

He 冷却高温ガス炉における耐熱材料の
諸特性に関する調査・検討

(調査報告書)

2000年3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・転写する場合は、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

Inquires 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

He 冷却高温ガス炉における耐熱材料 の諸特性に関する調査・検討

上羽 智之*

(調査報告)

要旨

実用化戦略調査研究の第一フェーズの計画では、基本的な目標を高速炉、再処理施設及び燃料製造施設からなる FBR サイクルシステムの複数の実用化概念の抽出と技術開発計画等の実用化シナリオの提示としている。この研究開発はシステム技術開発 (FBR、再処理及び燃料製造)、実用化要素技術開発、システム技術統合・評価の3つの階層で進めることとしており、FBR のシステム技術開発では、ナトリウム、重金属、ガス (炭酸ガス、ヘリウムガス)、水等の冷却材、中小型モジュール炉、並びに MOX、金属及び窒化物の燃料からなる技術選択肢に係るプラント概念を検討することとしている。

本報告書はこの検討の一環として、ヘリウムガス冷却炉心の適応材料とその He 環境下での健全性 (腐食特性および機械強度、照射特性) に関する調査を行ったものである。

*大洗工学センター システム技術開発部 燃料材料技術開発グループ

Investigation of the properties of high temperature
resistance alloys used in the helium gas cooled high temperature reactor

Tomoyuki Uwaba*

Abstract

In the first phase of the feasibility study, their basic objectives are presenting the feasible image and scenario of development of the FBR cycle system, which is composed of the fast reactor, spent fuel reprocessing and fuel manufacturing facility. In the development of the FBR system in this phase, various ideas of plants are to be studied, which include coolant types such as sodium, heavy metals, gases(CO₂, He), water, and middle or small size of the reactor, and fuel types (MOX, metal and nitride).

In this report, as a part of this study, materials used for the core of the helium gas cooled reactor and their integrity (corrosion, mechanical and irradiation property) under high temperature helium atmosphere were investigated from open literatures.

*O-arai Engineering Center, System Engineering Technology Division, Nuclear Fuel Research Group

目 次

1.	はじめに	1
2.	調査対象材料	1
2.1	化学組成	1
2.2	最近の材料開発状況	2
3.	高温 He 中での材料の諸特性	2
3.1	腐食特性	2
3.1.1	酸化	2
3.1.2	浸炭、脱炭	3
3.2	機械強度	4
4.	照射挙動	5
5.	まとめ	6
6.	参考文献	6

表リスト

表 1.1	各国の高温ガス冷却炉の He 中不純物の分析例	9
表 2.1	耐熱合金の化学組成	10
表 3.1	パラメータ n, K の評価値	11
表 3.2	パラメータ K の評価値	11

図リスト

図 2.1	耐熱合金の材料組成	12
図 2.2	耐熱合金の材料組成	12
図 2.3	耐熱合金の材料組成	13
図 2.4	耐熱合金の材料組成	13
図 3.1	He 中における各種耐熱合金の 1038℃での重量変化	14
図 3.2	316 および 12R72HV ステンレス鋼の He 中での重量変化 H ₂ O/H ₂ /CO= 50/500/500 μ at 700℃	15
図 3.3	インコロイ 800 の He 中での重量変化 H ₂ O/H ₂ /CO= 50/500/500 μ at 700℃	15
図 3.4	Metallographic cross section of Type316 after 12000h in He at 1023K (unetched)	16
図 3.5	Metallographic cross section of Alloy 800 after 11200h in He at 1023K (unetched)	16
図 3.6	各種耐熱合金の式 (1) による重量増加の割合	17
図 3.7	800℃の He にさらされたインコロイ 800 に生じた表面酸化被膜の変化	17
図 3.8(1)	Scatterband for the carburization rate of the four PNP alloys at 700℃	18
図 3.8(2)	Carburization rates of the four PNP alloys at 800℃	18
図 3.8(3)	Carburization rates of the four PNP alloys at 900℃	18
図 3.9	Thermogravimetric results for Inconel 617 in HHT-He	19
図 3.10	ヘリウム雰囲気中における各種耐熱合金の脱炭度	19
図 3.11	炭素含有量の履歴	19
図 3.12	各種耐熱合金の高温引張強度の比較	20
図 3.13	各種耐熱合金のクリープ破断強度 (大気中)	20
図 3.14	インコネル 617 のヘリウム雰囲気におけるクリープ破断強度 (1,000℃)	21
図 3.15	インコネル 617 の He 中と空気中のクリープ曲線	21
図 3.16	インコネル 800 のヘリウム雰囲気におけるクリープ特性 (850℃)	22
図 3.17	インコネル 800 のヘリウム雰囲気におけるクリープ特性 (900℃)	22

図 3.18	ハステロイ X のヘリウム雰囲気におけるクリープ特性 (850°C)	23
図 3.19	ハステロイ X のヘリウム雰囲気におけるクリープ特性 (900°C)	23
図 3.20	Effect of intergranular oxidation on strength ratio	24
図 4.1	Stress-strain curves for Hastelloy-X before and after irradiation to fast neutron exposure of 3.3×10^{20} n/cm ²	25
図 4.2	Effect of thermal neutron dose on total elongation in irradiated Hastelloy-X and-XR	25
図 4.3	Tensile stress-strain curves from irradiated and control samples of alloy 800 containing 0.12% carbon and 0.26% titanium at 760°C and 0.002% per min. After an 1150°C anneal, material was irradiated to 2 to 3×10^{20} n/cm ² at 760°C or soaked at 760°C(control)	26
図 4.4	Loss of high-temperature ductility due to irradiation in various austenitic alloys with different nickel content	26
図 4.5	Stress-rupture strength of Hastelloy-X specimens at 650°C	27
図 4.6	Creep rupture results at 705°C of unirradiated and irradiated alloy 800	27
図 4.7	Stress versus rupture life for Hastelloy-X(I) and Incoloy-800	28
図 5.1	Ni-Cr-W 系超耐熱合金	28

1. はじめに

高温ガス冷却炉では一次冷却材として不活性ガスである He を使用し、炉の運転中の He の温度は 1000℃程度に達する。炉の運転開始前に He から空気を除去するためのガス置換を行うが、ここでは空気を完全には除去することができない。また運転中に熱交換器から漏洩する水や管を透過する水素がすべて不純物として微量であるが He 中に混入する。これらの不純物は $H_2O, H_2, CO, CO_2, CH_4, N_2$ などである。表 1.1 に各国の高温ガス冷却炉の一次冷却 He に含まれる不純物の分析例を示す。¹⁾ これらの不純物濃度は広い範囲にばらついているように見えるが、熱力学的には大差ないと考えられている。これらの不純物が高温条件下で構造材料と反応し、材料に酸化、浸炭、脱炭のような腐食を引き起こすことが分かっている。この腐食により材料の高温強度が低下する可能性がある。本件は、高温ガス炉用耐熱合金として開発されている金属材料について、高温 He ふん囲気中における耐食性、強度の観点から既存の文献の調査結果を基に検討したものである。

2. 調査対象材料

調査対象となった材料は以下に示す耐熱合金である。なお、文献調査では、これら材料の中には比較として出された材料も含まれており、全てについて詳細な調査結果は得られていない。

- ・ Fe 基合金 : インコロイ 800、インコロイ 802、インコロイ 807、316 ステンレス鋼
- ・ Ni 基合金 : インコネル 600、インコネル 617、インコネル 625、ハステロイ X、MA754、1408、113MA

これらの合金の中で、インコロイ 800、インコネル 617、ハステロイ X は高温ガス冷却炉の中間熱交換器用材料として有力候補されてきた。また、インコロイ 800 は、高温ガス冷却炉では熱交換機用の材料として 600℃～800℃の温度域での使用が適した合金である。特に 1000℃以上の温度域での適用が期待できるのはハステロイ X やインコネル 617 のような Ni 基 20Cr 合金とされている。¹³⁾ ただし、インコネル 617 は、Co の含有量が多いため放射化の問題上注意を要する。⁹⁾ HTTR (高温工学試験炉) では、中間熱交換器は、その材料にハステロイ X の改良材であるハステロイ XR を使って製造されている。¹⁷⁾ MA754 は酸化物分散強化 (ODS) 合金である。

2. 1 化学組成

上記材料の化学組成を表 2.1⁹⁾、図 2.1～図 2.4 に示す。JNC で開発されたオーステナイトステンレス鋼の He 冷却炉への適用を検討するため、PNC1520、炭窒化物析出型高 Ni 鋼の化学組成も比較して示す。特にインコロイ 800 の化学組成が高 Ni 鋼のそれに比較的近いことがこれらの図から分かる。316 ステンレス鋼の腐食特性は PNC316 や PNC1520 に、インコロイ 800 の腐食特性は高 Ni 鋼に参考になると考えられる。

2. 2 最近の材料開発状況

文献調査では、以下に述べるようにハステロイ X が高温 He 中の耐食性と機械特性が比較的優れていることが分かった。この材料の改良版であるハステロイ XR は日本原子力研究所が多目的高温ガス炉の高温部構造用の短期実用化目標材料として開発してきた材料である。しかし、この合金を 950℃を上回る温度で使用することは、この合金の特性から好ましくないという結論が得られたため、日本原子力研究所では高温部構造用の長期実用化目標材料として別の新合金の開発に取り組んできた。この新合金は Ni-Cr-W 系であり、高温での耐久性関連の諸特性の均衡がとれた合金を目指して、試験研究を行ってきた。その結果、基本となる Ni-Cr-W 組成比の最適値が Ni-18~19mass%Cr-20~22mass%W であることを見出した。その後、この最適な Ni-Cr-W 組成比の合金に対する微量添加元素の効果を調べた結果、最適化学組成合金は Mn および Si を無添加とし、B, Y, Ti をそれぞれ 0.005mass%, 0.007mass%, 0.08mass% 添加した合金であると予測している。この合金では、1000℃の He に 1,000h さらした後の酸化増量予測値は 0.328mg/cm² である。²⁾

3. 高温 He 中での材料の諸特性

3. 1 腐食特性

高温ガス炉の He 中に含有する不純物は、H₂O, H₂, CO, CO₂, CH₄, N₂ などである。これらの不純物で酸化反応にあずかるものは H₂O と CO₂ であり、炭化にあずかるものは CO と CH₄ である。酸化する金属元素は Al, Co, Ti, Si, Nb, Mn, Cr, Fe, Mo である。炭化の場合は、Ti, Nb および Cr の炭化物が生成しやすい。

3. 1. 1 酸化

高温 He 中で材料の表面酸化被膜の形成や内部酸化が生じる。おもに酸化によって材料の重量が増加する。特に内部酸化は強度低下の主要因となる。図 3.1 に、インコロイ 800、インコネル 600、インコネル 625、ハステロイ X について 1038℃での He 中における酸化による重量の変化を示す。⁹⁾ 図より、時間とともに酸化量は増加するが、ハステロイ X が最も優れた耐食性を示し、インコロイ 800 の酸化増量が最も多い。図 3.2 に、700℃の He における 316 ステンレス鋼の重量変化を、図 3.3 にインコロイ 800 の重量変化を示す。⁹⁾ これらの重量増加は主として酸化によるものである。316 ステンレス鋼のように時間の増加に伴い直線的に重量が増加するような酸化が起こる材料は長時間使用に適していない。インコロイ 800 では酸化による重量の増加率は時間とともに減っているが、粒界に沿った内部酸化をしている。内部酸化物は Al と Ti の酸化物であるが、インコロイ 800 のように Al および Ti を少量添加して強化した合金は高温ガス冷却炉の高温領域には適さないとされている。図 3.4、図 3.5 に Type316 およびインコロイ 800 を 750℃の He に 12,000 時間さらした後の金属顕微鏡による断

面写真をそれぞれ示す。⁷⁾ これらの図から、Type316の方がインコロイ 800 よりも酸化量が多いことが分かる。

インコネル 617、ハステロイ X、インコロイ 800、ナイモニック PE16 について He ふん囲気での腐食試験を実施した結果を基に、耐熱合金の主として酸化による重量増加と時間の関係式として以下の式が得られた。³⁾

$$\Delta W = K \cdot t^n + C \quad \text{---(1)}$$

ΔW : 重量増加 (mg/cm²)、t: 時間 (h)、K, n, C: 定数

1000℃、1000h では、腐食速度指数 n は、インコネル 617 が大きく、ハステロイ X が小さい。インコロイ 800 とナイモニック PE16 はその中間である。K, n の評価値を表 3.1 に示す。³⁾ また、図 3.6 に、式 (1) を用いて C=0 として合金の重量増加を計算した結果を示す。⁸⁾

He ふん囲気での金属材料の腐食による重量増加と時間の関係は次式のような放物線則によっても表すことができる。⁴⁾

$$\Delta W = (K \cdot t)^{0.5} \quad \text{---(2)}$$

ΔW : 重量増加 (mg/cm²)、t: 時間 (h)、K: 定数

この式では K が大きければ腐食による重量増加も大きくなる。この式では、ハステロイ X、インコロイ 800、インコネル 617 の 800℃、900℃、1000℃での K の値が評価されており、その評価値を表 3.2 に示す。⁴⁾ この評価結果では、K の値はインコロイ 800 とインコネル 617 は同程度であるが、ハステロイ X は一桁低い値である。

表面酸化皮膜の主成分は Cr の酸化物 Cr₂O₃ である。この酸化被膜は緻密で金属層への密着性が良いと内部酸化や浸炭、脱炭に対する保護膜になりうる。表面酸化被膜の耐剥離性はハステロイ X、インコネル 86 が良好である。図 3.7 に 800℃の He にさらされたインコロイ 800 における表面酸化皮膜厚さの時間の経過に伴う変化を示す。⁹⁾ 時間の経過に伴い放物線則に従って厚さは増加し、50000 時間で約 10 μm に達する。インコロイ 800 は、Si の含有率が 0.5% を越えると剥離が顕著になる。これはインコロイ 800 では Si 含有率が多くなると表面酸化被膜相と金属相との間に SiO₂ が形成され、これが酸化皮膜の金属相への密着性を弱めるためである。このような酸化皮膜の剥離により腐食に対する保護性が失われてしまう。

3. 1. 2 浸炭、脱炭

高温 He 中では、He 不純物の組成、温度により耐熱材料に浸炭あるいは脱炭が生じることがある。浸炭、脱炭は材料の機械強度の低下をもたらす。著しい浸炭は材料の延性や衝撃特性を低下させ、脱炭は高温クリープ強度を低下させる要因となる。

図 3.8 に、インコネル 617、ナイモニック 86、ハステロイ X、インコロイ 800 について 700℃、800℃、900℃における He 環境下での時間の経過に伴う浸炭量の変化を示

す。¹⁰⁾この図より、700℃～900℃では、これらの材料は耐浸炭性は良好であるが、特にナイモニック 86 が優れているのは、形成された表面酸化皮膜に欠陥がなく保護性が特に良いからである。なお、インコネル 617、ハステロイ X、インコロイ 800 については、合金中の C 含有量が多いと耐浸炭性が悪化する傾向がある。

950℃以上の He 環境下では脱炭が生じる場合がある。Ni 基合金が 950℃で合金が炭化されるか脱炭されるかは、He 中の H₂O 含有量の微妙な違いに依存し、低 H₂O では炭化が主要であるが、高 H₂O では脱炭が主要となる。図 3.9 に 850℃～1000℃での He 環境下でのインコネル 617 の時間の経過に伴う重量変化を示す。¹¹⁾この図より、1000℃では、初期に重量の減少が見られるが、これは脱炭によるものである。また 950℃と 900℃では重量の増加割合が近い結果となっている。950℃の時の方が酸化がより顕著に生じているので酸化による重量増加は 950℃の方が明らかに大きくなるはずであるが、950℃では脱炭が生じたため重量増加の割合は 900℃の時との差は少ない。図 3.10 に 1000℃および 1050℃の He 環境下でのインコロイ 800、インコロイ 807、インコロイ 617、ハステロイ X の脱炭度を示す。⁹⁾この図より、ハステロイ X の脱炭量が比較的少ないことが分かる。図 3.11 に 1100℃の He にさらされた Ni 合金 MA754、1408、ハステロイ XR、113MA の時間の経過に伴う C 含有量の変化を示す。¹²⁾この図より、この温度ではこれらの全ての合金に脱炭が生じていることが分かる。

3. 2 機械強度

He 中で内部酸化や脱炭などを受けた材料は高温強度が低下する恐れがある。まず、大気中での合金の機械強度について見てみる。図 3.12 に大気中での各種耐熱合金の高温引張強度を比較して示す。⁹⁾この図より、1000℃では、引張強さはインコネル 617、インコネル 625、ハステロイ X が高く、インコロイ 800、インコネル 600 は低いことが分かる。図 3.13 に、大気中での各種耐熱合金のクリープ破断強度を比較して示す。この図より、インコネル 617、インコネル 625、ハステロイ X は高温長時間側の強度低下の割合が少ないようである。⁹⁾

次に、高温 He 中での機械強度について見てみる。図 3.14 に 1000℃の He 中でのインコネル 617 のクリープ破断強度を示す。⁹⁾この図より、インコネル 617 はヘリウムふん囲気中でクリープ破断強度が大気中よりも低下していることが分かる。また、図 3.15 に 1000℃の He 中でのインコロイ 617 のクリープ曲線の比較を示すが、この図からも He 中でのクリープ特性が大気中に比べて悪いことが分かる。¹³⁾この理由は、脱炭によるものである。また、図 3.16 に 850℃の He 中でのインコネル 800 のクリープ特性を示す。⁹⁾この図より、インコロイ 800 では He ふん囲気中でのクリープ伸び量が大気中よりも大きくなっている。図 3.17 に、800℃の He ふん囲気中でのクリープ曲線を示す。⁹⁾これより、He 雰囲気中でのクリープ破断強度は大気中よりも低下していることが分かる。クリープ破断強度は、316 ステンレス鋼では He 中では空気中の約 20%減、インコロイ 800 では約 10%減と見積もられるという報告もある。図 3.18 にハステロイ X の 900℃における He 中と空気中のクリープ特性の比較を示す。⁹⁾また、図 3.19 に、ハステ

ロイ X の 900℃におけるクリープひずみ-時間曲線を示す。⁹⁾ これらの図から分かるように、 Hastelloy X については、He 中でのクリープ破断強度の低下は比較的少ない。

He 中の引張強さに関して、 Hastelloy X とインコロイ 800 について、腐食された材料と熱時効材との引張強度比を、内部酸化による粒界腐食が閉める面積比で整理したものを図 3.20 に示す。¹⁴⁾ この図より、1000℃では粒界腐食の深さが増加すると、引張強度はいったん増加するが、その後は減少していくことが分かる。1000℃の He 中で 10000 時間さらされた場合の引張強さはさらされていないものの 83%になると予測されている。

4. 照射挙動

高温ガス炉の構造材料として用いられる耐熱合金のうち Hastelloy X およびインコロイ 800 の機械特性に及ぼす照射効果を検討する。高温ガス炉において、 Hastelloy X は中間熱交換器の伝熱管などの高温部構造材料の候補材であり、900℃を超えるような高温条件下で使用される。インコロイ 800 の改良材であるインコロイ 800H は制御棒構造用材料（被覆管、連結棒）の候補材である。¹⁷⁾ 高温ガス炉の制御棒は、通常の運転時では 400~600℃の温度で使用されるが、異常時には 700~850℃になる。 Hastelloy X およびインコロイ 800 とも、中性子照射により、延性の低下、クリープ強度の低下が生じる。特に、延性の低下は両材料とも著しいため、設計上この効果を考慮することが必要であると考えられている。

(1) 引張特性

図 4.1 に Hastelloy X の非照射材と照射材の引張試験で得られた応力-歪特性を示す。¹⁵⁾ この図から、照射材は非照射材に比較して、耐力が増加しているが、破断伸びは著しく低下していることが分かる。図 4.2 には、900℃での Hastelloy X の伸び量と照射量との関係を示す。¹⁵⁾ 図より、 Hastelloy X は照射量が増加すると伸び量は低下していくことが分かる。図 4.3 にインコロイ 800 の非照射材と照射材の引張試験で得られた応力-歪特性を示す。¹⁵⁾ 図より、インコロイ 800 も中性子照射の影響により、破断伸びが低下していることが分かる。図 4.4 に Ni 基の Hastelloy X、インコロイ 800 を含む Fe 基の合金の非照射材と照射材の引張試験で得られた伸び量の比較を示す。¹⁶⁾ これより、 Hastelloy X はインコロイ 800 に比較して、照射による延性の低下がより顕著であることが分かる。

(2) クリープ特性

図 4.5 に Hastelloy X の非照射材と照射材の 650℃における応力とクリープ破断時間との関係を示す。¹⁵⁾ また、図 4.6 にインコロイ 800 の未照射材と照射材の 705℃における応力とクリープ破断時間との関係を示す。¹⁵⁾ これらの図から、両材料とも照射材は未照射材に比較して破断時間が若干低下することが分かる。図 4.7 に Hastelloy X とインコロイ 800 について、照射材と非照射材の応力とクリープ破断時間の比較を示す。¹⁶⁾ 図より、非照射材では、 Hastelloy X の方がインコロイ 800 よりもクリープ破断時間は長いですが、照射材になるとそれが逆転し、インコロイ 800 の方が Hastelloy X よりもクリープ

破断が長くなっている。このような結果から、照射後の引張及びクリープ特性は共に、Fe 基合金の方が Ni 基合金よりも優れており、特に、Fe 基合金であるインコロイ 800 については、照射抵抗が非常に高いと結論している。インコロイ 800H については、700°C、 $2.3 \times 10^{24} \text{ n/m}^2$ の照射条件で、700°C ~ 900°C で照射材のクリープ破断時間は非照射材の 10 ~ 30% 程度であるとの報告がある。

5. まとめ

高温ガス冷却炉では一次冷却材として He を使用するが、He 中の不純物である H_2O , H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , N_2 などが高温条件下で構造材料と反応し、材料に酸化、浸炭、脱炭のような腐食を引き起こす。

JNC で開発が進められてきた炉心材料のオーステナイト鋼で、化学組成の点で実際の高温ガス冷却炉に使用されている材料である Fe 基合金のインコロイ 800 に比較的近いものは、高 Ni 鋼である。ただし、高温域での酸化特性の優れていないこと等からこの材料が使用できる温度範囲は 800°C 程度までとされており、それ以上の温度では、Ni 基合金のインコネル 617 や Hastelloy X が使用される。なお、Type 316 鋼では 700°C で酸化による重量増加が時間とともに直線的に増加していく特性があり、長時間使用には適さないことが分かった。インコネル 617 は、クリープ強度が He 雰囲気では大気中においてよりも減少するが、Hastelloy X は強度の低下は比較的少ない。従って、高温 He ふん囲気中で、非照射では、Hastelloy X が耐食性と機械強度が優れていることが分かった。ただし、この材料は照射後の延性の低下が顕著であり、耐照射特性が良くない。一方、インコロイ 800 は耐照射特性が優れている。これまでに開発されてきている耐熱合金に関しては以上のような特性から、その中から高温ガス冷却炉の炉心材料として高温 He ふん囲気中での耐食性と耐照射性の両方が優れた候補を見出すのは困難であると考えられる。尚、日本原子力研究所で開発が進められている Ni-18 ~ 19mass%Cr-20 ~ 22mass%W は図 5.1 に示すように均衡良く諸特性が優れていることが期待されており、炉心材料の候補として有力であると考えられる。¹⁷⁾

6. 参考文献

- 1) Kaneo Yamada
An Experimental Study on the Environmental Effect of the Constructional Materials in a Simulated HTGR Atmosphere
FAPIG 第 79 号・1975-11
- 2) Hirokazu Tsuji, Tomio Suzuki, Takashi Tsukada, Hajime Nakajima
Effect of Minor Elements on Corrosion Behavior of Ni-Cr-W Superalloys in HTGR Helium
JAERI-M report-91-136

- 3) Toshiyuki Hirano, Hiroshi Araki, Heitaro Yshida
Influence of Alloy Composition on the Corrosion Behavior in Simulated HTGR Helium
Proceedings JIMIS-3(1983):High Temperature Corrosion Transactions of the Japan Institute of Metals, Supplement 555-561
- 4) Norio Fukasako, Hirokazu Murase, Junzo Fujioka, Shozo Matsuda, Matsuoki Okuda
High Temperature Corrosion in Impure Helium Environments and Its Influence on Mechanical Properties of Heat-Resistance Alloys
Proceedings JIMIS-3(1983):High Temperature Corrosion Transactions of the Japan Institute of Metals, Supplement 539-546 1983
- 5) Takashi Izaki, Yasuo Nakai, Shigeki Shimizu, Takashi Murakami
Properties of Super Alloys for High Temperature Gas Reactor
FAPIG 第 79 号 · 1975-11
- 6) 仲西恒雄
高温ガス炉用構造材料について
FAPIG 第 69 号 · 1973-5
- 7) S.J.Allan, M.J.Dean
The Effect of Surface Condition on the Oxidation Behaviour of Austenitic Stainless Steels in Carbon Dioxide and Helium-based Coolants
Behaviour of high temperature alloys in aggressive environments 319-333 1980
- 8) Toshiyuki Hirano, Hiroshi Araki, Heitaro Yshida
Influence of Alloy Composition on the Corrosion Behavior in Simulated HTGR Helium
Proceedings JIMIS-3(1983):High Temperature Corrosion Transactions of the Japan Institute of Metals, Supplement 555-561
- 9) L.W.Graham
Corrosion of Metallic Materials in HTR-Helium Environments
Journal of Nuclear Materials 171(1990)76-83
- 10) H.G.A.BATES
The Corrosion behavior of High-Temperature Alloys during Exposure for Times up to 10,000h in Prototype Nuclear Process Helium at 700 to 900C
Nuclear Technology vol.66 Aug.1984
- 11) H.J.Christ, U.Kunecke, K.Meyer, H.G.Sockel

High Temperature Corrosion of the Nickel-based Alloy Inconel 617 in Helium Containing Small Amounts of Impurities
Materials Science and Engineering 87(1987)161-168

- 12) Isao Mutoh, Yuji Nakasone, Keijiro Hiraga, Tatsuhiko Tanabe
Corrosion Behavior of Ni-base Superalloys at 1373K in Simulated HTGR Impure Helium Gas Environment
Journal of Nuclear Materials 207(1993)212-220
- 13) Tsuneo Nakanishi
Creep Property of Heat Resistent Alloys for HTGR and Its Environment Effect
FAPIG 第 84 号 · 1977-2
- 14) Norio Fukasako, Hirokazu Murase, Junzo Fujioka, Shozo Matsuda, Matsuoki Okuda
High Temperature Corrosion in Impure Helium Environments and Its Influence on Mechanical Properties of Heat-Resistance Alloys
Proceedings JIMIS-3(1983):High Temperature Corrosion Transactions of the Japan Institute of Metals, Supplement 539-546 1983
- 15) James R. Lindgren
Irradiation Effects on High-Temperature Gas-Cooled Reactor Structural Materials
Nuclear Technology Vol.66 No.3(1984) 607-618
- 16) Katsutoshi Watanabe, Tatsuo Kondo, and Yutaka Ogawa
Post irradiation Tensile and Creep Properties of Heat-Resistant Alloys
Nuclear Technology Vol.66 No.3(1984) 630-638
- 17) Study of Heat-resistant Alloy Materials
JAERI-M report-92-90

表1.1 各国の高温ガス冷却炉のHe中不純物の分析例

炉	国	(μatm)						
		H ₂	CO	CO ₂	H ₂ O	CH ₄	N ₂	O ₂
DRAGON	英	20	12	0.4	1	3	3	<0.4
AVR	独	50~150	200~500	50~150	<1	2~10	5~50	--
Peach Bottom	米	230	10	<1	<1	23	10~20	<1

(全圧力は40atm程度と推定される。)

表2.1 耐熱合金の化学組成 (wt%)

	Ni	Cr	Co	Mo	Nb	W	Al	Ti	Fe	Mn	Si	P	S	C	Zr	Y ₂ O ₃
インコイ800	32.63	21.22	--	--	--	--	0.33	0.25	43.63	1.22	0.64	0.011	0.008	0.06	--	--
インコイ807	40.01	20.12	8.51	--	1.01	4.7	0.272	0.31	23.72	0.6	0.67	0.012	0.004	0.059	--	--
インコネル617	56.44	20.5	12.5	8.5	--	--	1.2	0.35	--	0.04	0.43	0.004	0.005	0.03	--	--
インコネル600	72	14	--	--	--	--	--	--	6	1	0.5	0.03	0.015	0.15	--	--
インコネル625	62.64	21.98	0.01	9.1	3.42	--	--	--	2.01	0.22	0.33	0.004	0.004	0.025	--	--
ハステロイX	49.51	21.28	0.79	8.99	--	0.57	--	--	17.86	0.54	0.39	--	--	0.07	--	--
ナイモニックPE16	43.12	16.36	--	3.95	--	--	1.5	1.26	33.76	--	--	--	--	--	0.05	--
ナイモニック86	60.74	24.48	0.85	9.89	--	0.03	0.031	0.02	1.83	0.07	0.21	--	--	0.053	--	--
I13MA	58.45	23	--	--	--	18	--	0.5	--	--	--	--	--	0.05	--	--
I40K	55.96	26	--	0.5	--	17	--	0.5	--	--	--	--	--	0.04	--	--
MA754	61.85	20	--	--	--	--	0.3	0.5	0.3	--	--	--	--	0.05	--	0.6
Type316	13.9	17	--	2.54	0.34	--	0.01	0.04	63.65	1.53	0.66	--	--	0.08	--	--
高Ni鋼	35.5	15	--	2.4	0.35	1.6	--	--	44.88	0.2	--	0.25	--	0.05	--	--
PNC1520	20.3	14.31	0.02	2.44	0.1	--	0.026	0.28	59.8	1.81	0.84	0.024	0.005	0.059	0.01	--

表3.1 パラメータn,Kの評価値

合金	n	K
インコロイ800	0.59	3.1×10^{-2}
インコネル617	1.62	7.8×10^{-6}
ハステロイX	0.34	1.1×10^{-1}
ナイモニックPE16	0.70	2.3×10^{-2}

表3.2 パラメータKの評価値 ($\text{mg}^2/\text{cm}^4 \cdot \text{h}$)

	ハステロイX	インコロイ800	インコネル617
800°C	1.0×10^{-5}	2.7×10^{-4}	2.6×10^{-4}
900°C	2.1×10^{-4}	1.1×10^{-3}	1.4×10^{-3}
1000°C	7.1×10^{-4}	5.1×10^{-3}	4.4×10^{-3}

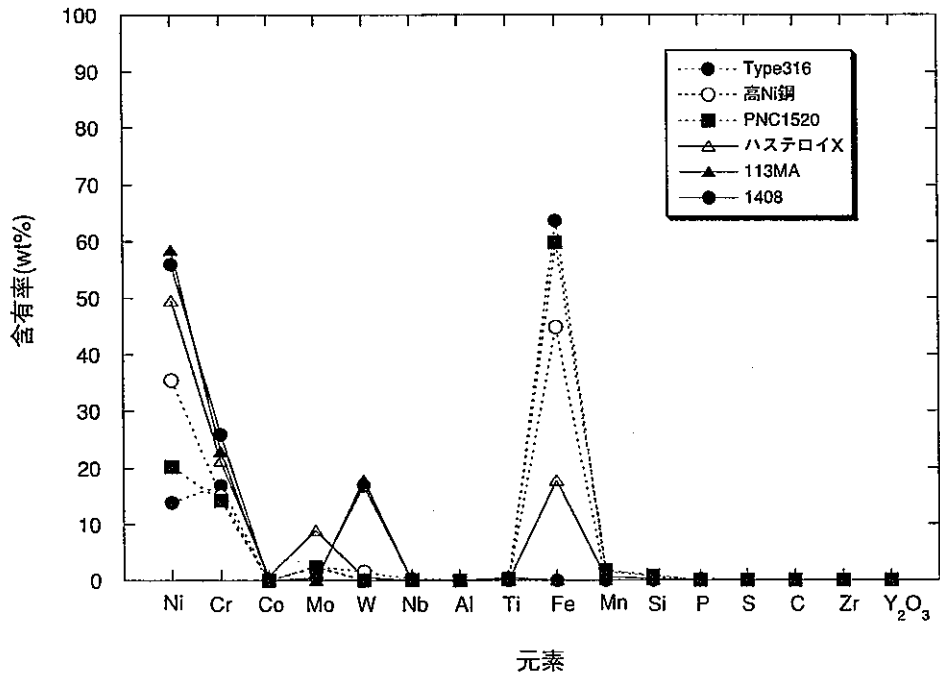


図 2.1 耐熱合金の材料組成

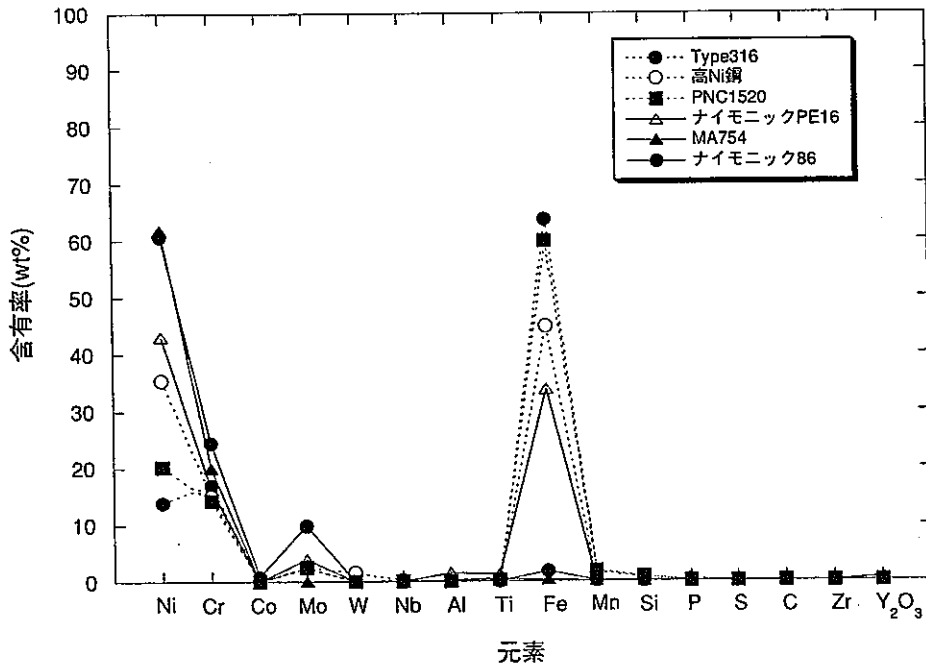


図 2.2 耐熱合金の材料組成

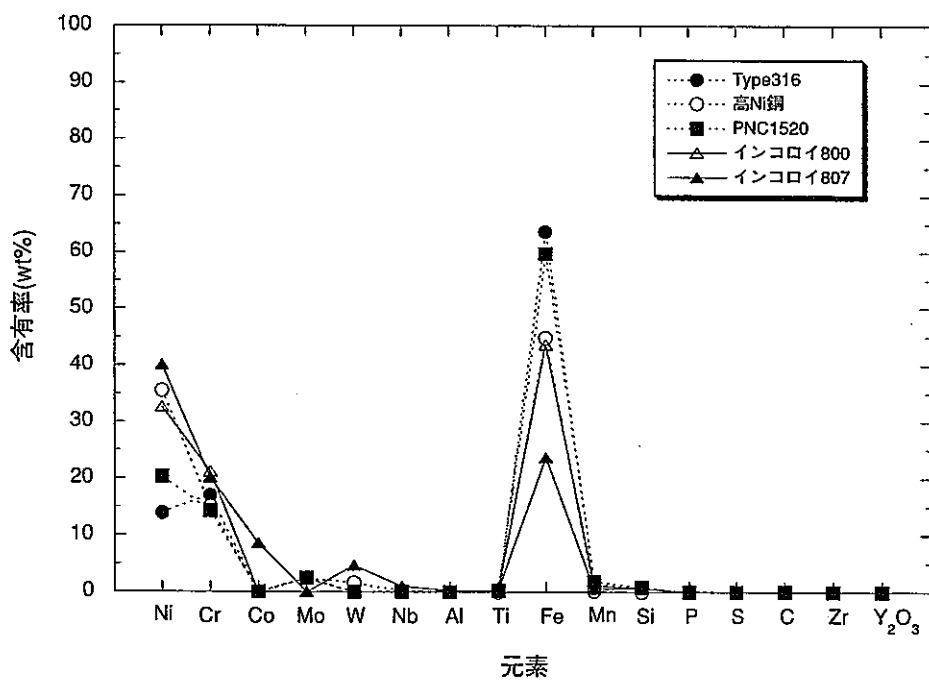


図 2.3 耐熱合金の材料組成

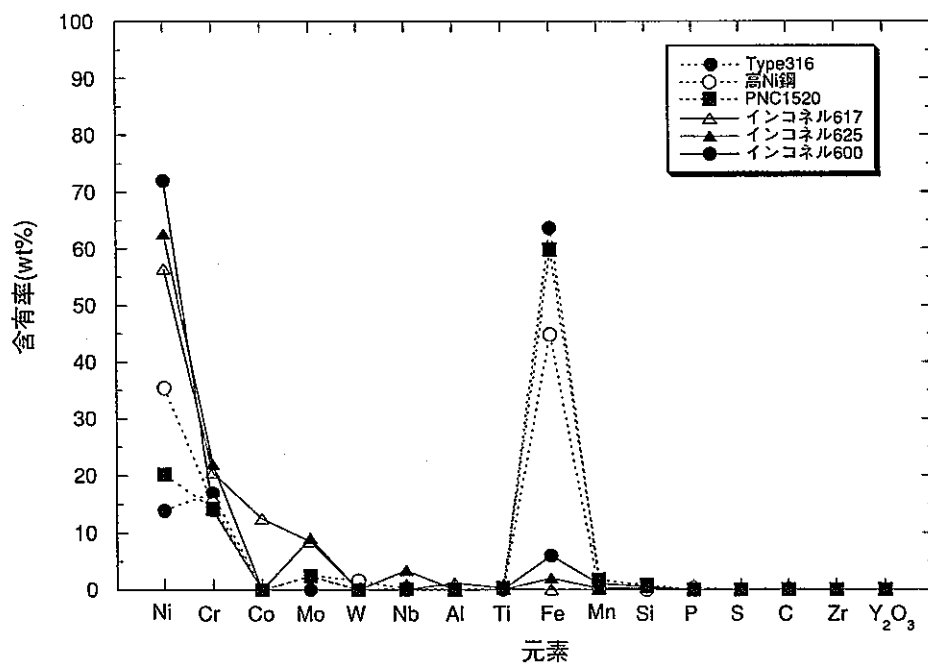


図 2.4 耐熱合金の材料組成

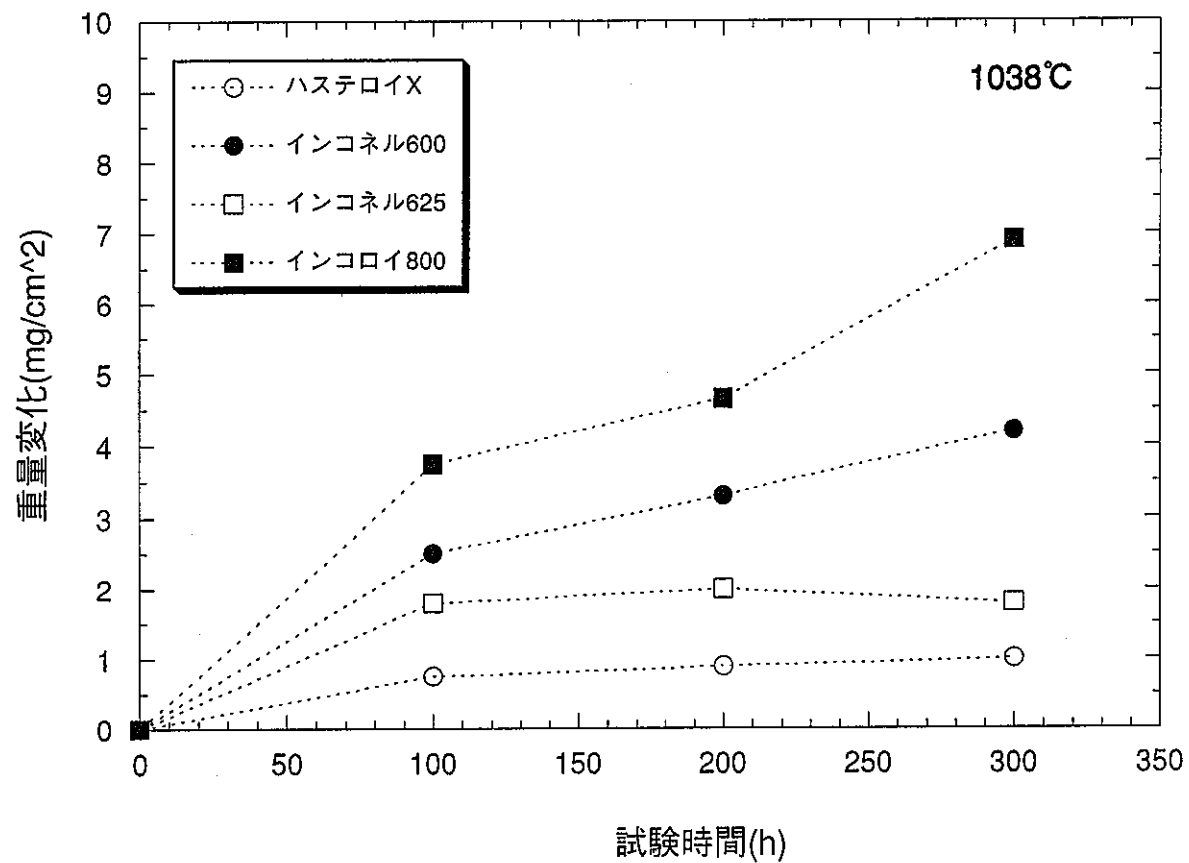


図 3.1 He 中における各種耐熱合金の 1038°Cでの重量変化

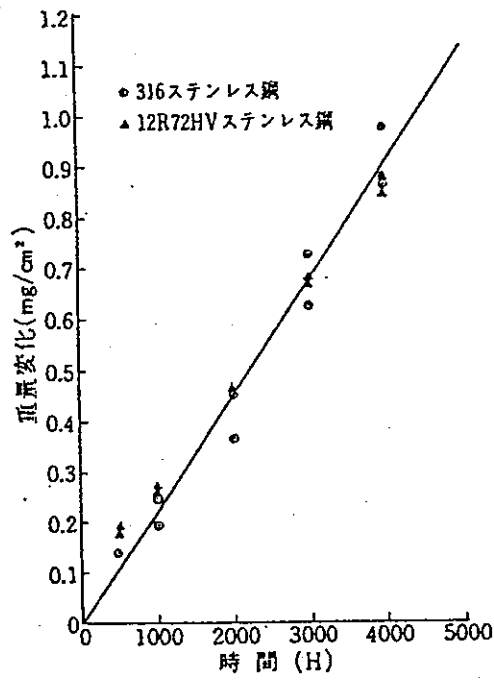


図 3.2 316 および 12R72HV ステンレス鋼の He 中での重量変化

$H_2O/H_2/CO = 50/500/500 \mu$ ats $700^\circ C$

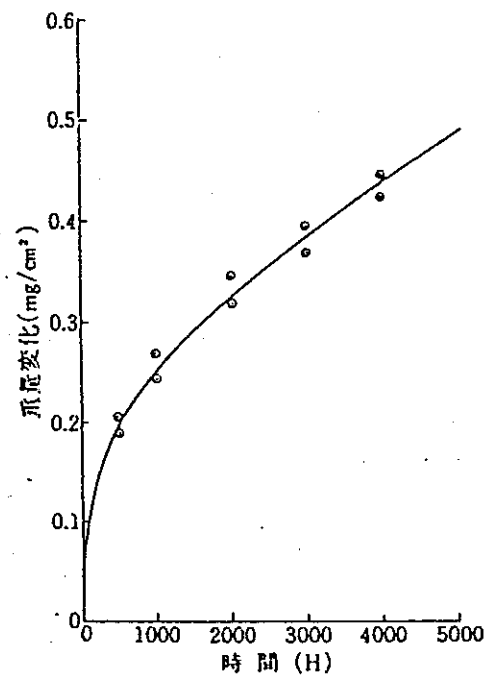


図 3.3 インコロイ 800 の He 中での重量変化

$H_2O/H_2/CO = 50/500/500 \mu$ ats $700^\circ C$

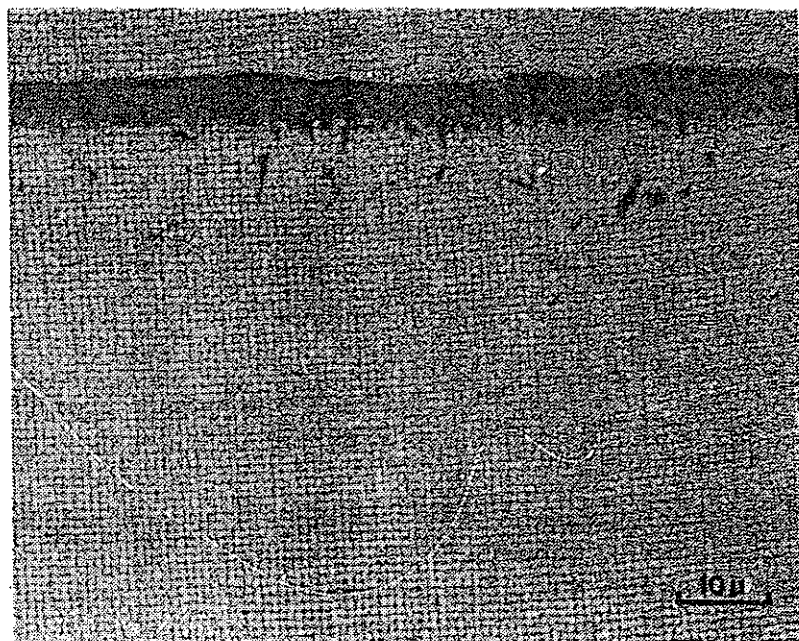


图 3.4 Metallographic cross section of Type316 after 12000h in He at 1023K (unetched)

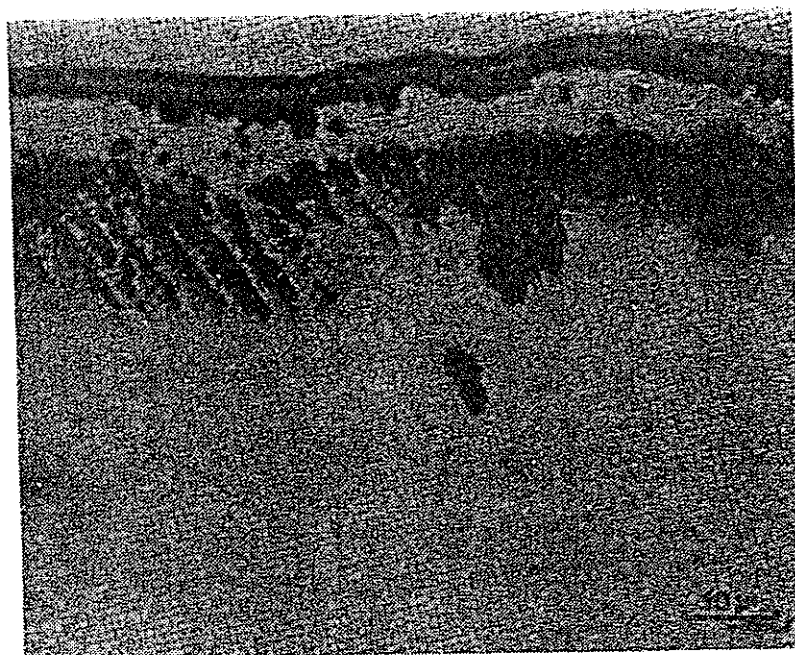


图 3.5 Metallographic cross section of Alloy 800 after 11200h in He at 1023K (unetched)

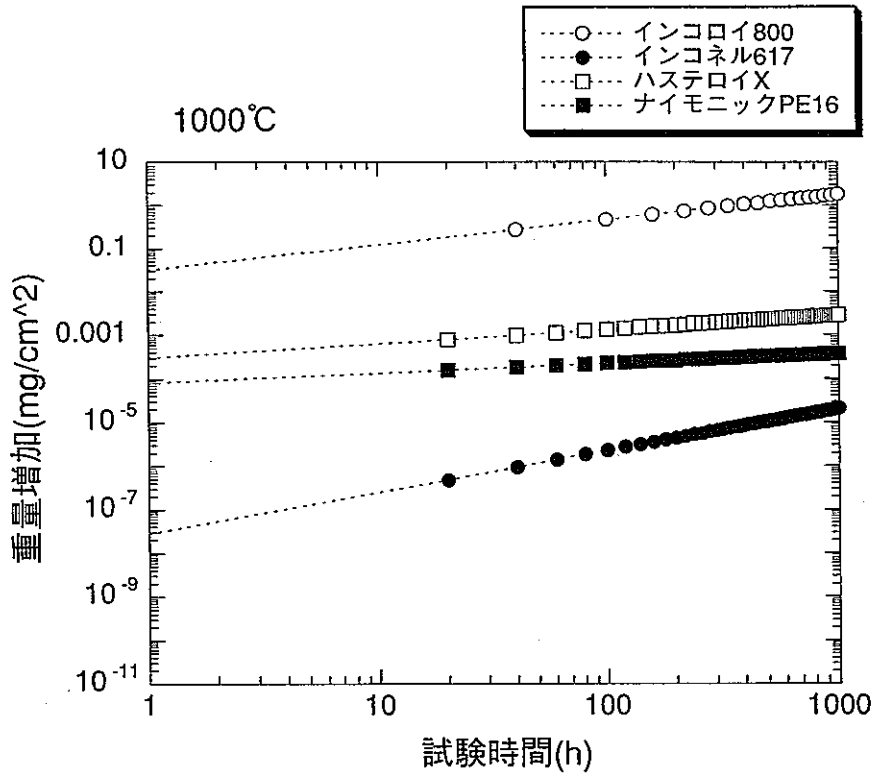


図 3.6 各種耐熱合金の式 (1) による重量増加の割合

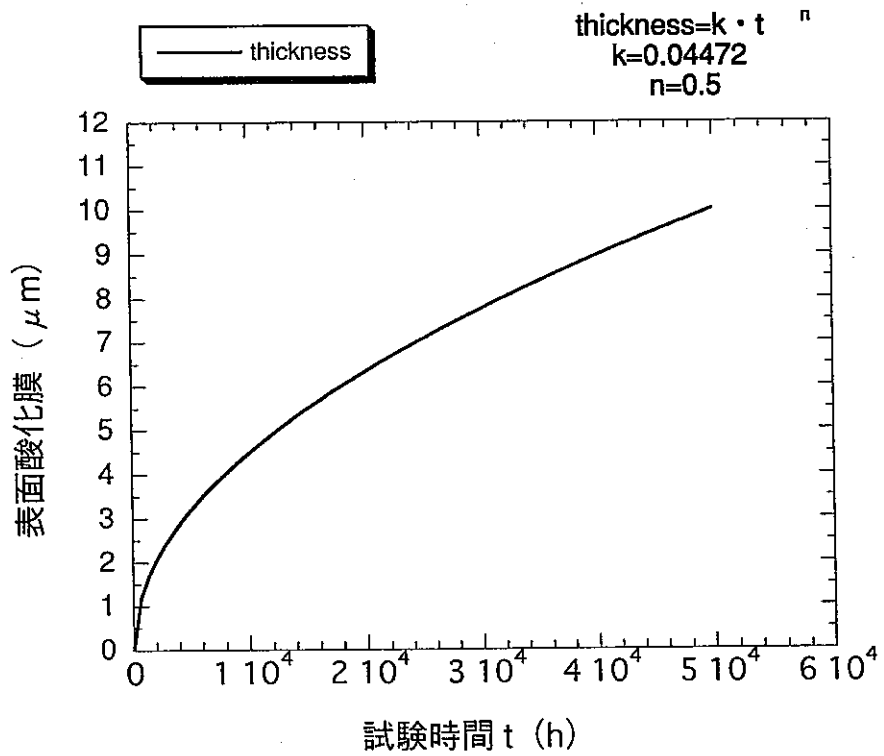
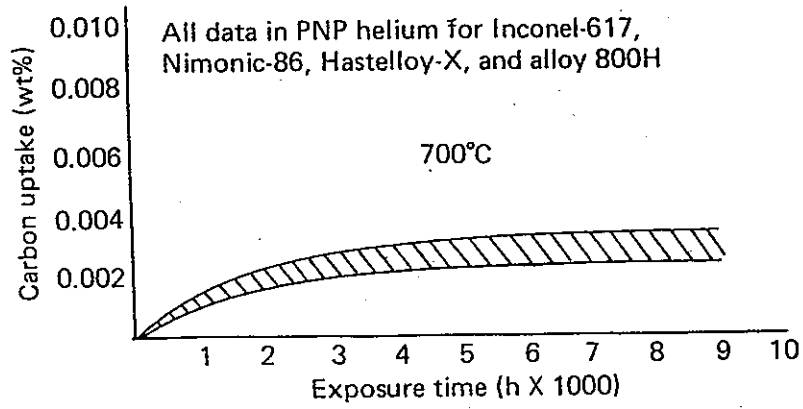
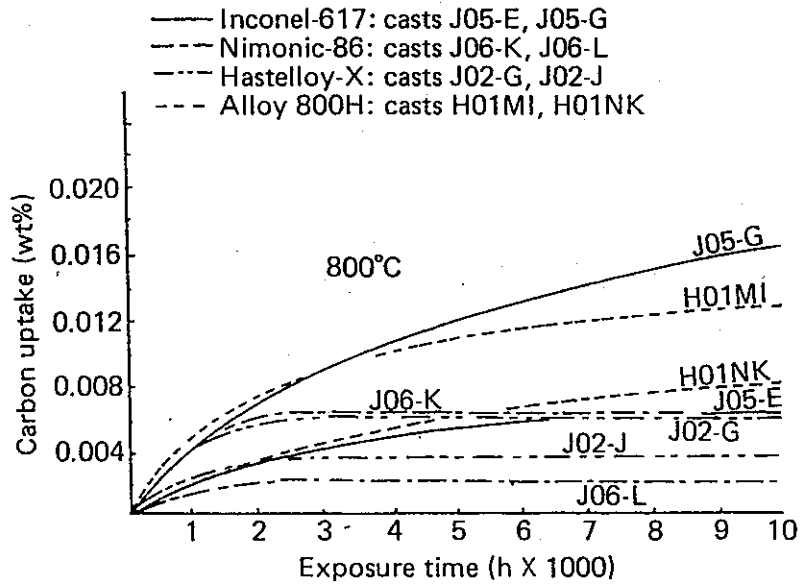


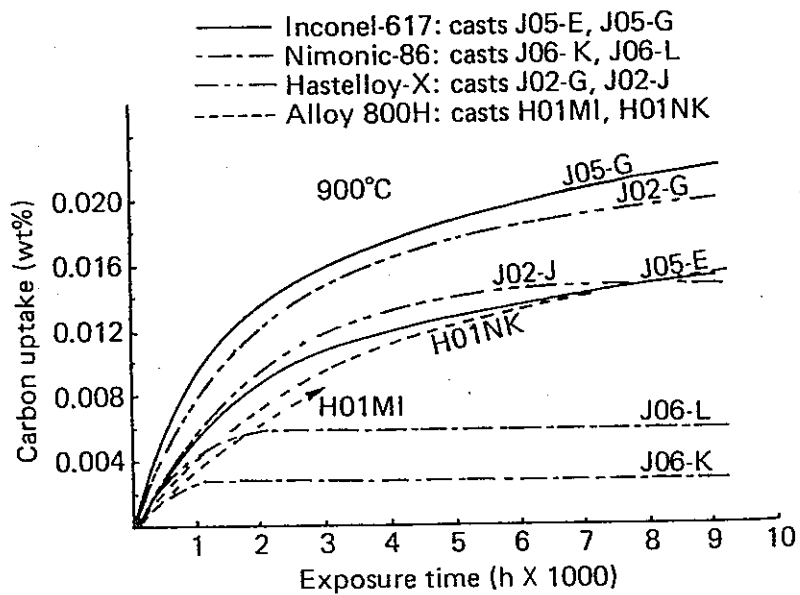
図 3.7 800°Cの He にさらされたインコロイ 800 に生じた表面酸化被膜の変化



☒ 3.8(1) Scatterband for the carburization rate of the four PNP alloys at 700°C



☒ 3.8(2) Carburization rates of the four PNP alloys at 800°C



☒ 3.8(3) Carburization rates of the four PNP alloys at 900°C

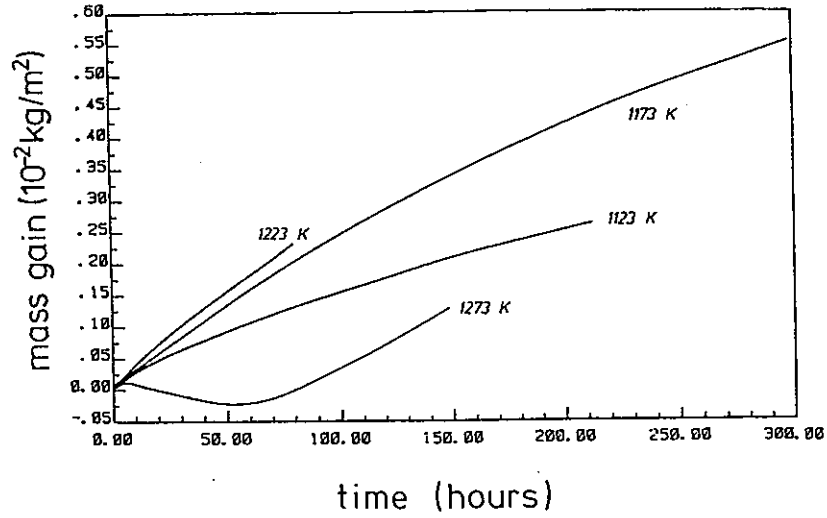


図 3.9 Thermogravimetric results for Inconel 617 in HHT-He

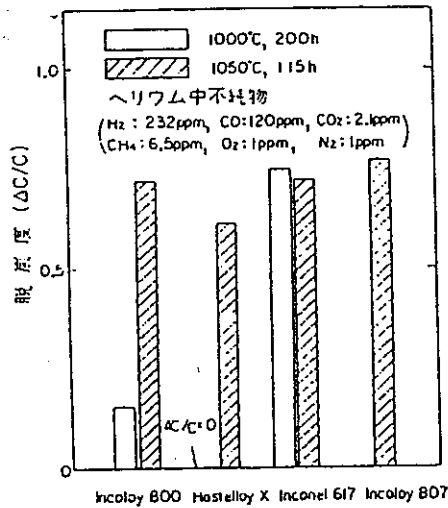


図 3.10 ヘリウム雰囲気中における各種耐熱合金の脱炭度

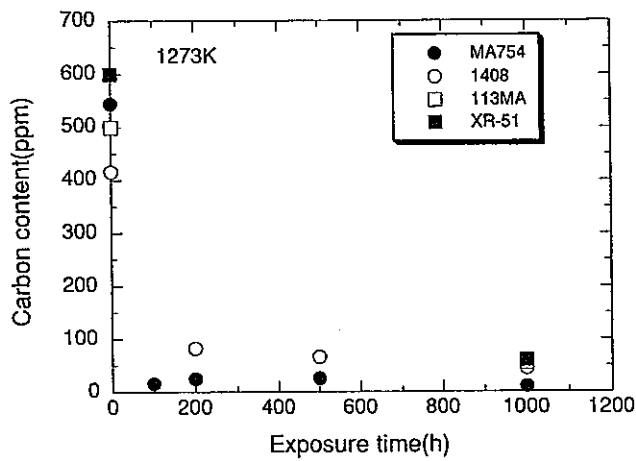


図 3.11 炭素含有量の履歴

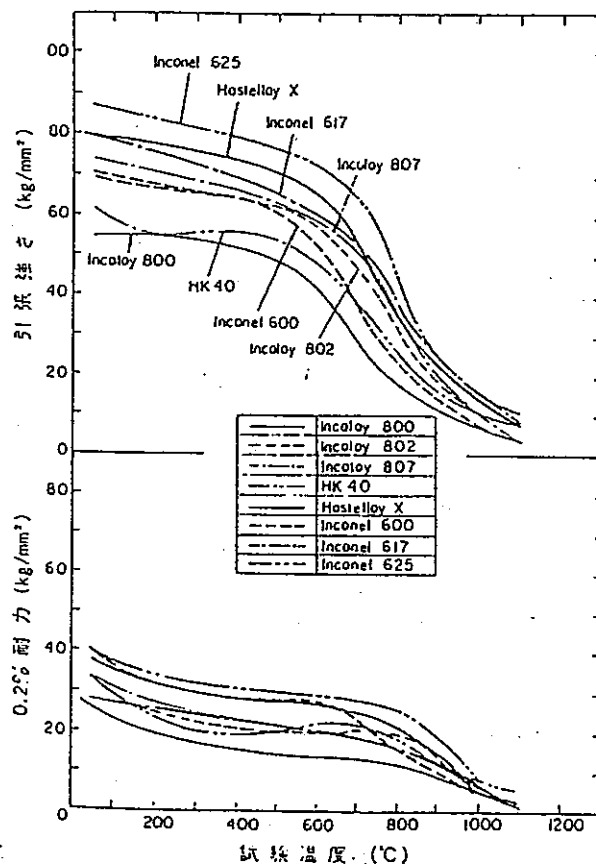


図 3.12 各種耐熱合金の高温引張強度の比較

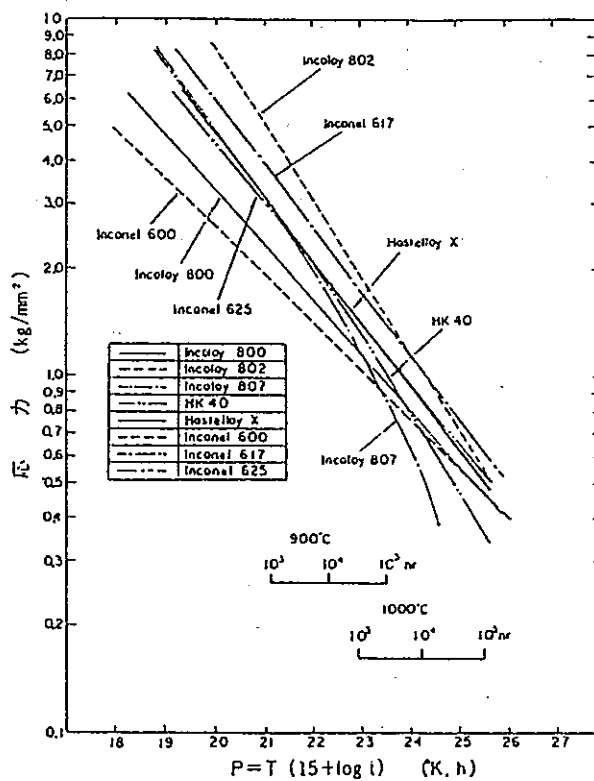


図 3.13 各種耐熱合金のクリープ破断強度 (大気中)

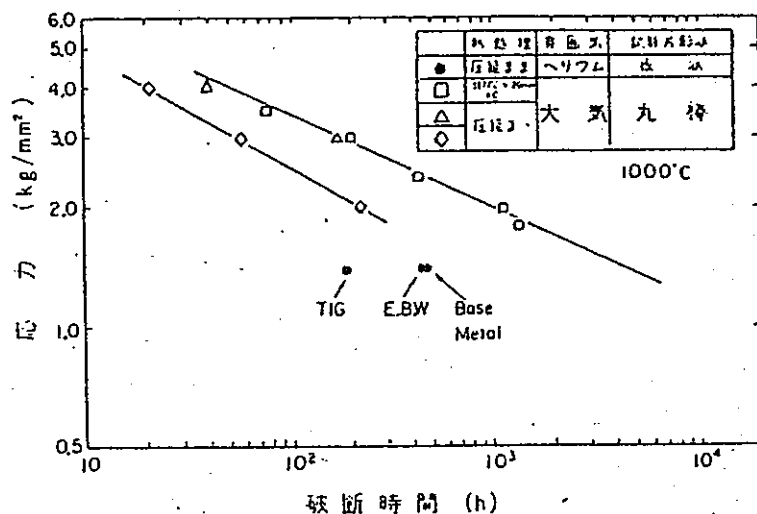


図 3.14 インコネル 617 のヘリウム雰囲気におけるクリープ破断強度 (1,000°C)

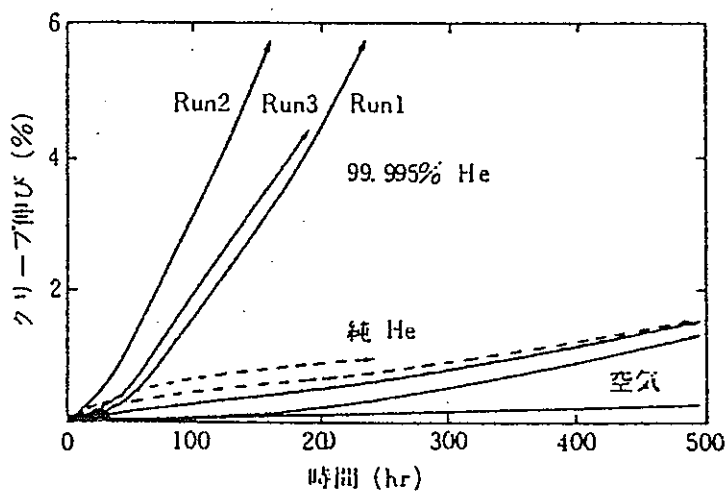


図 3.15 インコネル 617 の He 中と空気中のクリープ曲線

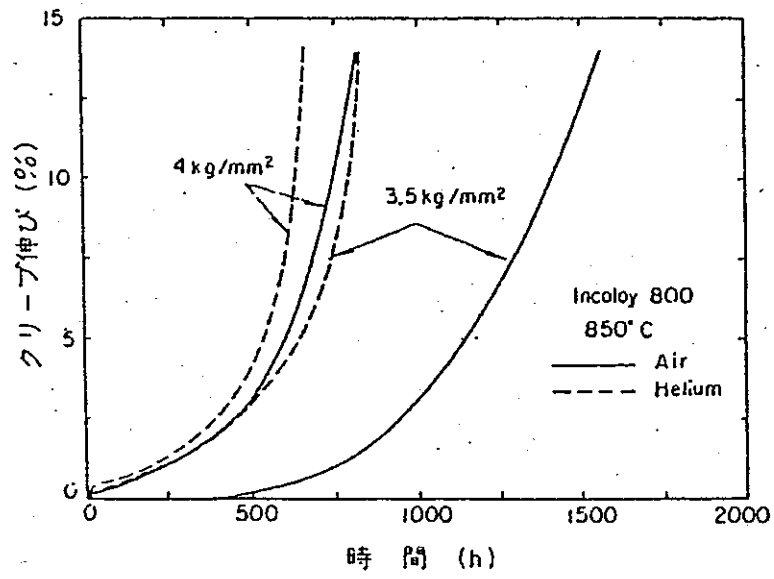


図 3.16 インコネル 800 のヘリウム雰囲気におけるクリープ特性 (850°C)

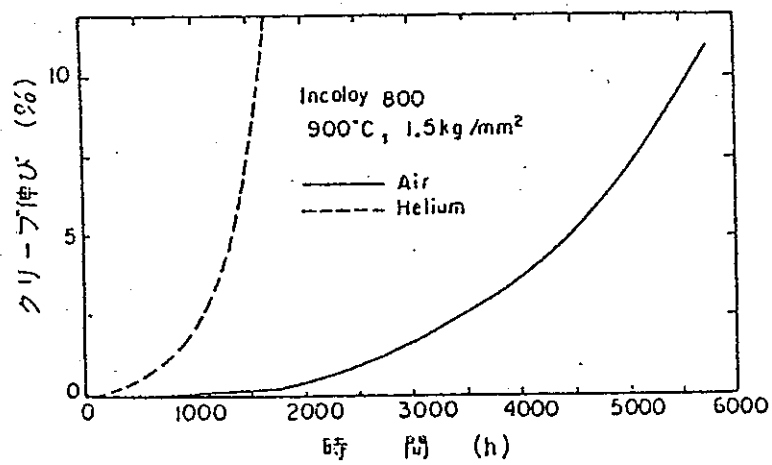


図 3.17 インコネル 800 のヘリウム雰囲気におけるクリープ特性 (900°C)

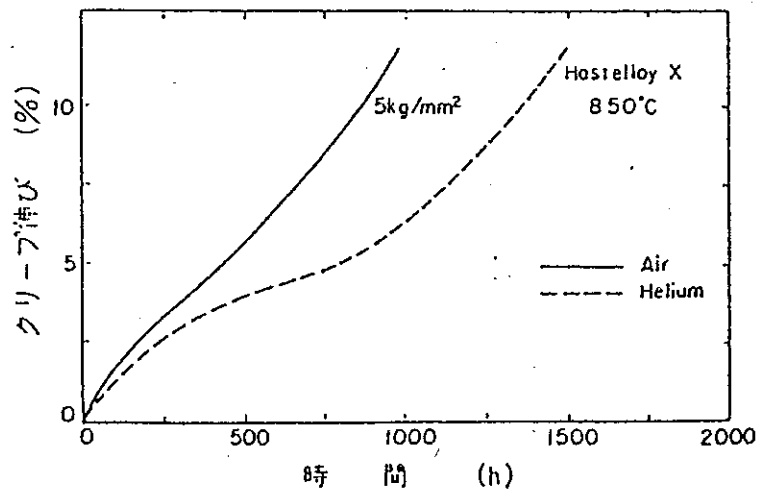


図 3.18 ハステロイ X のヘリウム雰囲気におけるクリープ特性 (850°C)

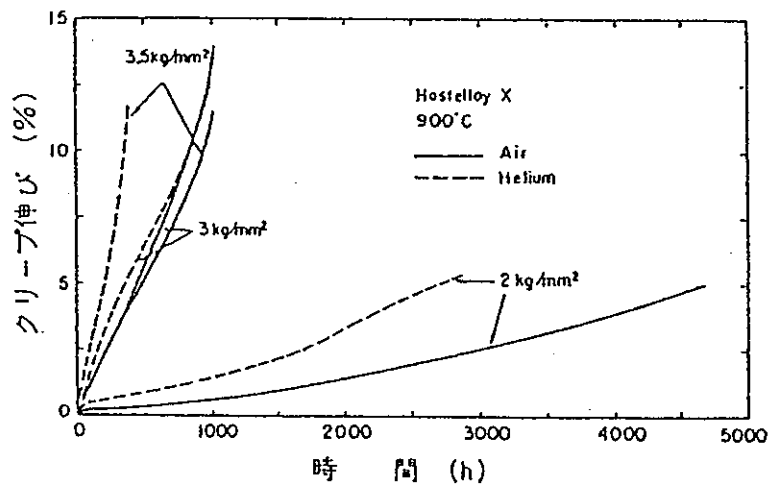
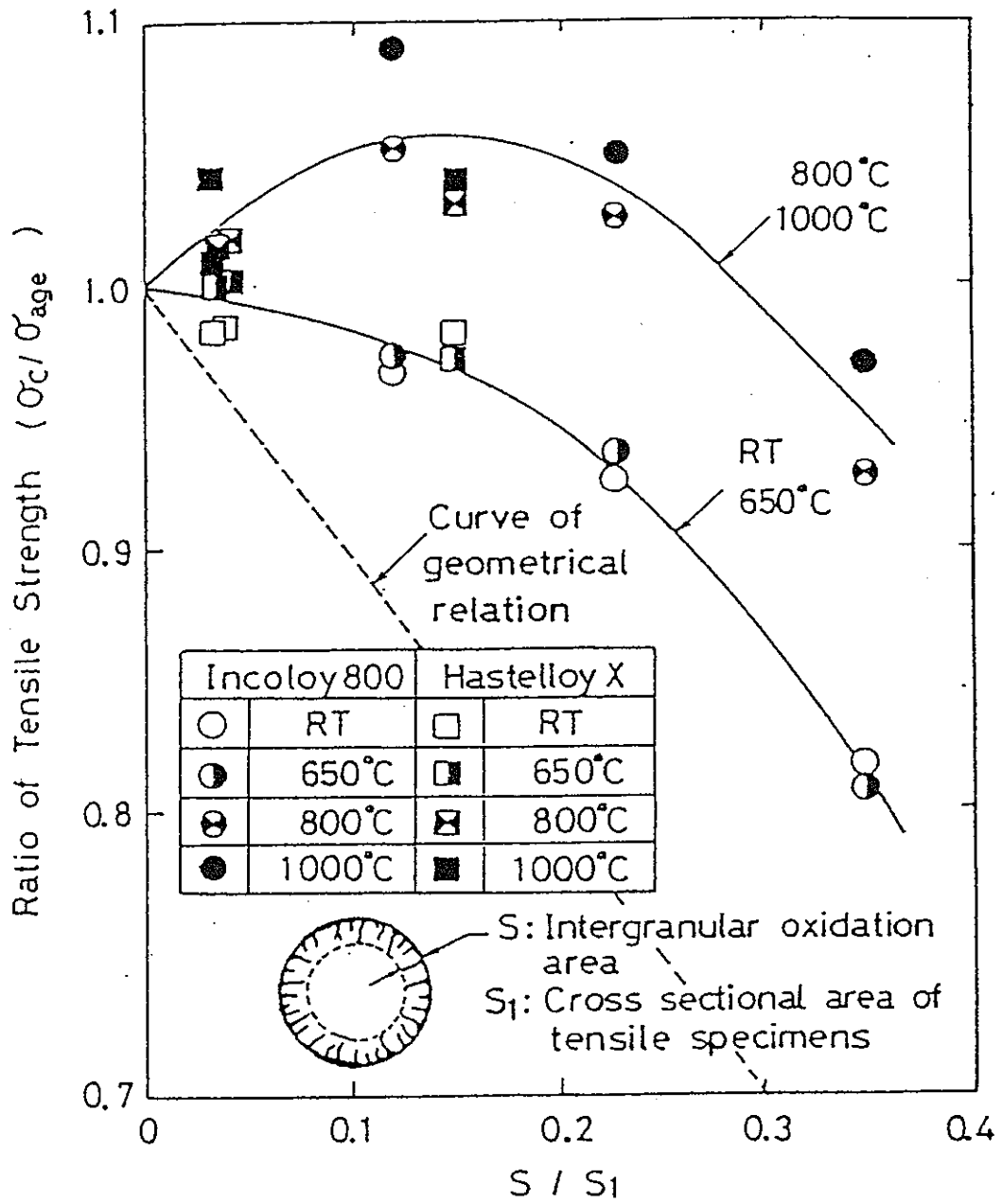
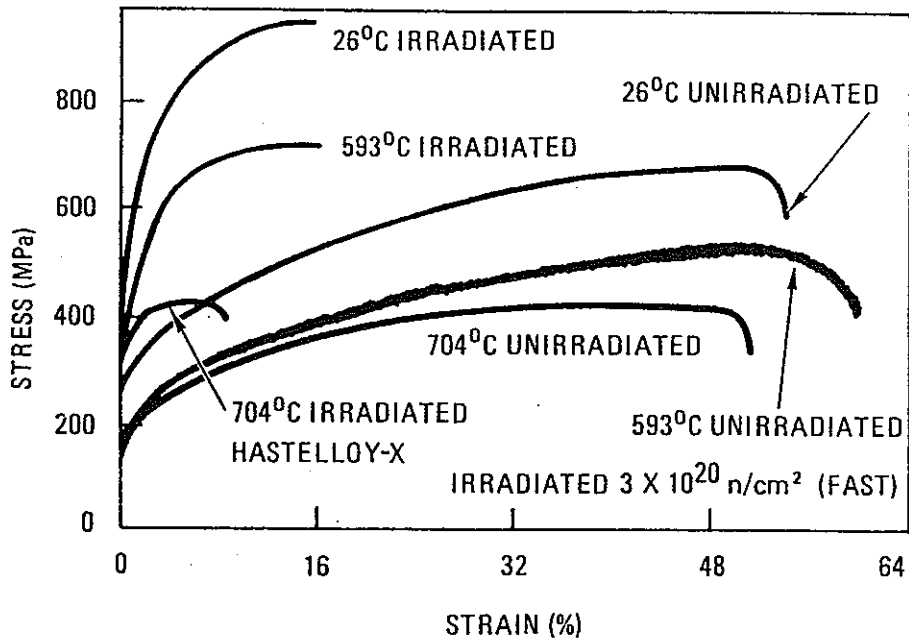


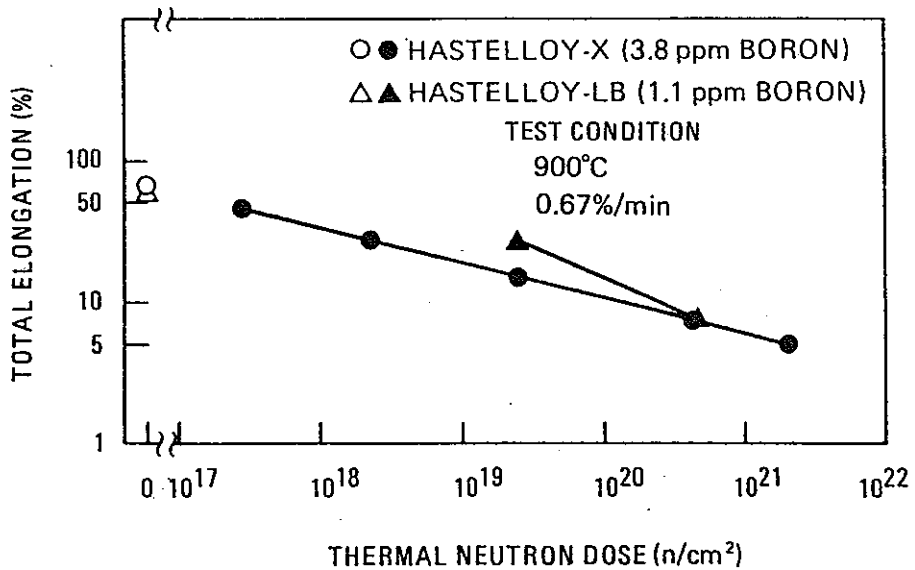
図 3.19 ハステロイ X のヘリウム雰囲気におけるクリープ特性 (900°C)



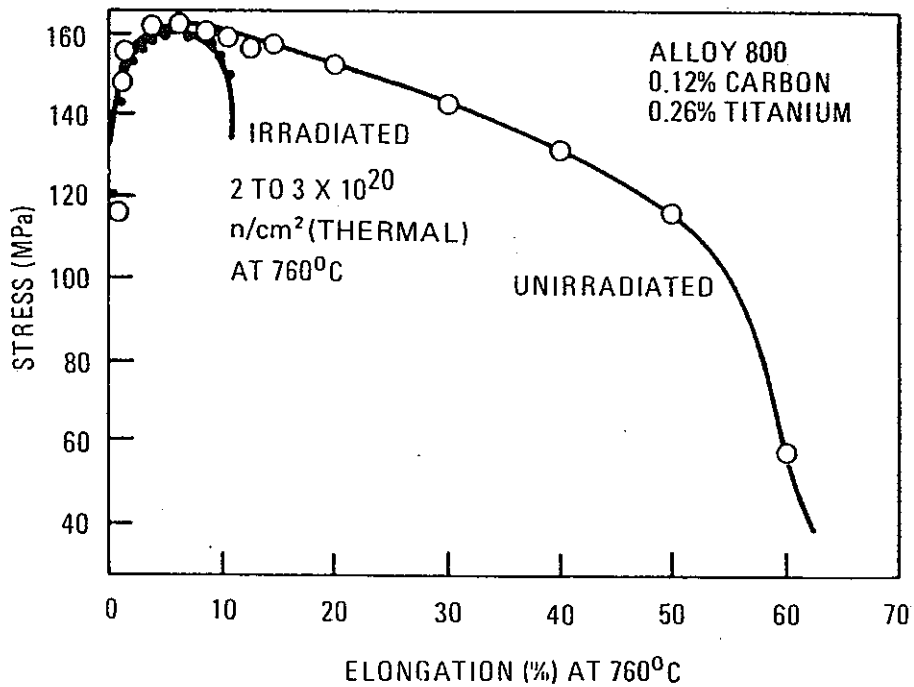
3.20 Effect of intergranular oxidation on strength ratio



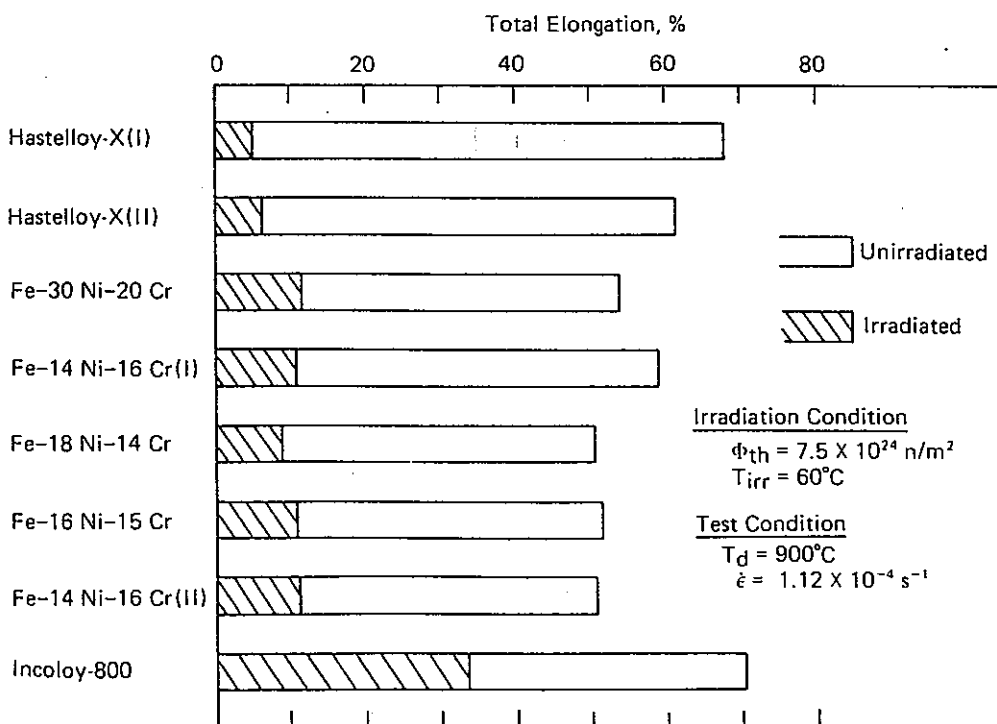
☒ 4.1 Stress-strain curves for Hastelloy-X before and after irradiation to fast neutron exposure of $3.3 \times 10^{20} \text{ n/cm}^2$



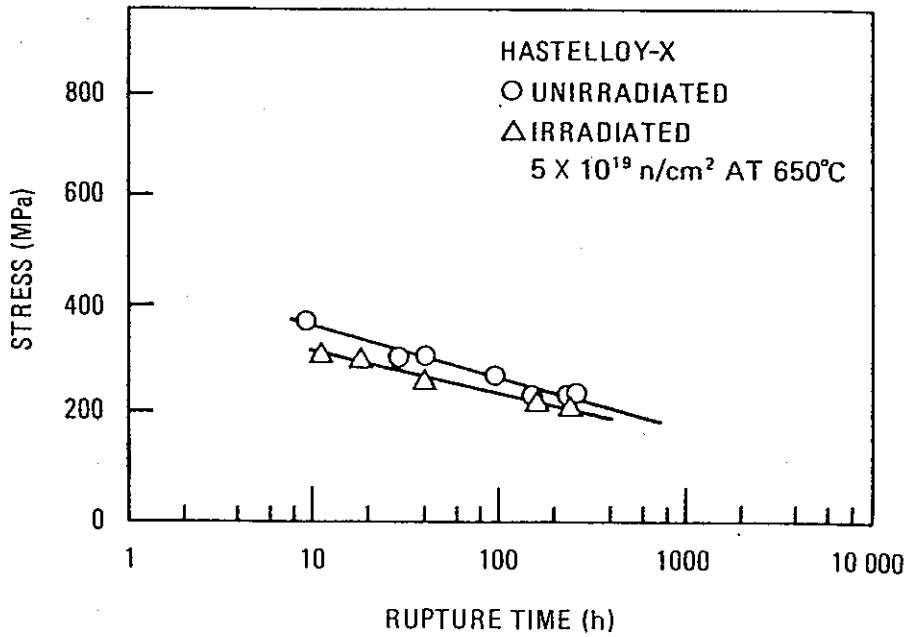
☒ 4.2 Effect of thermal neutron dose on total elongation in irradiated Hastelloy-X and-XR



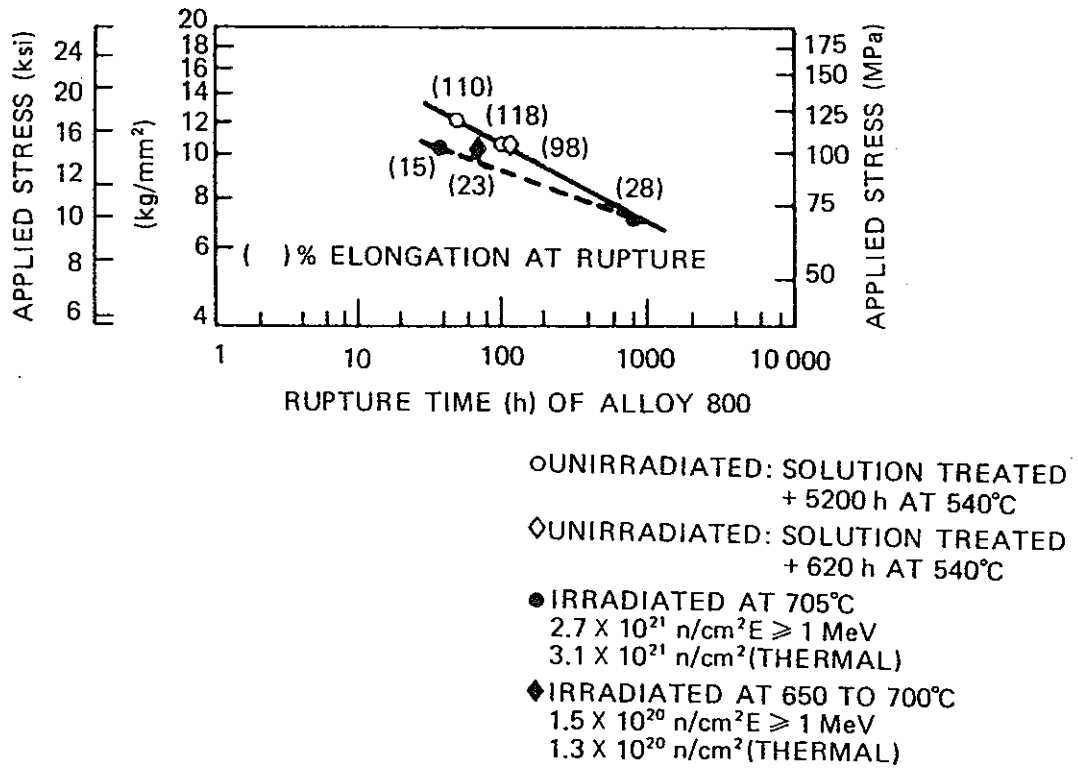
☒ 4.3 Tensile stress-strain curves from irradiated and control samples of alloy 800 containing 0.12% carbon and 0.26% titanium at 760°C and 0.002% per min. After an 1150°C anneal, material was irradiated to 2 to 3 × 10²⁰ n/cm² at 760°C or soaked at 760°C (control)



☒ 4.4 Loss of high-temperature ductility due to irradiation in various austenitic alloys with different nickel content



☒ 4.5 Stress-rupture strength of Hastelloy-X specimens at 650°C



☒ 4.6 Creep rupture results at 705°C of unirradiated and irradiated alloy 800

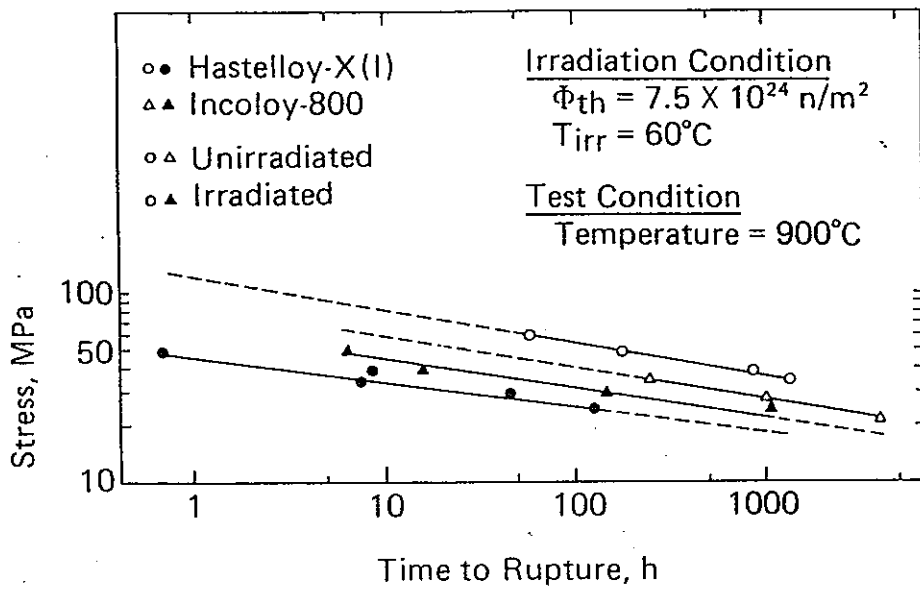


図 4.7 Stress versus rupture life for Hastelloy-X(I) and Incoloy-800

Ni-Cr-W系超耐熱合金

既存の耐熱合金との性能比較
 (新たに開発したNi-Cr-W系合金は
 均衡良く諸特性が優れている)

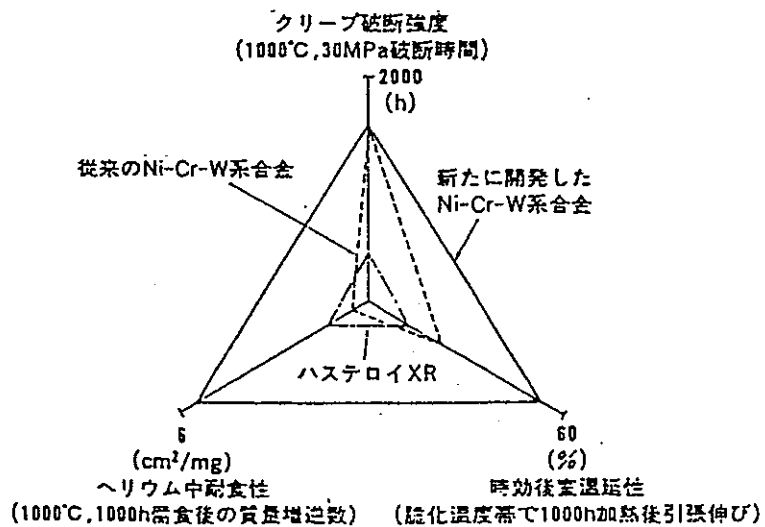


図 5.1 Ni-Cr-W 系超耐熱合金