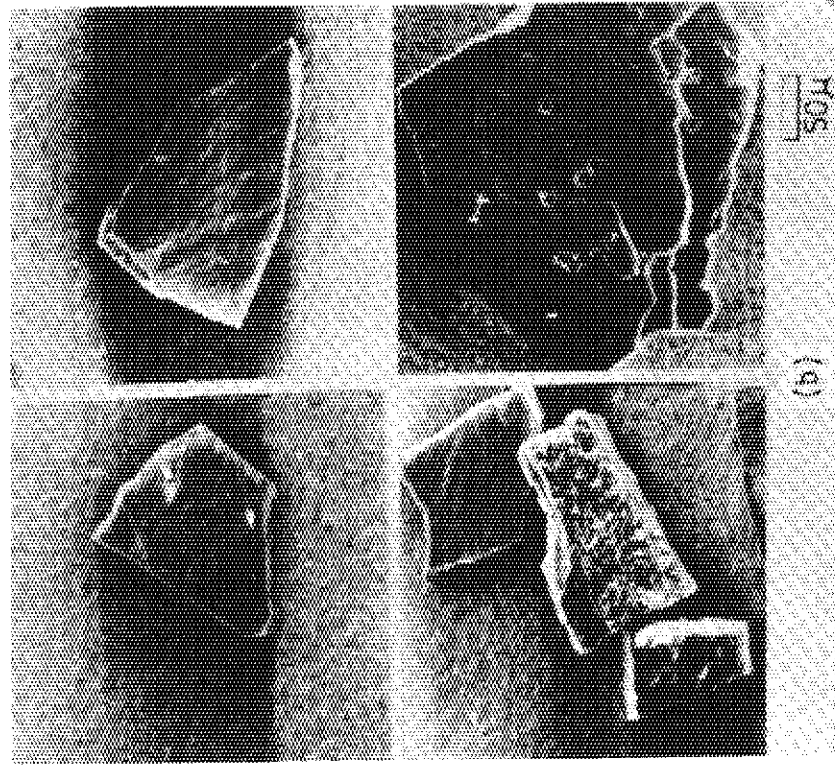
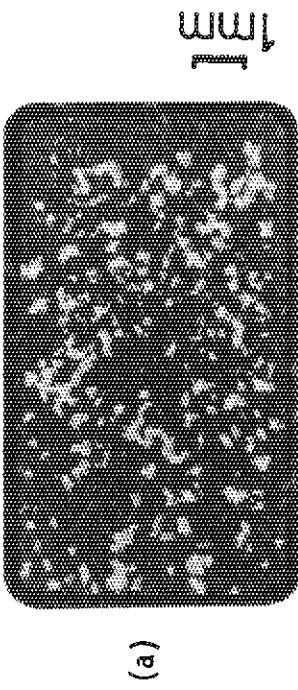


Fig.9 Specimen surface (a) and corrosion products (b) spalled from specimen during thermal cycling.

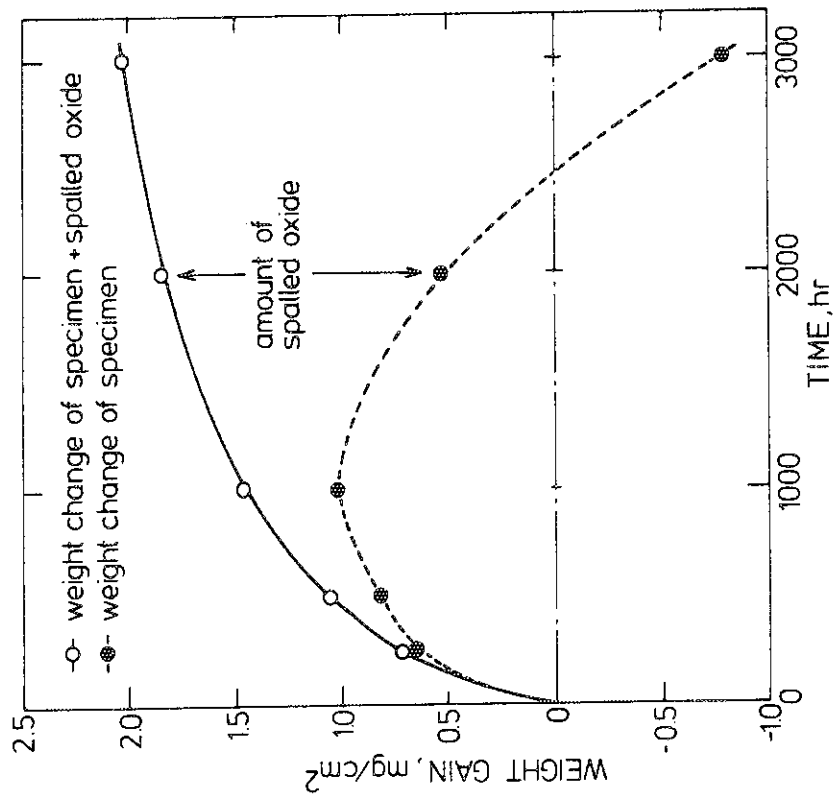


Fig.8 Weight change curves of Hastelloy X at 1000°C under thermal cycling.