

高純度鉄基合金開発に関する研究
— 高純度試料作製・極微量分析・特性試験 —
[先行基礎工学分野に関する報告書]
(研究報告)

2000年5月

核燃料サイクル開発機構
大洗工学センター

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村大字村松4-49

核燃料サイクル開発機構

技術展開部 技術協力課

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to :

Technical Cooperation Section,

Technology Management Division,

Japan Nuclear Cycle Development Institute

4-49, Muramatsu, Tokai-Mura, Naka-Gun, Ibaraki, 319-1184,

Japan

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)

2000

高純度鉄基合金開発に関する研究
—高純度試料作製・極微量分析・特性試験—
[先行基礎工学分野に関する報告書]
(研究報告)

安彦兼次*、高木清一*

加藤章一**、永江勇二**、青砥紀身**、斉藤淳一**

要旨

本研究では、現状技術で製作可能な高純度鉄および高純度鉄基合金の材料諸特性を把握し、先進的高速炉の構造材料および機能性材料への適用見通しを得ることを目的とする。そこで、まず10kg程度の高純度鉄及び高純度鉄基合金を超高真空対応のコールドクルーシブル溶解炉を用いて溶製した。次に高速炉の特徴である高温ナトリウム環境と高純度鉄および高純度鉄基合金との共存性、常温および高温における引張特性について検討した。また、高純度鉄基合金の高速炉構造材料に特化された性質の一つである高温クリープ特性を調べるために550℃におけるクリープ試験を行い、その特性を評価した。さらに、高純度鉄の基本的材料特性である熱膨張係数や比熱、電気比抵抗などを測定し、機械的特性等含めて高速炉構造材料への見通しを評価した。

特性試験および評価より以下の結果が得られた。

- (1) 超高真空対応のコールドクルーシブル溶解炉を用いて10kg程度の高純度鉄および高純度50%Cr-Fe合金を溶製することができた。
- (2) 常温および高温における変形挙動を理解するために高純度50%Cr-Fe合金の引張試験を行った。その結果、高純度50%Cr-Fe合金は高温においても高強度でかつ延性を有していることがわかった。
- (3) 高純度50%Cr-Fe合金の物理的特性（熱膨張係数や比熱等）を測定した。高純度50%Cr-Fe合金の熱膨張係数はSUS304よりも小さく、高速炉構造材料として有望であることがわかった。
- (4) ナトリウム腐食試験の結果、普通純度鉄は重量減少を示したが、高純度鉄は重量増加を示した。また、普通純度鉄は粒界近傍に著しい腐食が生じていたが、高純度鉄は粒界にも腐食は生じていなかった。
- (5) 高純度50%Cr-Fe合金の550℃でのクリープ試験を実施した。その結果、短時間側で高純度50%Cr-Fe合金のクリープ破断強さは改良9Cr-1Mo鋼よりも高強度であるが、長時間側では同程度の強度であった。一方、クリープ破断伸びおよび絞りは改良9Cr-1Mo鋼より若干低下した。

*客員研究員（東北大学、金属材料研究所）

**大洗工学センター、要素技術開発部、機器・構造安全工学グループ

Research on development of high-purity iron-based alloys
- manufacture, analysis of small amount of element and property tests-

Kenji Abiko* and Seiichi Takaki*
Shoichi Kato**, Yuji Nagae**, Kazumi Aoto** and Jun-ichi Saito**

Abstract

The purpose of this study is to understand the material properties of manufacturable high-purity iron and high-purity iron-based alloy in present technology and to get an applicable prospect for the structural and functional material of the frontier fast reactor. Then the about 10kg high-purity iron and iron-based alloy were melted using a cold-crucible induction melting furnace under the ultra-high vacuum. Subsequent to that, the compatibility between the melted material and the high-temperature sodium environment which is a special feature of the fast reactor and tensile property at room and elevated temperatures were investigated using the melted materials. Also, the creep test using the high-purity 50%Cr-Fe alloy at 550°C in air in order to understand the high temperature creep property. In addition, the material properties such as thermal expansion coefficient, specific heat and electrical resistance were measured and to evaluate the outlook for the structural material for the fast reactor. The following results were obtained based on the property test and evaluation.

- (1) It was possible to melt the about 10kg high-purity ingot and high-purity 50%Cr-Fe alloy ingot using a cold-crucible induction melting furnace under the ultra-high vacuum.
- (2) The tensile tests of the high-purity 50%Cr-Fe alloy were performed at room and elevated temperatures in order to understand the deformation behavior. From the experimental results, it was clear that the high-purity 50%Cr-Fe alloy possesses high strength and good ductility at elevated temperatures.
- (3) The physical properties (the thermal expansion coefficient and specific heat etc.) were measured using the high-purity 50%Cr-Fe alloy. It was clear that the thermal expansion coefficient of high-purity 50%Cr-Fe alloy was smaller than that of SUS304.
- (4) From the corrosion test in liquid sodium, the ordinary-purity iron showed the weight loss after corrosion test. However the high-purity iron showed the weight gain. And the grain boundaries of the ordinary-purity iron were attacked remarkably, but the grain boundary corrosion did not occur in high-purity iron.
- (5) The creep tests were performed using the high-purity 50%Cr-Fe alloy at 550°C in air. From the experimental results, the creep strength of the high-purity 50%Cr-Fe alloy was higher than that of Mod. 9Cr-1Mo steel in short time range, but that of the high-purity 50%Cr-Fe alloy resemble to that of Mod.9Cr-1Mo steel in long time range. In the other hand, the creep fracture elongation and reduction area of the high-purity 50%Cr-Fe alloy decreased slightly compared to those of Mod. 9Cr-1Mo steel.

*Visiting Researcher (Institute for Materials Research, Tohoku University)

**Structure Safety Engineering Group, Oarai Engineering Center

目 次

1. はじめに.....	1
2. 10kg高純度鉄基合金インゴット作製技術の開発.....	1
2.1. 超高真空コールドクルーシブル溶解炉の作製.....	2
2.2. コールドクルーシブル溶解による10kg超高純度鉄インゴットの作製.....	2
2.3. コールドクルーシブル溶解炉による高純度50%Cr-鉄合金の作製.....	2
3. 高純度50%Cr-鉄合金の基本材料特性.....	3
3.1. 高純度50%Cr-鉄合金の機械的性質.....	3
3.2. 高純度50%Cr-鉄合金の物理的性質.....	4
3.3. 高純度50%Cr-鉄合金の耐食性.....	4
3.4. 鉄の高温ナトリウム中における腐食挙動.....	5
4. FBRプラント使用温度域(550℃)における高温特性.....	5
4.1. 50%Cr-Fe合金の大気中クリープ試験.....	5
4.1.1. 試験方法.....	5
4.1.2. 試験結果および考察.....	6
4.1.3. 小括.....	7
5. まとめと今後の課題.....	7
5.1. まとめ.....	7
5.2. 今後の課題.....	8
参考文献.....	9

図表一覧

- 図2-1 超高真空対応のコールドクルーシブル溶解装置
- 図2-2 超高真空対応のコールドクルーシブル溶解装置の概略図
- 図2-3 コールドクルーシブル炉チャンバーの大気圧からの排気曲線
MBP：メカニカルブースターポンプ、DP：拡散ポンプ
- 図2-4 363Kで43.2ksベーキングした後の真空度の変化
- 図2-5 10Kg超高純度鉄インゴット
- 図2-6 高純度50%Cr-鉄合金インゴット
- 図2-7 1573Kで加工した50%Cr-鉄合金のシームレスパイプ
- 図3-1 歪み速度 4.15×10^{-4} での応力-歪み曲線
- 図3-2 293Kでの引張試験後の破断部断面のマイクロ組織
- 図3-3 降伏応力と引張強度(a) 伸びと断面収縮率(b)の温度依存性
- 図3-4 773Kでの応力-歪み曲線におよぼす歪み速度の影響
- 図3-5 773Kでの引張試験後の破断部断面のマイクロ組織
- 図3-6 $1273\text{K} \leq T \leq 1523\text{K}$ における高純度50%Cr-鉄合金、SUS304、SUS430の(a)引張強度および(b)断面収縮率(絞り)の比較
- 図3-7 熱膨張の温度依存性
- 図3-8 比熱の温度依存性
- 図3-9 電気比抵抗の温度依存性
- 図3-10 293Kでの磁化曲線
- 図3-11 野外暴露試験における腐食ピットの数
- 図3-12 873Kナトリウム中浸漬試験後の試料の質量変化
- 図4-1 クリープ試験片寸法図
- 図4-2 大気中クリープ試験装置の構成図
- 図4-3 高純度50%Cr-Fe合金のクリープ破断強さ
- 図4-4 Cr-Fe系鋼のクリープ破断強さ
- 図4-5 高純度50%Cr-Fe合金のクリープ破断伸び
- 図4-6 Cr-Fe系鋼のクリープ破断伸び
- 図4-7 高純度50%Cr-Fe合金の絞り
- 図4-8 Cr-Fe系鋼の絞り
- 図4-9 高純度50%Cr-Fe合金のクリープひずみ曲線
- 図4-10 高純度50%Cr-Fe合金のクリープひずみ曲線
- 図4-11 高純度50%Cr-Fe合金の定常クリープ速度
- 図4-12 Cr-Fe系鋼の定常クリープ速度

- 表2-1 種々の鉄試料の化学分析結果
- 表2-2 高純度50%Cr-鉄合金の化学分析値
- 表2-3 クリープ試験用高純度50Cr-鉄合金インゴットの化学分析結果
- 表3-1 高純度50%Cr-鉄合金とSUS304の物理的性質の比較
- 表3-2 高純度50%Cr-鉄合金の物理的性質の温度依存性
- 表3-3 ナトリウム中浸漬試験に供した試料の化学組成
- 表4-1 クリープ試験装置の主要仕様
- 表4-2 高純度50%Cr-Fe合金の大気中クリープ試験結果

1. はじめに

先行する各種パワープラントよりも経済的に優位に立ち、高い安全性を有することが高速炉の実用化に向けて求められている。そのためにも高速炉に特化された性質（高温強度および延性の向上、低熱膨張率等）を有する構造材料の耐経年劣化性、耐食性が大幅に改善し、耐用年数に比してコストを軽減できれば効果は多大である。さらに、安全設備の適切化等の波及効果も十分に考えられる。このことから、高速炉構造材料の性能／コスト比の向上は高速炉の実用化に向けて重要な課題の一つといえる。これまで高速炉構造材料の開発は鉄を基とするステンレス鋼を中心に行われており、今後も生産性や経済性を考慮すると鉄を基とする合金が最も有望な候補金属であることは確かである。

鉄基合金は原子力産業のならず、古くから各種産業を支える基盤材料として、多種、多様、大量に利用されてきた。そのため、純鉄に合金元素を添加することにより、要求特性を向上させる等の多くの特性改善の研究および技術開発が成されてきた。同時にこれまで、鉄中の微量な不純物元素が各種特性に影響していることも明らかにされてきた。しかしながら、高純度の鉄ではなく多種の不純物元素が混在しているため、どの不純物元素がどの程度、各特性に影響しているかは不明確な部分があった。

一方、近年の技術革新により鉄そのものの純度が向上し、鉄基合金の特性が向上していることも確かである。特に安彦、高木らの研究により、徹底的に金属を高純度化することにより、従来とは全く異なった特性を有し、高温における強度の増加、靱性の改善が成されることがわかってきた。このような新たな知見は実用／応用分野において、大きな技術進歩／革新を生む可能性がある。この高純度材料の性能を十分に活かせる適用分野として、高速炉機器の構造材料を考えた場合、開発された材料が高速炉の使用条件、使用環境にも耐えうるものであるかどうかを判断することは重要な課題である。

本研究では、現状技術で製作可能な高純度鉄および高純度鉄基合金の材料諸特性を把握し、先進的高速炉の構造材料（高強度指向または低熱応力材料）および機能性材料（耐サーマルストライピング材料等）への適用見通しを得ることを目的とする。そこで、まず10kg程度の高純度鉄および鉄基合金を超高真空対応のコールドクルーシブル溶解炉で溶製し、次に高速炉の特徴である高温ナトリウム環境と構造材料との共存性について検討を進めるため、高純度鉄基合金について先進的高速炉の構造材料および機能性材料として要望に合致する合金の成分系を選択し、高速炉適用性可否の判断指標となるナトリウム環境の影響について検討する。また、高純度鉄基合金の高速炉構造材料に特化された性質の一つである高温クリープ特性を調べるために550℃におけるクリープ試験を行い、その特性を評価する。さらに、高純度鉄の基本的材料特性である熱膨張係数や比熱、電気比抵抗などを測定し、機械的特性等含めて高速炉構造材料への見通しを評価する。

2. 10kg高純度鉄基合金インゴット作製技術の開発

ある金属・合金の固有の性質を調べるためには、その時代で得られる限り良い純

度で、十分に測定できるだけの量の試験片を作製して測定したいものである。しかし、最近までは、純度を良くすると量が少なく、量が多いと純度が良くないという状態であったと言える。

筆者らは、前述の課題に対して超高純度な試料を、研究室レベルの規模とはいえ10kg程度の量作製できないかと技術を磨き努力を重ねてきた。安彦はコールドクルーシブル溶解炉（CC炉）に注目し、これを超高真空対応のものに変え、構造もいろいろ改造することで目標が達成できるのではないかと考えた。その結果、 10^7 Paの超高真空対応で、10kgのインゴットが溶製できるコールドクルーシブル溶解炉の作製に成功した。

この新コールドクルーシブル溶解炉を用いて、まず10kg超高純度鉄インゴットの作製に成功した。次に、原料Crの純度があまり良くなく、融点および蒸気圧も高いために、高純度のインゴット作製が難しかった高Cr-鉄合金の作製にとりかかった。すなわち、まず、50mass%Cr-鉄合金の作製を目標とし、これに成功した。

本章では、以上のことにつきそれぞれ簡単に記述し、3章での高純度50Cr-鉄合金の基本材料特性測定試験片の作製方法の説明ともしたい。

2.1. 超高真空コールドクルーシブル溶解炉の作製⁽¹⁾

作製した超高真空コールドクルーシブル溶解炉の外観、概略図を図2-1、図2-2に示す。鉄10kgを溶解する水冷銅ルツボが装着される主チャンバーはフランジ径1.4m、容積 2.3m^3 のベークブル仕様であり、大気圧から5分間で 2×10^{-4} Paに（図2-3）、30時間で 6.7×10^{-8} Paに（図2-4）到達可能である。高周波電源はmax. 240kW、10kHzである。

2.2. コールドクルーシブル溶解による10kg超高純度鉄インゴットの作製⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾⁽⁴⁾

図2-5は、上記CC炉を用いて純度99.996%以上の高純度電解鉄（表2-1）を 8×10^8 Pa（鉄熔融時）の超高真空中で溶製した鉄インゴットである。もちろん10kgという多量の鉄を超高真空中で溶かした例は全くない。その純度は、33不純物元素の微量定量分析をして、定量下限値以下であるとの表示がある元素も下限値一杯入っていると仮定してすべて加算しても99.9988%以上の純度であり（表2-1、IFe-3）、検出された不純物元素の値だけを100%から差引くと99.999%以上の純度である。また、C+N+O+Sの合計は3.4 mass ppm以下であり、C,Nは、それぞれのガス不純物の定量下限値に近い。このように、これ以上鉄の超高純度化を進めるためには、各不純物の微量定量分析方法の開発・進展が必要不可欠なところまで鉄の純度はよくなってきた。

2.3. コールドクルーシブル溶解炉による高純度50%Cr-鉄合金の作製⁽⁵⁾⁽⁶⁾

クロムの高純度化は極めて困難で、最高純度でも99.99%より低いのが現状である。したがって、純度の低いクロムと、純度の低い鉄を用いて、汚染のあるセラミックルツボを用いて、清浄度が低い雰囲気中で溶解しては、高純度Cr-鉄合金が作れるわけがない。

クロムの純度が低いこともあって蒸気圧が高いので、超高真空中での溶解はまだ不可能であるので、筆者らは、超高真空対応のCC炉を用いて、高純度アルゴン中で溶解することにより、高純度50%Cr-鉄合金を作製した。この方法は、従来のセラミックルツボを用いた溶解方法に比べて、

- (1) 水冷銅ルツボを使用しているため、ルツボからの汚染が少なく、熔融時の電磁攪拌が強くなる
 - (2) チャンバーを 10^{-7} Paの超高真空にした後、高純度アルゴンガスを導入するので、溶解加熱時にルツボやチャンバー壁から出てくる吸着ガスが少ない
- のような利点がある。

出発素材は99.995%の高純度電解鉄と99.98%のクロムである。コールドクルーシブル溶解は、 1.3×10^4 Paのアルゴンガス中で行った。溶製したインゴットを図2-6に示す。3章での基本材料特性測定のために溶解されたインゴットの分析値は表2-2に示してある⁽⁵⁾。また、4章でのクリープ試験片作製のためのインゴットの分析値は表2-3に示す⁽⁶⁾。21元素定量分析して、99.98%以上の純度である。このインゴットのC+N+O+Sの合計は103 ppmである。これらのインゴットはアルゴン雰囲気中で1373Kで加熱後鍛造され、溝ロール圧延により7mm径の棒状にされ、引張試験片などに仕上げられた。このように、高純度化することにより、50%Cr-鉄合金の熱間の鍛造や圧延、室温圧延が容易となることが分かった。図2-7は1573Kで加工したシームレスパイプである。

なお、CC炉で溶製した50%Cr-鉄合金を、これも新しく設計・製作した超高真空対応の高周波浮遊帯溶融炉を用いて、さらに、水素中で浮遊帯溶融精製することにより、C+N+O+Sの合計が11ppmと、帯精製前の10分の1になっている超高純度50%Cr-鉄合金もすでに作製している⁽⁷⁾。

3. 高純度50%Cr-鉄合金の基本材料特性

§2.3に記したように作製した高純度50%Cr-鉄合金、すなわち、表2-2のCr50-IとCr50-IIを試料として、種々の基本材料特性を調べた。本研究協力課題の目的が高速炉の構造・機能材料の開発への見通しを得ることにあるので、得られた結果のうち、主に $T \leq 923$ K (650°C) に絞って記することにする。

なお、高純度化することにより、硬くて脆い σ 相の析出が抑制されることを既に確認しており⁽⁸⁾、これにより§2.3に記したように鍛造・加工が可能になり、Cr50mass%以上の高Cr-鉄合金の種々の固有の性質を調べるのが可能になったことは特筆されるべきことである。

3.1. 高純度50%Cr-鉄合金の機械的性質⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾

機械的性質については、表2-2のCr50-Iを試料として、 $293\text{K} \leq T \leq 1073\text{K}$ の温度範囲での引張特性を調べた。

図3-1に歪み速度 4.15×10^{-4} での応力-歪み曲線を示す。293Kでは、降伏応力は550MPa、引張強さは680MPaであり、図3-2に見られるように延性的破断で、くびれ

部には変形結晶粒と双晶が多く見られる。図 3-1 から得られる降伏応力、引張強さ、伸び、断面収縮率の温度依存性を図 3-3a,-3b に示す。降伏応力と引張強さは、 $293\text{K} \leq T \leq 673\text{K}$ で温度上昇とともに徐々に下がるが、 723K を超えると急上昇し、 823K 以上で急激に低下する。伸びは、 823K 以上になると急激に増加し 1073K では 110% に達するが、 $293\text{K} \leq T \leq 873\text{K}$ では $25 \sim 15\%$ と小さい。

$573\text{K} \leq T \leq 823\text{K}$ での応力-歪み曲線 (図 3-1) にはセレーションが見られる。 573K と 673K では小さいが、 723K 、 773K 、 823K では大きい。引張強さ、セレーションの度合い、加工硬化度は 773K で最大になる。 773K での応力-歪み曲線に及ぼす歪み速度の影響を調べた結果を図 3-4 に示す。 $4.15 \times 10^{-5} \sim 4.15 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ の歪み速度に対して、降伏応力はほとんど変わらないが、伸びは歪み速度の増加とともに減少し、 4.15×10^{-5} で 17% 、 4.15×10^{-4} で 12% 、 4.15×10^{-3} で 10% であった。 773K での破断後のミクロ組織を図 3-5 に示す。多くの双晶が見られる。そこで、変形機構を調べるために、さらに $293\text{K} \leq T \leq 773\text{K}$ で引張試験と TEM 観察を行い⁽¹⁰⁾、この温度領域では、すべり変形と双晶変形により変形が起っていること、4 種類の双晶/マトリックス界面が見られることなどを確かめた。

なお、図 3-6 に、 $1273\text{K} \leq T \leq 1523\text{K}$ における引張強度および断面収縮率 (絞り) について、この高純度 50% Cr-鉄合金を代表的なオーステナイト系ステンレス鋼 SUS304、フェライト系ステンレス鋼 SUS430 と比較して示す。高純度 50% Cr-鉄合金は高温においても強くかつ延性を有していることが分かる。

3.2. 高純度 50% Cr-鉄合金の物理的性質⁽⁸⁾

表 2-2 の Cr50-II を試料として、下記の種々の物理的性質を調べた。

- (1) 熱膨張：図 3-7 に熱膨張の温度依存性の測定結果を SUS304 と比較して示す。熱膨張が SUS304 より小さいことが注目され、 1273K では SUS304 の $\frac{2}{3}$ である。
- (2) 比熱：図 3-8 に $293\text{K} \leq T \leq 573\text{K}$ での比熱を SUS304 と比較して示す。 $293\text{K} \leq T \leq 473\text{K}$ では、両材料ほぼ同じであるが、 $423\text{K} \leq T$ では 50% Cr-鉄合金の方が大きくなる。
- (3) 電気比抵抗：図 3-9 に $293\text{K} \leq T \leq 1273\text{K}$ での電気比抵抗を比較して示す。
- (4) 磁氣的性質：図 3-10 に 293K での磁化曲線を示す。飽和磁束密度 (B_s) は $3.61 \times 10^{-1} \text{ T}$ 、保磁力 (H_c) は $9.75 \times 10^2 \text{ A/m}$ 、最大透磁率 (μ_{max}) は $6.28 \times 10^{-5} \text{ H/m}$ であった。

表 3-1 に、高純度 50% Cr-鉄合金の種々の物理的性質の値を SUS304 と比較して示す。また、その温度依存性を表 3-2 に示す。

以上を要するに、 50% Cr-鉄合金は、SUS304 ステンレス鋼よりも良い高温特性を持っており、たとえば、熱膨張係数が小さく、熱伝導度が良いことは、高温で使用される大型プラント材料として有望であろう。

3.3. 高純度 50% Cr-鉄合金の耐食性⁽¹²⁾

高純度 50% Cr-鉄合金の耐食性を評価する目的で、野外暴露試験、繰返し腐食試験および隙間腐食試験を実施した。試料には、炭素(C)及び窒素(N)を所定量だけ含有させ、耐食性に関する両元素の影響を確認した。添加量は、 $C+N=30 \text{ massppm}$ 、

100massppmおよび500massppmとした。腐食試験条件は、以下の通りである。

(1) 野外暴露試験

埠頭から10m離れた位置に地面から36° 南側に傾けて、試料を設置、3か月および1年放置した。腐食程度は、ピットの深さと直径をレーザー顕微鏡で測定した。

(2) 繰返し腐食試験

試料表面に5mass%NaCl溶液を308Kで1hr噴霧、333Kで1hr乾かした後、313K-95%以上の湿度雰囲気にて1hr放置、を1サイクルとして230サイクル繰返した。

(3) 隙間腐食試験

プラスチックのボルト・ナットで締めた試料を323Kの6mass%FeCl₃-1/2N HCl溶液にて24hr浸漬した。

代表的な結果として、図 3-11 に野外暴露試験結果の一例を示す。図から明らかのように、耐食性は低炭素・窒素(C+N)含有試料程、優れている。この結果は、ガス不純物成分をほとんど含まない高純度鉄合金の非常に優れた耐食性を裏付けるものである。⁽¹²⁾

3.4. 鉄の高温ナトリウム中における腐食挙動

鉄の高温ナトリウム中における腐食挙動に与える試料中の不純物、純度の効果を評価することを目的に、市販されている純鉄および高純度鉄に関するナトリウム浸漬試験を実施した。両試料の化学組成を表 3-3 に示す。表から明らかのように市販純鉄は99.5mass%以上、高純度鉄は約99.99mass%の純度を有している。両試料を4.6ppmの酸素を含む873Kのナトリウム中に4000時間浸漬した。その後、質量を秤量し、光学顕微鏡、磁化顕微鏡、高精度走査型電子顕微鏡等により腐食表面の観察を実施した。図 3-12 に試料の質量変化の秤量結果を示す。この図から明らかのように、市販純鉄(CFe)では減肉が生じ、高純度鉄(HFe)では質量増加が生じた。また、表面観察の結果では、市販純鉄の粒界近傍に著しい腐食が観察されたのに対し、高純度鉄では粒界周辺にも腐食痕跡は認められなかった。市販純鉄の粒界にはナトリウムの浸透が検出されたうえ、不純物であるアルミニウム(Al)や珪素(Si)の濃化が認められたことから、腐食の進行は、ナトリウムと試料中の不純物元素との反応によって粒界の耐食性が低下したことによるものと推定された。⁽¹³⁾

4. FBRプラント使用温度域(550°C)における高温特性

4.1. 50%Cr-Fe合金の大気中クリープ試験

高純度50%Cr-Fe合金のFBRプラント使用温度域(550°C)における高温特性の試験評価として、大気中クリープ試験を行った。試験は4条件で終了したが、現在、1条件(設定応力:15kgf/mm²)は継続中である。ここでは破断したクリープ試験の結果を述べる。

4.1.1. 試験方法

(1) 供試材および試験片形状

供試材には東北大学より提供された高純度50%Cr-Fe合金を用いた。供試材の元素分析結果を表 2-3 に示す。クリープ試験に用いた試験片の形状・寸法を図 4-1 に示す。試験片はJIS Z 2271の「金属材料の引張クリープ試験方法」に準拠し外径6φ、平行部長さ30mmの中実丸棒型とした。

(2) クリープ試験方法

クリープ試験は、大気中雰囲気において実施した。試験温度は550℃である。クリープ試験方法は、JIS Z 2271の「金属材料の引張クリープ試験方法」、JIS Z 2272の「金属材料の引張クリープ破断試験方法」および「FBR金属材料試験実施要領書 (PNC TN241 77-03)」に準拠して行った。

本試験に用いた大気中クリープ試験機の主要仕様および機器構成を表 4-1、図 4-2 にそれぞれ示す。本試験機は、最大荷重容量3000kgの単式テコ荷重型である。試験機の荷重精度は、荷重容量の5~100%の範囲で設定値に対して±0.5%である。また、温度制御精度は±3℃以内である。試験中におけるクリープひずみは、試験片のツバ部にショルダータイプのアームを取り付け、ツバ間の変位を変位計により連続的に測定・記録した。

4.1.2. 試験結果および考察

平成12年4月末日までに得られた高純度50%Cr-Fe合金の大気中クリープ試験結果を表 4-2 に示す。現在までに4点の破断データを得た。前述のように残り1本については継続中である。

(1) クリープ破断強さ

高純度50%Cr-Fe合金の応力-破断時間の関係を図 4-3 に示す。最長約1500時間までの破断データ計4点を得た。低応力側ほど破断時間が長くなる一般的な特性を示した。また、応力147.1MPaの試験については、2790時間を経過し破断には至っていない。高純度50%Cr-Fe合金のクリープ破断強さを改良9Cr-1Mo鋼と比較して図 4-4 に示す。短時間側では高純度50%Cr-Fe合金は改良9Cr-1Mo鋼に対して高強度であるが、約1500時間の破断強度は同程度になる傾向がみられた。この原因の一つとして長時間側ほど高純度50%Cr-Fe合金の粒界が脆化するためと考えられる。

(2) クリープ破断伸び・絞り

高純度50%Cr-Fe合金のクリープ破断伸び-破断時間の関係を図 4-5 に示す。高純度50%Cr-Fe合金のクリープ破断延性は10%~30%であり、長時間側ほど低下する傾向が認められた。図 4-6 に高純度50%Cr-Fe合金と改良9Cr-1Mo鋼のクリープ破断伸びを比較して示す。1000時間以上では高純度50%Cr-Fe合金の方が改良9Cr-1Mo鋼よりも破断延性が低下する傾向が見られ、これはクリープ破断強さと同様に粒界脆化の影響と考えられる。図 4-7 及び図 4-8 に絞りについて同様に示す。絞りは20%~60%程度であり、クリープ破断伸びと同様に、長時間側での低下が確認された。また、改良9Cr-1Mo鋼との差はより顕著になっていた。

(3) クリープ変形挙動

高純度50%Cr-Fe合金のクリープひずみ曲線を図 4-9、図 4-10 に示す。定常クリープ領域が非常に小さく、また加速クリープがクリープ変形の初期から生じていた。図 4-9、図 4-10 のクリープひずみ曲線から求めた高純度50%Cr-Fe合金の定常クリー

プ速度を図 4-11 に、また改良9Cr-1Mo鋼との比較として図 4-12 に示す。高純度50%Cr-Fe合金の定常クリープ速度は改良9Cr-1Mo鋼の定常クリープ速度に比べ3~4分の1程度低い値を示した。

4.1.3. 小括

(1) クリープ破断強さ

短時間側では高純度50%Cr-Fe合金は改良9Cr-1Mo鋼に対して高強度であるが、破断時間が長時間になると同程度の強度になる傾向がみられた。

(2) クリープ破断伸び・絞り

高純度50%Cr-Fe合金のクリープ破断伸びは、改良9Cr-1Mo鋼に対して短時間側では同程度であるが長時間になると低下する傾向が見られた。この長時間側での低下傾向は、絞りにおいても同様であった。

(3) クリープ変形挙動

高純度50%Cr-Fe合金のクリープひずみ曲線から定常クリープ領域が非常に小さく、加速クリープがクリープ変形の初期から生じているのが確認された。高純度50%Cr-Fe合金の定常クリープ速度は改良9Cr-1Mo鋼に比べて低い値を示した。

5. まとめと今後の課題

5.1. まとめ

本研究では、現状技術で製作可能な高純度鉄および高純度鉄基合金の材料諸特性を把握し、先進的高速炉の構造材料および機能性材料への適用見通しを得ることを目的とした。そこで、最初に10kg程度の高純度鉄及び高純度鉄基合金を超高真空対応のコールドクルーシブル溶解炉を用いて溶製した。次に常温および高温における引張特性と高速炉の特徴である高温ナトリウム環境と高純度鉄および高純度鉄基合金との共存性について検討した。また、高純度鉄基合金の高速炉構造材料に特化された性質の一つである高温クリープ特性を調べるために550℃におけるクリープ試験を行い、その特性を評価した。さらに、高純度鉄の基本的材料特性である熱膨張係数や比熱、電気比抵抗などを測定し、機械的特性等含めて高速炉構造材料への見通しを評価した。

特性試験および評価より以下の結果が得られた。

(1) 超高真空対応のコールドクルーシブル溶解炉を用いて10kg程度の高純度鉄および高純度50%Cr-Fe合金を溶製することができた。

(2) 常温および高温における変形挙動を理解するために高純度50%Cr-Fe合金の引張試験を行った。その結果、高純度50%Cr-Fe合金は高温においても高強度でかつ延性を有していることがわかった。

(3) 高純度50%Cr-Fe合金の物理的特性（熱膨張係数や比熱等）を測定した。比熱はSUS304と比較して、473Kまでは同程度であるが、それ以上の温度では高純度50%Cr-Fe合金の方が大きいことがわかった。また、高純度50%Cr-Fe合金の熱膨張係数はSUS304よりも小さく、高速炉構造材料として有望であることがわかった。

(4) ナトリウム腐食試験の結果、普通純度鉄は重量減少を示したが、高純度鉄は重量

増加を示した。また、普通純度鉄は粒界近傍に著しい腐食が生じていたが、高純度鉄は粒界にも腐食は生じていなかった。分析の結果、普通純度鉄の腐食の進行は、ナトリウムと試料中の不純物元素との反応によって粒界の耐食性が低下したことが原因であると推定された。

(5) 高純度50%Cr-Fe合金の550℃でのクリープ試験を実施した。その結果、短時間側で高純度50%Cr-Fe合金のクリープ破断強さは改良9Cr-1Mo鋼よりも高強度であるが、長時間側では同程度の強度であった。一方、クリープ破断伸びおよび絞りは改良9Cr-1Mo鋼より若干低下した。

5.2. 今後の課題

21世紀における我が国の繁栄にはエネルギー開発やエネルギー産業の画期的発展こそ真っ先に達成しなければならない最重要課題である。それを解決するためには、例えば、原子力や火力などの発電産業において、使用される温度や雰囲気は現状よりも過酷環境に耐え、数十年という長時間にわたって事故の起こらない高い安全性の高温合金開発が不可欠である。しかも、豊富な資源量が確保されている金属であり、現在の科学技術を基にした製造プロセスが可能なら、使用年限をも含めた総合的なコスト低下が可能というような飛躍的な高温合金の開発が一刻も早く望まれている。勿論、世界中でそのような高温合金の開発を目指す研究が為されているが、革新的な開発は遅々として進んでいない。

東北大学金属材料研究所の安彦らは、超高真空コールドクルーシブル溶解炉を試作し、大学の研究用としては10kgと多量な超高純度金属の溶製に成功した。その結果、例えば、6N(99.9999%)級の超高純度鉄の溶製によって、鉄の本性は今日知られている鉄の特性とは大きく異なることを明らかにした。

従来、Fe-Cr合金においてCr量が多くなればなるほど強度や耐蝕性は向上することが知られている。しかし、Cr量の増加に伴い σ -脆化や475脆化が生じ、加工硬化が著しくなるため、現在、工業的なCr量上限は30%である。安彦らは、世界で始めて、超高真空コールドクルーシブル溶解炉を用いて4N(99.99%)級の超高純度50%Cr-Fe合金を溶製することに成功し、本来、50%Cr-Fe合金は極めて可塑性に富んだ高強度であり、耐蝕性に優れた合金であることを明らかにした。また、高Cr-Fe合金はNi基合金に比べ、軽く、熱膨張係数が小さく、熱伝導率が大いなど大型構造材料に最適な特性を有することも明らかになってきた。特に、本先行基礎工学研究で行なった高純度50%Cr-Fe合金は550℃の大気中クリープ試験において、改良9Cr-1Mo鋼と比べ、短時間でのクリープ破断伸び・絞りは若干劣るもののクリープ破断強さは同程度か若干優れているであることが分かってきた。

なお、実験に供した50%Cr-Fe合金は、改良9Cr-1Mo鋼のように強化元素などの添加が一切されていない高純度の単純な二元系合金である。今後は、炭素、窒素、イオウ、酸素、リン、シリコンなどをさらに低減し、50%以上のCr量を含む高純度Cr-Fe合金や有用な元素を添加した多元系の高純度Cr-Fe合金などに関する引張り試験、クリープ試験、高温疲労試験、耐蝕試験、耐Na腐蝕試験、耐酸化試験などを推進すべきであることは今後の重要な研究課題である。

また、一般的に、原子炉用合金に要求される特性は強度靱性、クリープ破断強度と延性、耐蝕性や耐高温酸化性などに優れているのみならず低放射化材料でなけれ

ばならない。CrはFeよりも、当然Niよりも低放射化元素であることから、Cr量の多いほど低放射化には有効である。また、純度の低い合金よりも超高純度合金の方が中性子照射による格子欠陥の消滅に関しては有利であるなども特記しておきたい。

一方、近年、スーパー12Cr鋼や改良9Cr-1Mo鋼などというフェライト系ステンレス鋼は高性能化されつつある。勿論、それらの先駆的な研究に学び、30%以下という低Cr量を含むFe-Cr合金の超高純度化とMoなどの有用元素添加を行ないつつ、高速増殖炉に最適な合金開発を行なうことも今後の重要研究課題の一つである。

本先行基礎工学研究で用いた高純度50%Cr-Fe合金は“超高純度化”の手法によって作られた合金であることに深い意義がある。この手法は、さらに多くの飛躍的特性を有する金属、例えば、Cr量60%以上の高純度Cr-Fe合金という人類が手にしたことのない合金を発掘させる可能性を秘めているからである。つまり、過酷雰囲気で使用できる金属材料を開発する場合、まず、超高純度化した金属の本性を明らかにすることが重要である。そして、用途に対して有害となる元素、無害である元素を明らかにしたうえで多量生産プロセスを考案することが産業化への道筋である。世界初として、21世紀のエネルギー源として高速増殖炉の完成を目指す我が国の独走技術を、世界をリードする超高純度金属研究の成果によって支えることが叶えば、と祈る気持ちで一杯である。

参考文献

- (1) K. Abiko, T. Nakajima, N. Harima and S. Takaki: *phys. stat. sol. (a)*, 167(1998), 347-355.
- (2) K. Abiko and S. Takaki: *Vacuum*, 53(1999), 93-96.
- (3) S. Takaki and K. Abiko: *Vacuum*, 53(1999), 97-100.
- (4) S. Takaki and K. Abiko: *Mater. Trans. JIM*, 41(2000), 2-6.
- (5) K. Abiko and Y. Kato: *phys. stat. sol. (a)*, 167(1998), 449-461.
- (6) S. Isozaki, S. Takaki and K. Abiko: *phys. stat. sol. (a)*, 167(1998), 471-480.
- (7) S. Takaki, Y. Ashino, Y. Morimoto, M. Tanino and K. Abiko: *J. Physique(IV)*, 5 (1995), 159-164.
- (8) K. Yano and K. Abiko: *phys. stat. sol. (a)*, 160(1997), 449-457.
- (9) K. Abiko and Y. Kato: *phys. stat. sol. (a)*, 167(1998), 449-461.
- (10) S. Isozaki, S. Takaki and K. Abiko: *phys. stat. sol. (a)*, 167(1998), 471-480.
- (11) K. Kako, S. Isozaki, S. Takaki and K. Abiko: *phys. stat. sol. (a)*, 167(1998), 481-494.
- (12) T. Yokota, S. Satoh, Y. Kato and K. Abiko: *phys. stat. sol. (a)*, 167(1998), 495-502.
- (13) K. Abiko, T. Tetsui, T. Hoshi, M. Shinohara and S. Takaki: *phys. stat. Sol. (a)*, 167 (1998), 435-441.

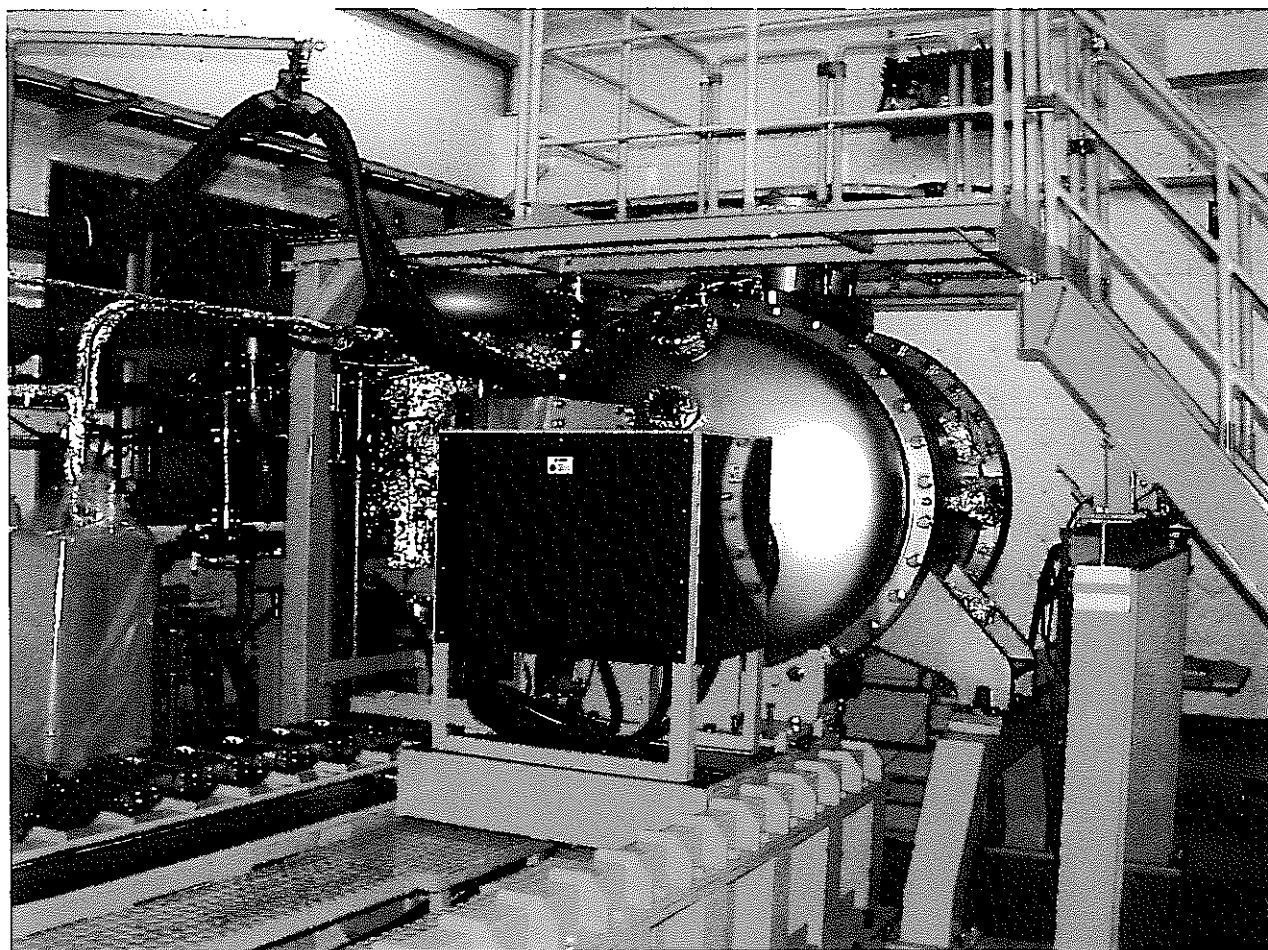


図 2-1. 超高真空対応のコールドクルーシブル溶解装置

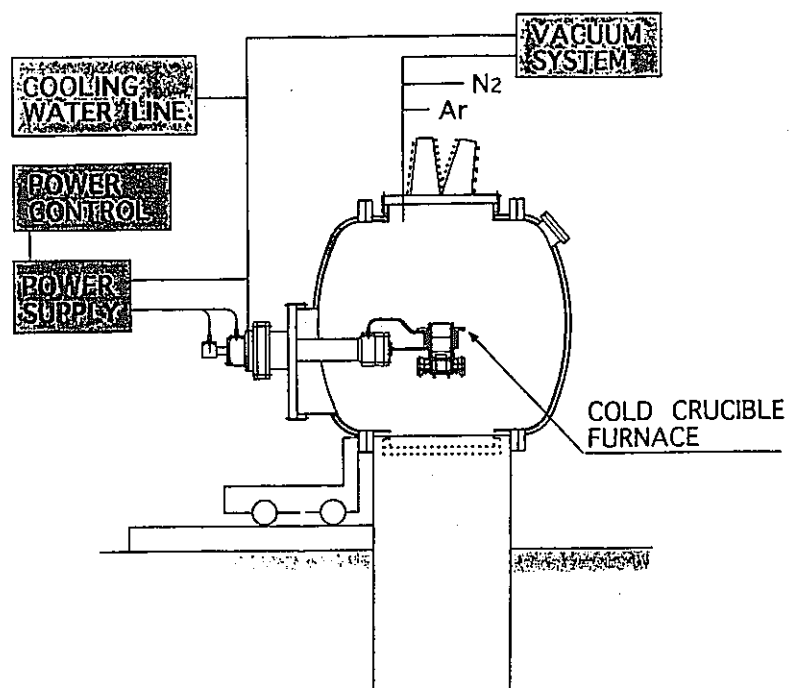


図2-2 超高真空対応のコールドクルーシブル溶解装置の概略図

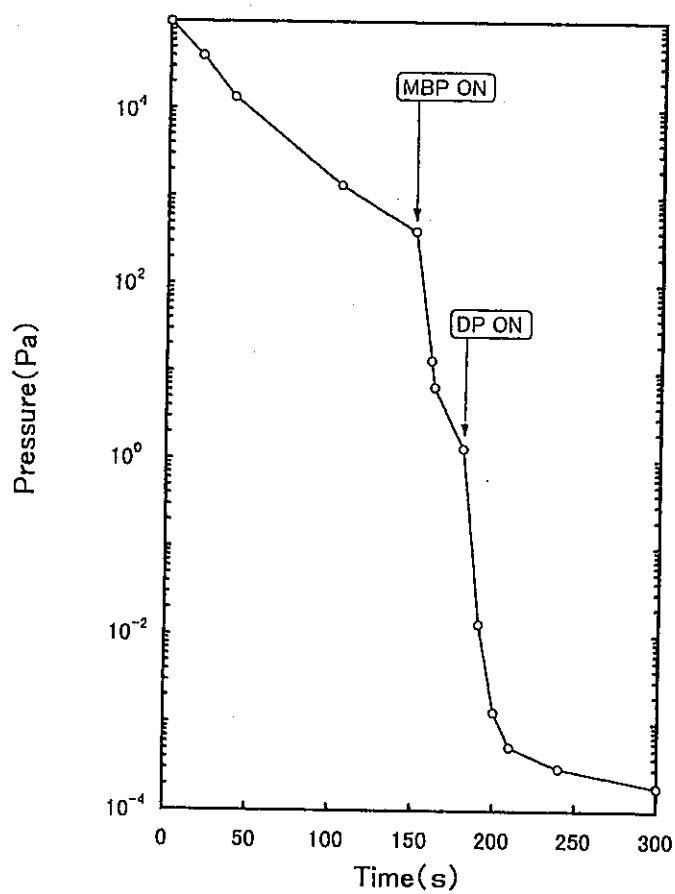


図2-3 コールドクルーシブル炉チャンバーの大気圧からの排気曲線
MBP：メカニカルブースターポンプ DP：拡散ポンプ

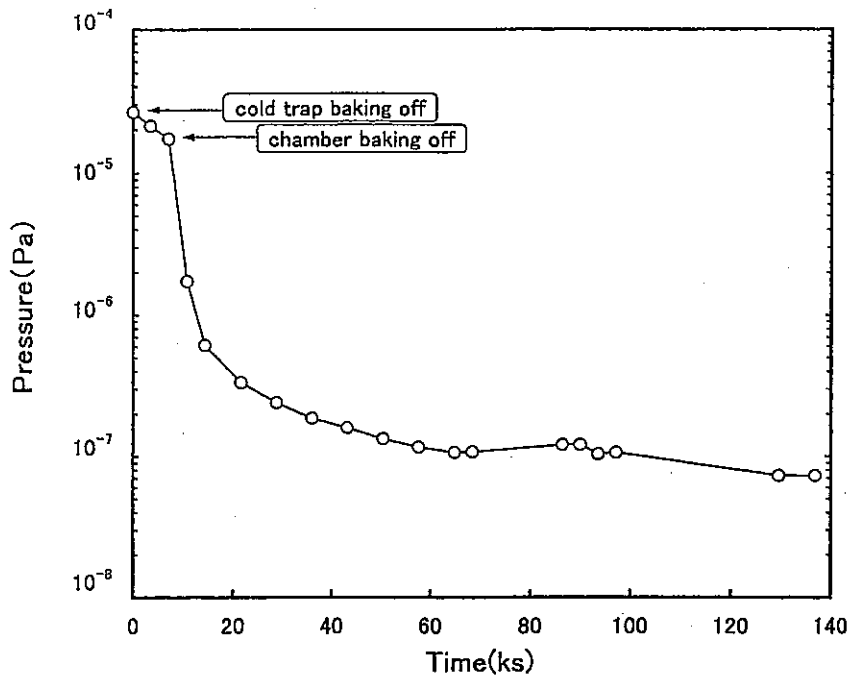


図2-4 363 Kで43.2 k s ベーキングした後の真空度の変化

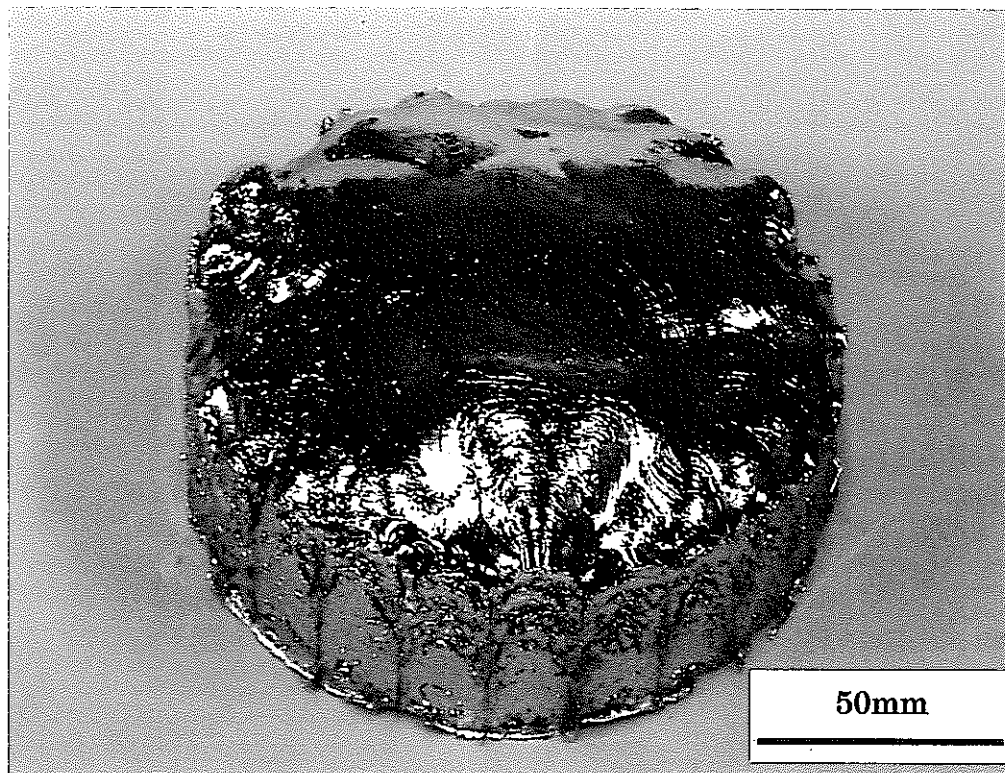


図 2-5. 10Kg 超高純度鉄合金インゴット

表2-1 種々の鉄試料の化学分析結果

(mass ppm)

	Starting iron		Iron ingot		
	EFe-1	EFe-2	IFe-1	IFe-2	IFe-3
			EFe-1+EFe-2 CCIM, $>4 \times 10^{-6}$ Pa	EFe-1+EFe-2 CCIM, $>2 \times 10^{-6}$ Pa	EFe-3 CCIM, $>8 \times 10^{-7}$ Pa
C	3.2	3.5	1.0	0.7	0.6
N	<0.1	0.1	<0.1	0.8	<0.1
O	24	12	7.2	6.0	1.9
S	1.3	1.1	0.5	0.7	0.8
H	1.3	1.0	0.7		

Al	3.1	<0.2	0.2	<0.4	<0.4
As	1.2	0.8	1.1	1.6	1.4
B	0.6	0.3	0.03	0.38	0.12
Ba	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Bi	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Ca	<0.2	<0.2	<0.2		
Cd	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
Co	0.3	<0.1	0.7	<0.1	0.6
Cr	<0.3	<0.3	0.2	0.5	<0.5
Cu	0.4	0.2	0.5	0.2	0.2
Ga	<0.2	0.3	0.2	<0.3	<0.3
Hf	<0.06	<0.06	<0.06	<0.07	<0.07
Mg	<0.01	<0.01	<0.01	<0.02	<0.02
Mn	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Mo	0.1	<0.1	0.1	<0.3	<0.3
Nb	<0.05	<0.05	<0.05	<0.03	<0.04
Ni	<0.1	0.1	0.1	<0.1	0.2
P	0.1	0.7	0.1	0.3	0.3
Pb	<0.01	0.12	0.04	<0.03	<0.03
Sb	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3
Se	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04
Si	1	1	1	1	1
Sn	<0.4	<0.4	<0.4	<0.5	<0.5
Ta	<0.6	<0.6	<0.6	<0.9	<0.9
Te	<0.03	<0.03	<0.03	<0.02	<0.02
Ti	<0.2	<0.2	<0.1	<0.2	<0.2
V	0.03	0.03	0.05	<0.03	<0.03
W	<1	<1	<1	1	1
Zn	1.6	14.2	0.6	<0.1	<0.1
Zr	<0.2	<0.2	0.2	<0.07	<0.07
Purity	>99.996%	>99.996%	>99.9982%	>99.9983%	>99.9988%

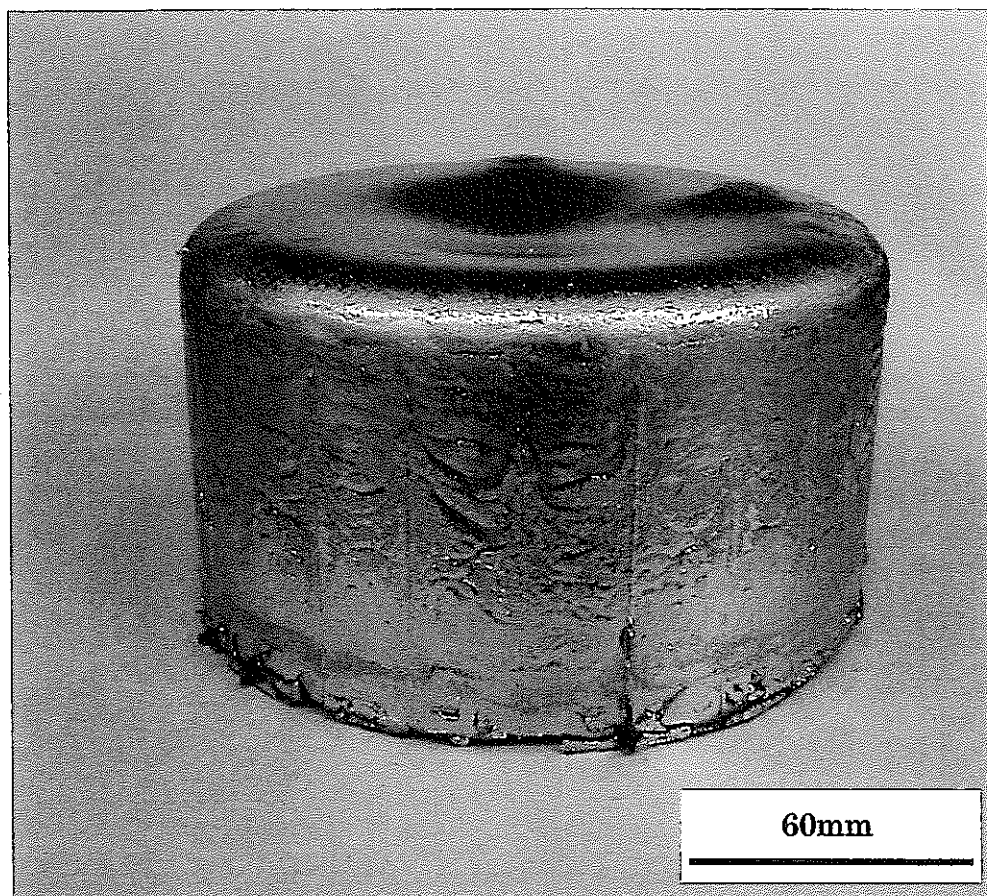


図 2-6. 高純度 50%Cr-鉄合金インゴット

表 2-2 高純度50%Cr-鉄合金の化学分析値 (mass ppm)

	C	N	S	O	Al	B	Co	Cu	Mn	Ni	P	Si	Ti
Cr50-I	8.2	13	4.4	71	1.9	0.28	0.7	3	3.9	7.4	6	9	3.7
Cr50-II	21	10	1	54					<10		<10	<10	

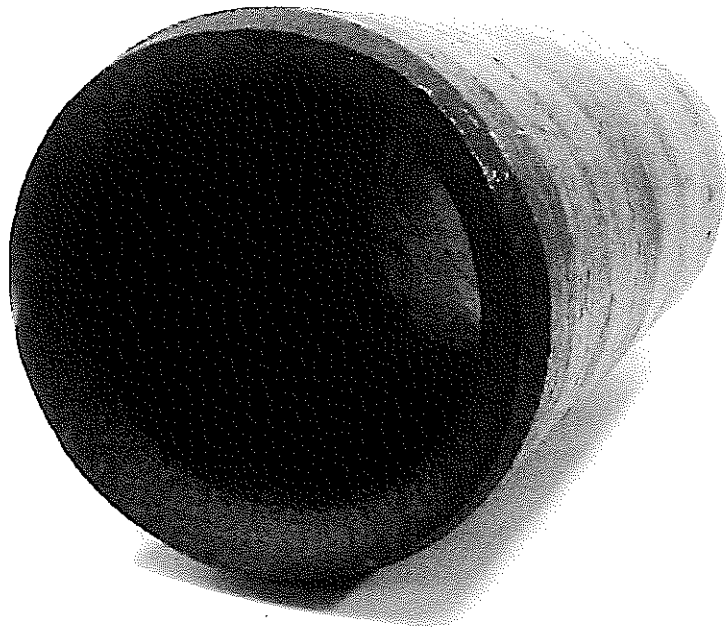


図 2-7. 1573 K で加工した 50%Cr-Fe 合金のシームレスパイプ

表 2-3 クリープ試験片用高純度 50Cr-鉄合金インゴットの化学分析結果

	mass %
Cr	50.6

	mass ppm		mass ppm		mass ppm		mass ppm
C	12.1	Al	2.4	Si	20	Mo	1.5
N	10.8	B	0.46	Sn	5.3	Mn	2.64
O	73.9	Co	0.5	Ti	2.5	Ni	6.7
S	6.2	Cu	6.9	V	1.08	Nb	0.39
		Ga	3.6	Zn	0.6	P	4.3

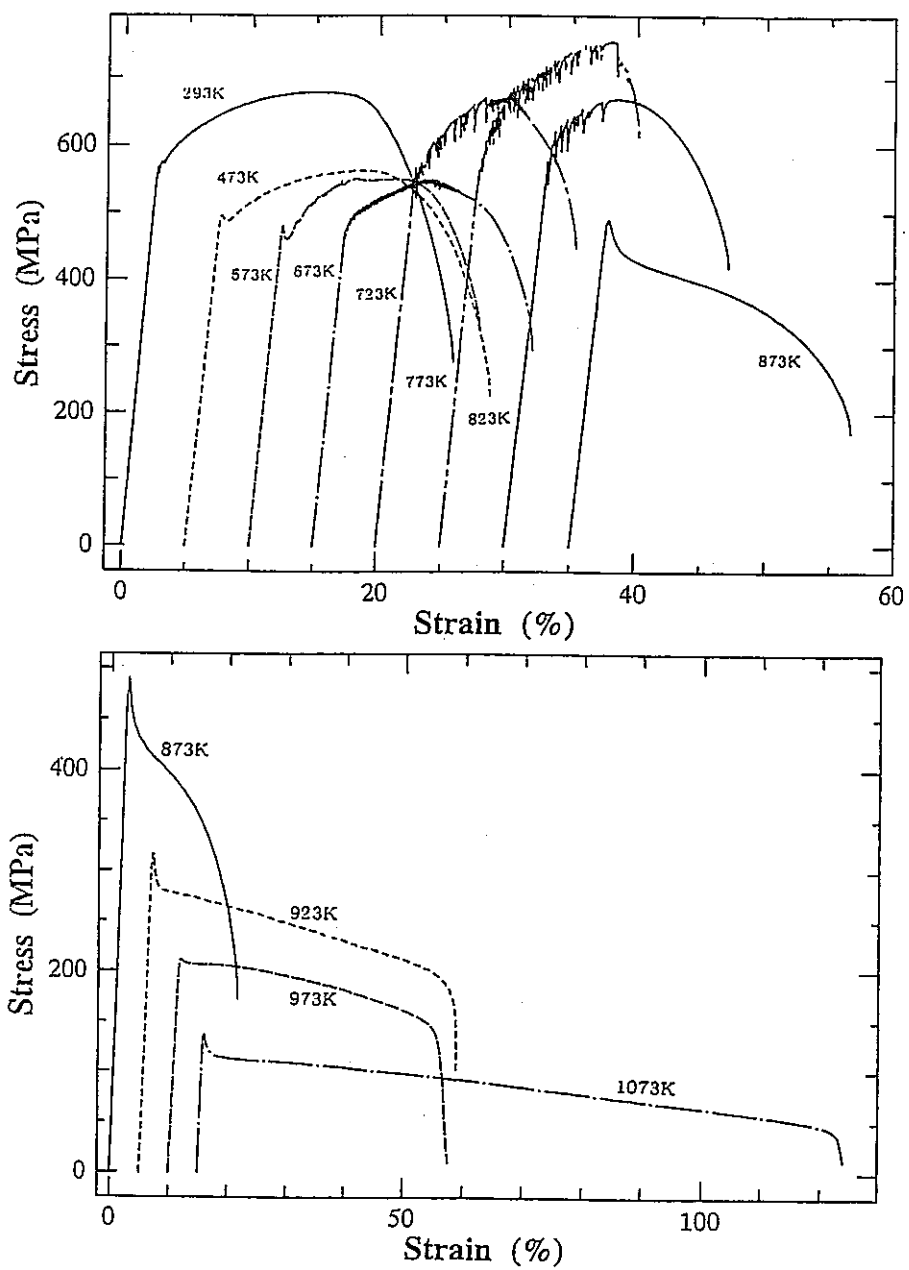


図3-1 歪み速度 4.15×10^{-4} での応力-歪み曲線

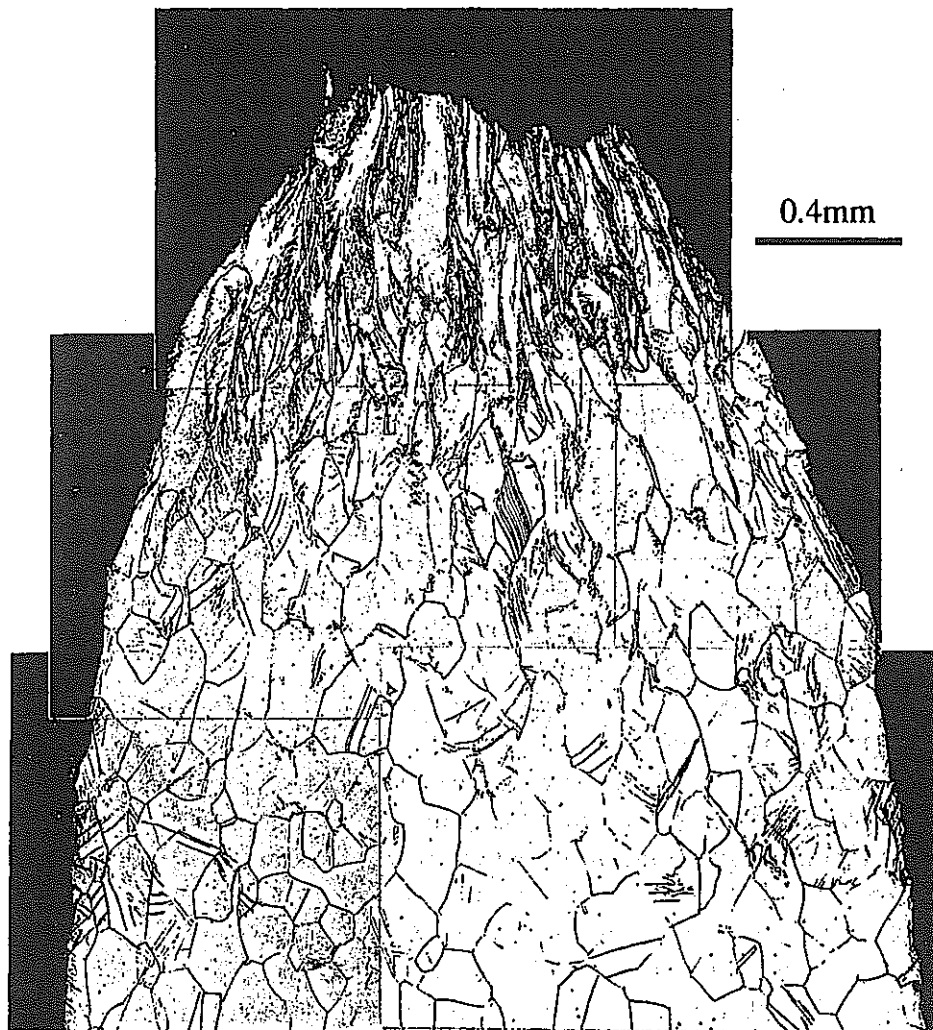


図3-2 293Kでの引張試験後の破断部断面のマイクロ組織

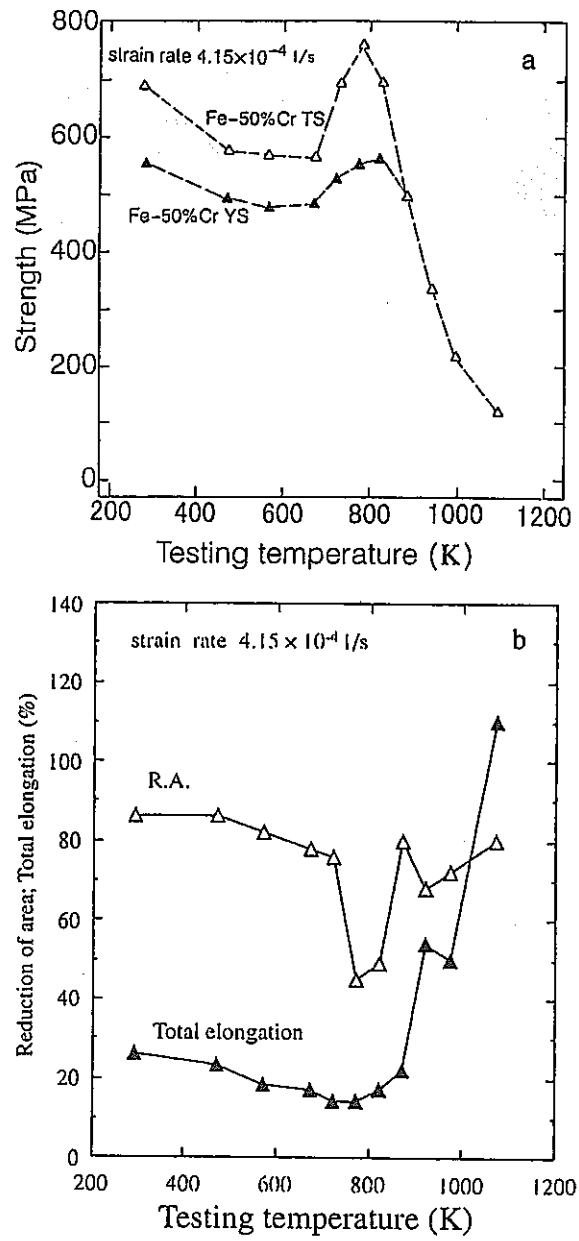


図3-3 降伏応力と引張強度 (a) 伸びと断面収縮率 (b) の温度依存性

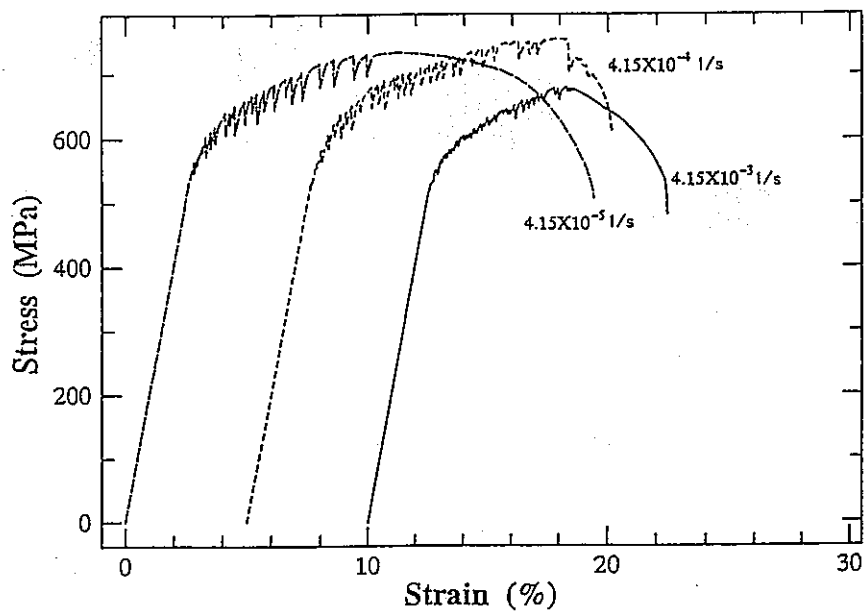


図3-4 773Kでの応力-歪み曲線におよぼす歪み速度の影響

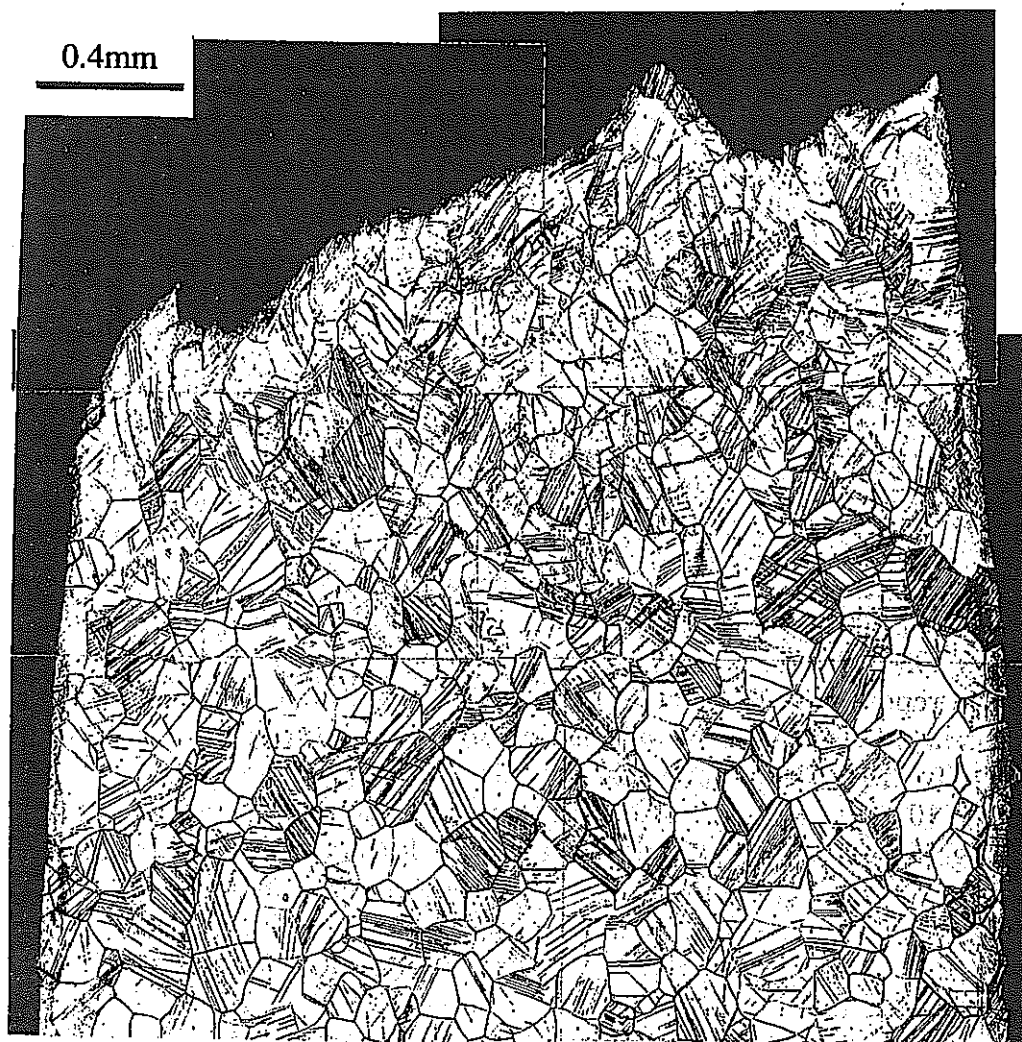


図3-5 773Kでの引張試験後の破断部断面のマイクロ組織

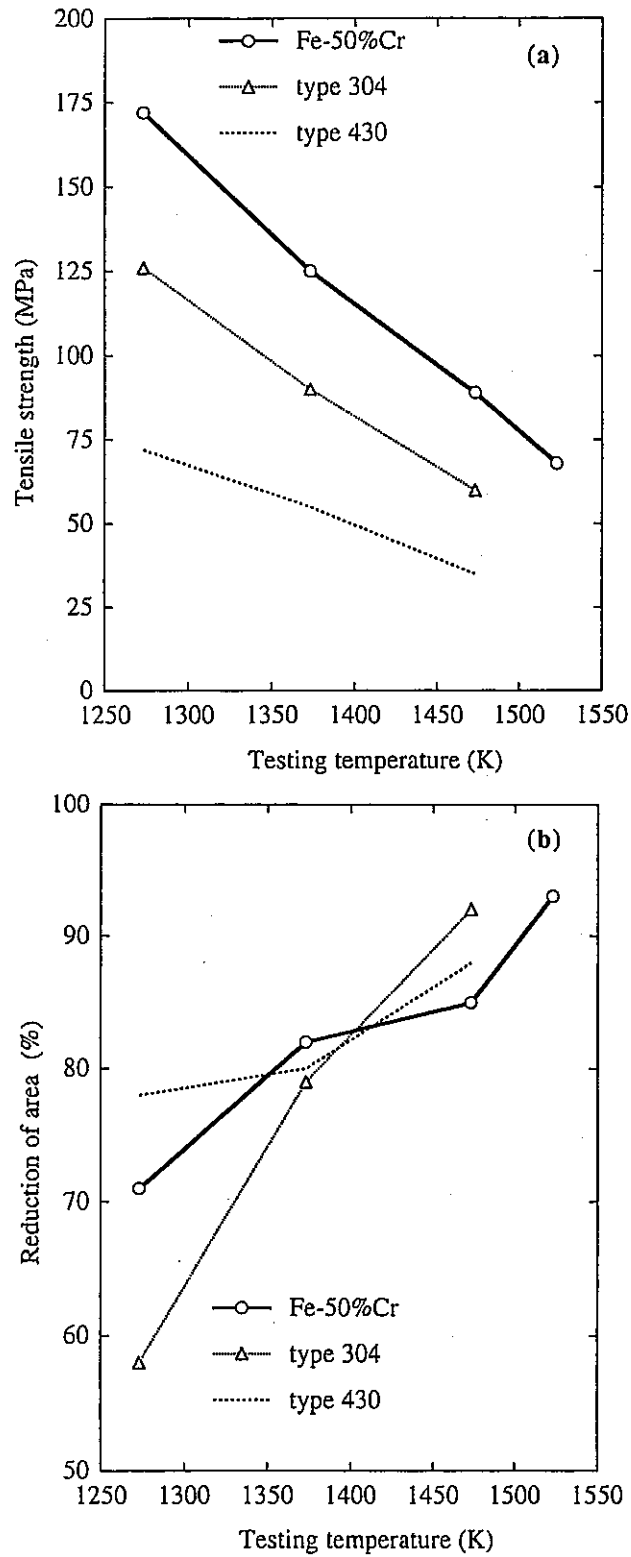


図3-6 1273K \leq T \leq 1523Kにおける高純度50%Cr-鉄合金、SUS304, SUS430の(a)引張強度および(b)断面収縮率(絞り)の比較

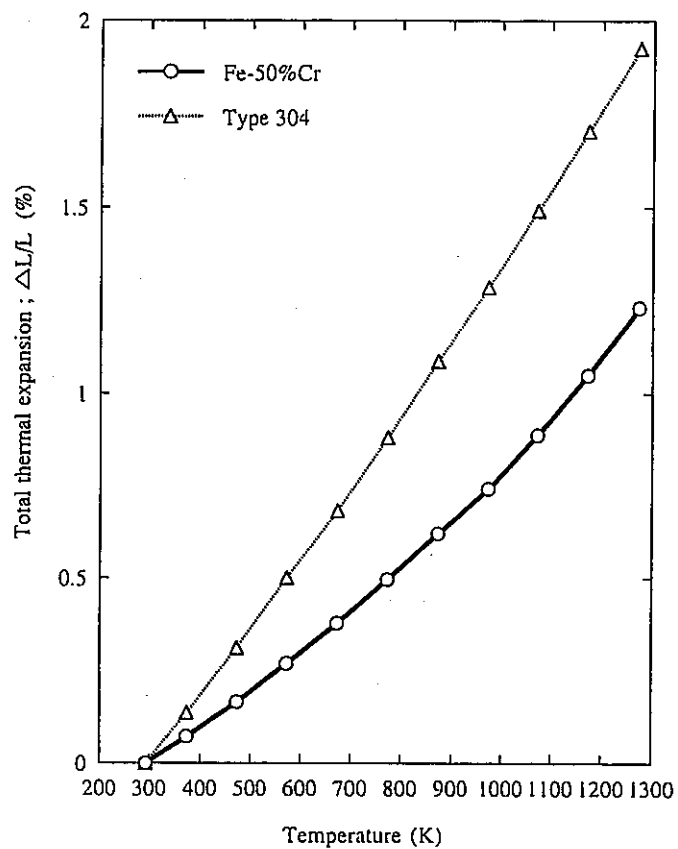


図3-7 熱膨張の温度依存性

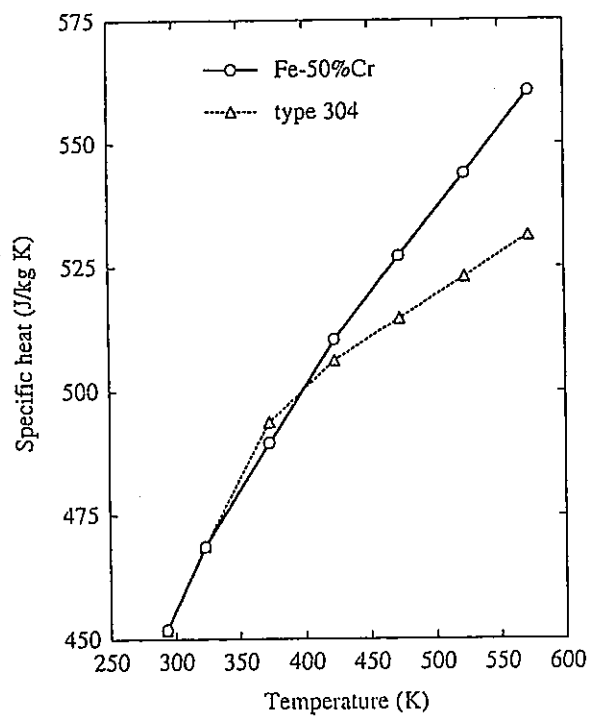


図3-8 比熱の温度依存性

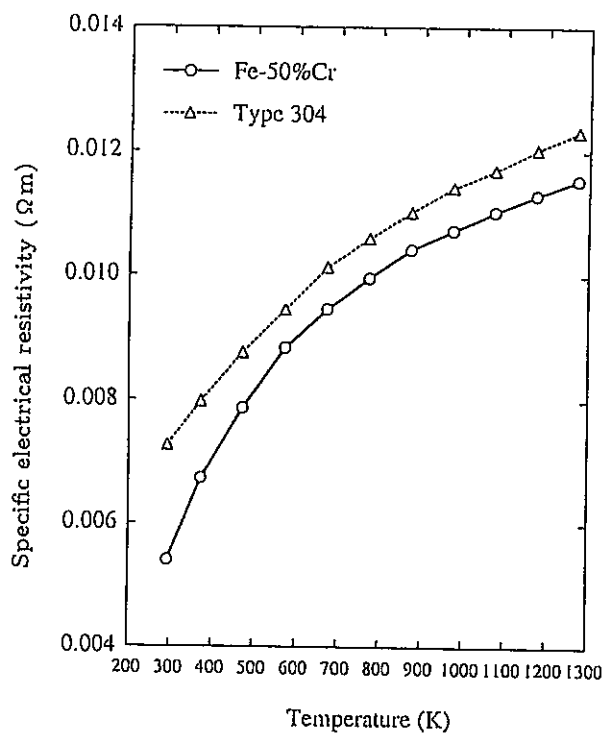


図3-9 電気比抵抗の温度依存性

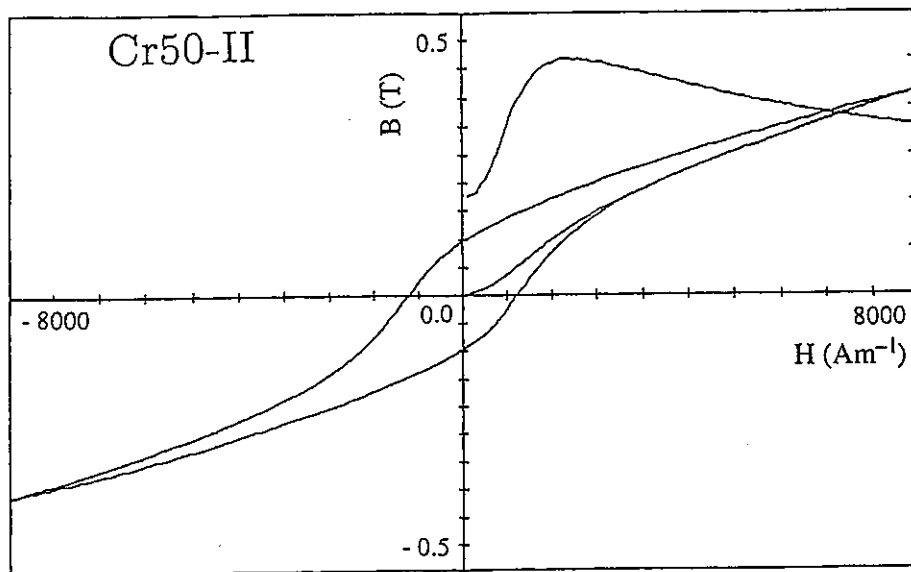


図3-10 293Kでの磁化曲線

表3-1 高純度50%Cr-鉄合金とSUS304の物理的性質の比較

	Cr50-II	Type 304
density (kg m^{-3})	7.53×10^3	7.90×10^3
Young's modulus (N m^{-2})	2.36×10^{11}	2.08×10^{11}
total thermal expansion (%)		
293 to 373 K	0.073	0.137
293 to 1273 K	1.230	1.926
thermal expansion coefficient (K^{-1})		
293 to 373 K	9.10×10^{-6}	1.71×10^{-5}
293 to 1273 K	1.26×10^{-5}	1.97×10^{-5}
specific heat ($\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$)	4.52×10^2	4.44×10^2
thermal conductivity ($\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$)	17.9	14.4
heat transfer rate ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)	5.27×10^{-6}	4.02×10^{-6}
electrical resistivity (Ωm)	5.54×10^{-3}	7.27×10^{-3}

表3-2 高純度50%Cr-鉄合金の物理的性質の温度依存性

	Temperature (K)										
	293	373	473	573	673	773	873	973	1073	1173	1273
specified heat ($10^2 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$)	4.52	4.90	5.27	5.61	—	—	—	—	—	—	—
total thermal expansion from 293 K (%)	0.000	0.073	0.166	0.270	0.379	0.497	0.622	0.743	0.888	1.049	1.230
electrical resistivity ($10^{-4} \Omega \text{ m}$)	55.4	67.3	78.7	88.4	94.6	99.6	104.2	107.3	110.3	113.0	115.5

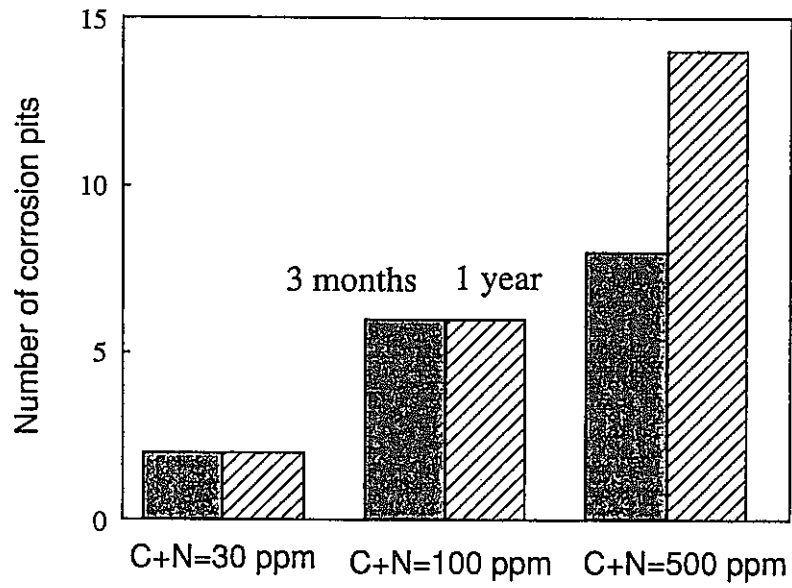


図3-11 野外暴露試験における腐食ピットの数

表3-3 ナトリウム中浸漬試験に供した試料の化学組成

specimen	Fe	C	Si	Mn	P	S	Al	Cr	Cu	Ni	N	O
HFe	bal.	0.9	1	0.025	1.1	5.2	<0.1	0.4	1.2	<0.1	2.0	90
CFe	bal.	80	170	2800	130	112	720	320	140	230	36	17

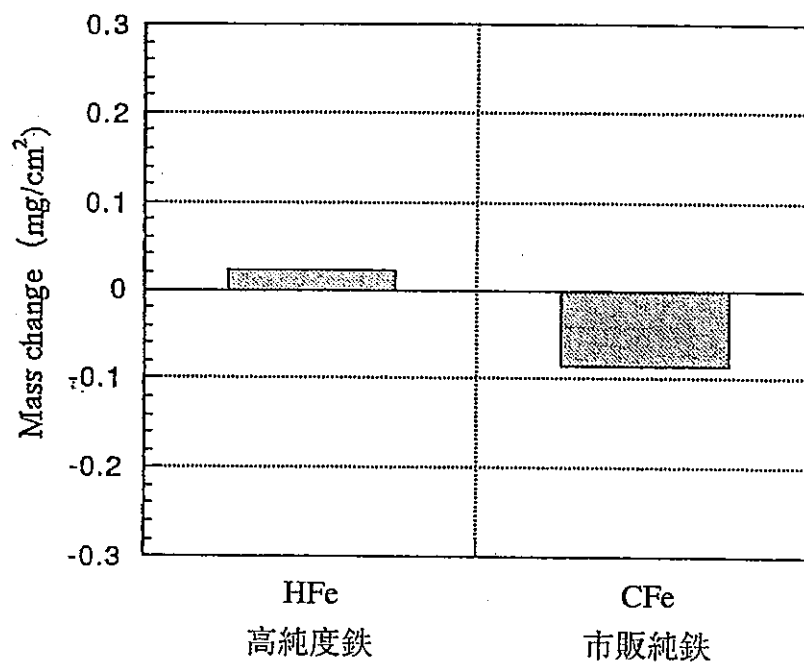


図3-12 873Kナトリウム中浸漬試験後の試料の質量変化

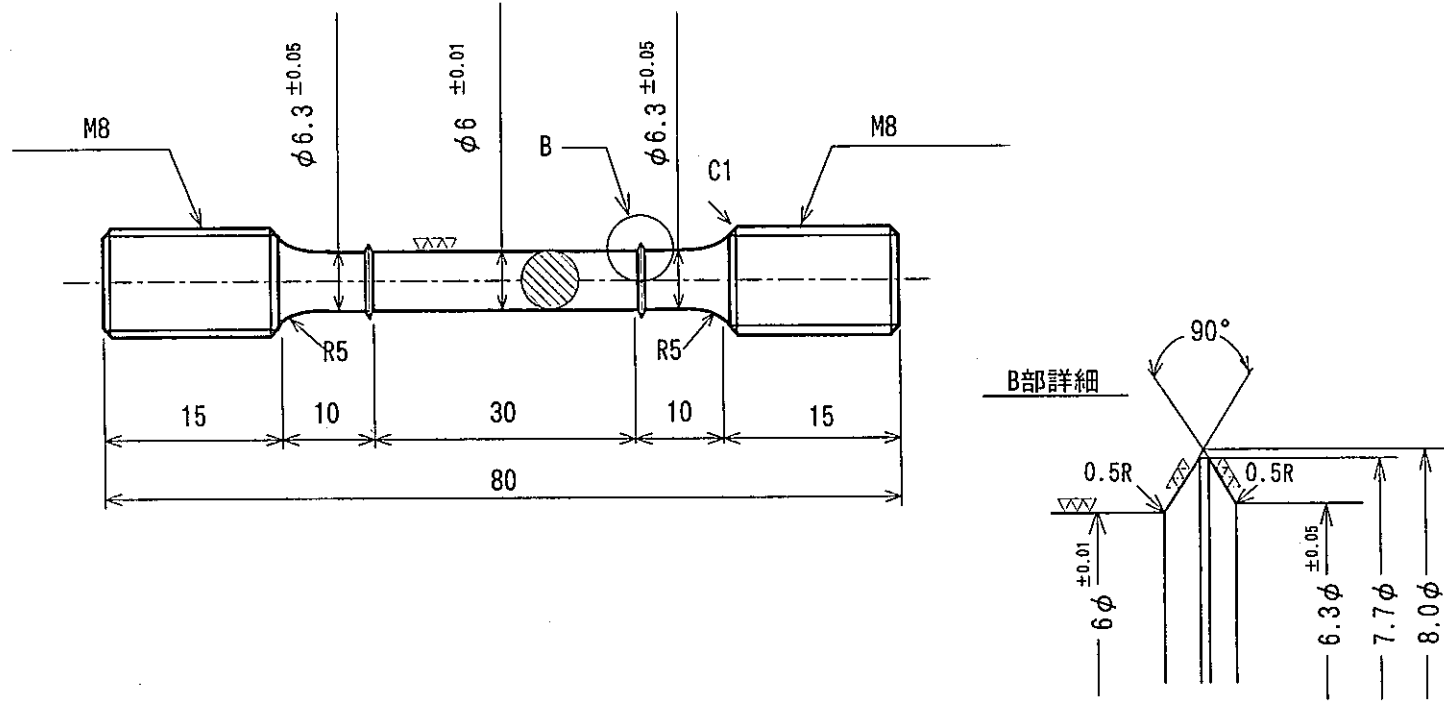


図 4-1 クリープ試験片寸法図

表 4-1 クリープ試験装置の主要仕様

試験機本体	製作メーカー	東伸工業（株）
	形式	縦型単テコ荷重式
	最大負荷量	3000kg
	レバー比	1:10
	初荷重	0kg
伸び測定	形式	試験片ツバ間変位測定式
	検出器	リニアゲージ
	測定範囲	0～20 mm
	測定レンジ	20,10,5,2mm (精度：±0.5% / 測定レンジ)
加熱炉	形式	縦筒型管状開閉式
	温度範囲	300～1000℃
	熱電対	R 型
	制御方式	SCR 比例制御方式

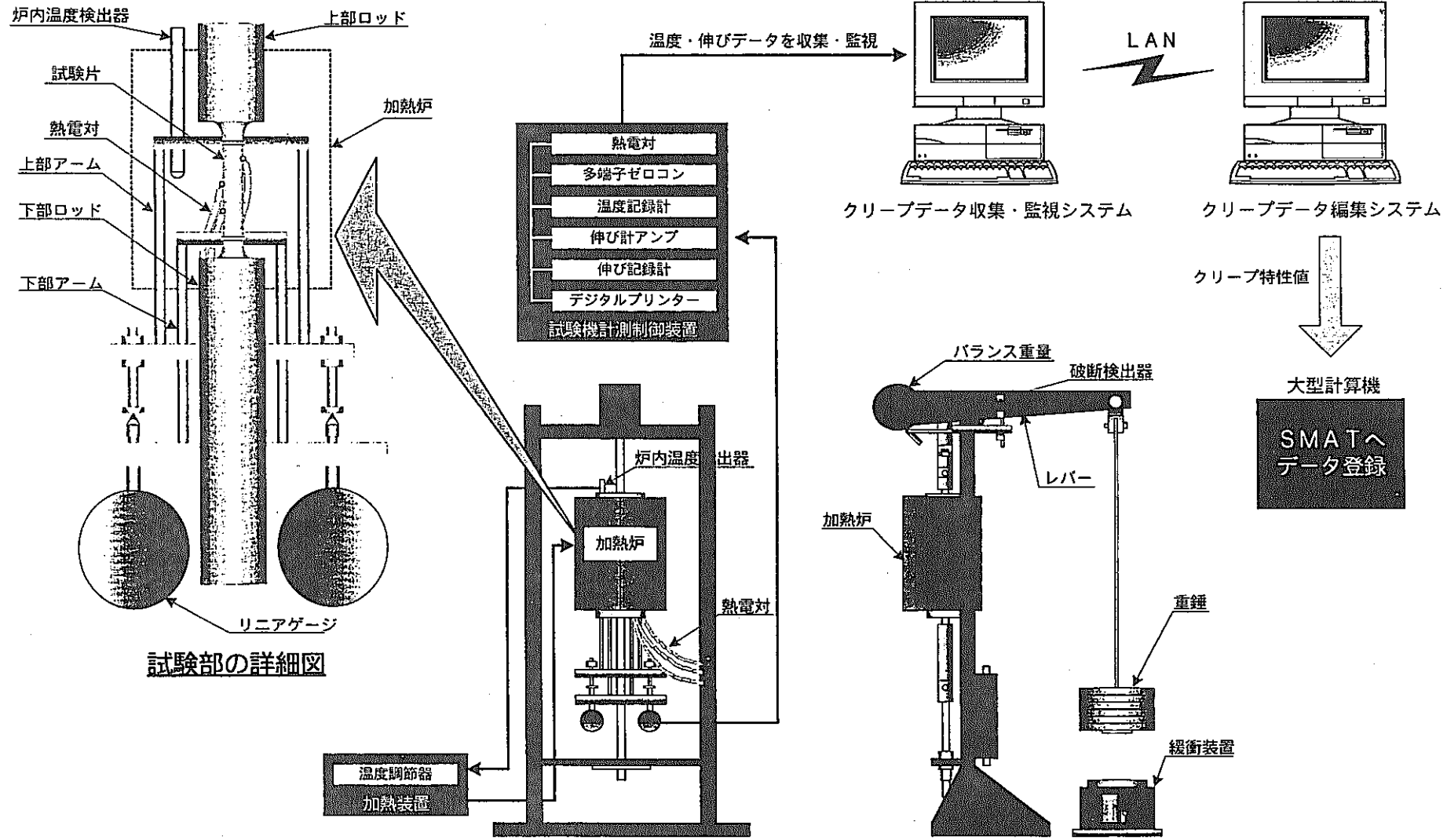


図 4-2 大気中クリープ試験装置の構成図

表4-2 高純度50%Cr-Fe合金の大気中クリープ試験結果

試験片No.	試験温度 [°C]	雰囲気	設定応力 [kg/mm ²]	設定応力 [MPa]	破断時間 [h r]	破断伸び [%]	破断絞り [%]	瞬間ひずみ [%]	定常クリープ速度 [%/sec]	破断位置	加速クリープ 開始時間(h r)
THFC-02	550	大気中	42.06	412.47	3.7	25.5	48.1	0.237	-	B	-
THFC-03	550	大気中	36.46	357.55	19.4	31.8	58.4	0.233	1.56E-01	B	1.9
THFC-04	550	大気中	30.85	302.54	106.2	27.3	41.1	0.177	1.31E-02	B	11.5
THFC-05	550	大気中	22.00	215.75	1473.0	10.9	22.1	0.134	1.10E-03	B	446.9
THFC-01	550	大気中	15.00	147.10	2790.0	継続中	-	0.079	-	-	-

