

JAERI-M  
91-024

遠隔操作による電気化学的腐食測定技術の開発

1991年3月

芝 清之・塙田 隆・中島 甫・松島 秀夫  
高橋五志生・園部 清美・小松 俊雄

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

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

JAERI-M reports are issued irregularly.

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

©Japan Atomic Energy Research Institute, 1991

編集兼発行 日本原子力研究所  
印 刷 いばらき印刷株

遠隔操作による電気化学的腐食測定技術の開発

日本原子力研究所東海研究所燃料・材料工学部

芝 清之・塙田 隆・中島 甫・松島 秀夫<sup>+</sup>

高橋五志生<sup>+</sup>・園部 清美<sup>+</sup>・小松 俊雄<sup>+</sup>

(1991年2月2日受理)

軽水炉の炉心で使用される構造材料(主にステンレス鋼)は、中性子線の照射を受けて金属組織的変化を生じ、その結果として高温水中における耐食性が非照射材に比べ変化することが予想される。また、炉心内のγ線は水環境に放射線分解などの影響を与え、材料の腐食挙動に対し影響を及ぼす。近年、このような炉内での照射を原因として生ずる構造材料の環境劣化の研究が行われている。ここではこのような研究に関連して、中性子照射を受けた材料の腐食特性を電気化学的に測定することを目的とし、ホットセル内で遠隔操作により測定するための技術を開発した。これにより重照射材の電気化学的腐食測定が可能となった。

Development of Technique for Remote Controlled  
Electrochemical Corrosion Measurement

Kiyoyuki SHIBA, Takashi TSUKADA, Hajime NAKAJIMA, Hideo MATSUSHIMA<sup>+</sup>  
Ishio TAKAHASHI<sup>+</sup>, Kiyomi SONOBE<sup>+</sup> and Toshio KOMATSU<sup>+</sup>

Department of Fuels and Materials Research  
Tokai Research Establishment  
Japan Atomic Energy Research Institute  
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received February 2, 1991)

Structural materials used in core of LWR (mainly austenitic stainless steels) have some metallurgical changes due to neutron irradiation, so it seems that corrosion resistance in high temperature water will change from unirradiated materials. Furthermore  $\gamma$ -ray also affects to the water chemistry, for example, radiation induced radicals, and makes some effects to the corrosion behavior of materials. Recently such environmental degradation of structural materials due to irradiation in reactor is studied. One of these studies, remote controlled technique was established to measure electrochemical corrosion characteristics for heavily irradiated materials.

Keywords: Remote Controlled Electrochemical Corrosion Measurement,  
Austenitic Stainless Steels, Neutron Irradiation,  
Environmental Degradation, Irradiation Induced Segregation,  
Irradiation Assisted Stress Corrosion Cracking,  
Grain Boundary Segregation

---

+ Department of Research Reactor Operation

## 目 次

1. 概要 .....	1
2. 試験装置 .....	2
2.1 試料 .....	2
2.2 試料ホルダー .....	2
2.3 参照極 .....	3
2.4 測定槽 .....	3
2.5 ホットセル .....	3
3. 試験方法 .....	3
3.1 試験手順 .....	3
3.2 測定項目 .....	4
3.2.1 直流測定 .....	4
3.2.2 交流測定 .....	7
3.3 標準試料を用いた測定 .....	8
3.4 測定系に対する $\gamma$ 線の影響 .....	8
4. 試験結果 .....	8
4.1 標準試料を用いた測定結果 .....	8
4.2 測定系に対する $\gamma$ 線の影響 .....	8
4.3 照射材を用いた測定 .....	9
5. 問題点・今後の課題 .....	9
5.1 試料の研磨について .....	9
5.2 試料の形状について .....	9
5.3 試料ホルダーについて .....	10
5.4 塩素イオンの混入について .....	10
6. まとめ .....	10
謝 辞 .....	11
参考文献 .....	11

## Contents

1. Abstract .....	1
2. Equipment .....	2
2.1 Specimen .....	2
2.2 Specimen Holder .....	2
2.3 Reference Electrode .....	3
2.4 Electrochemical Cell .....	3
2.5 Hot Cell .....	3
3. Test Method .....	3
3.1 Sequence of Testing .....	3
3.2 Measuring Technique .....	4
3.2.1 DC Measurement .....	4
3.2.2 AC Impedance Technique .....	7
3.3 Measurement for Standard Specimen .....	8
3.4 Effect of Gamma ray for Measuring System .....	8
4. Results .....	8
4.1 Measurement for Standard Specimen .....	8
4.2 Effect of Gamma ray for Measuring System .....	8
4.3 Measurement for Irradiated Specimen .....	9
5. Problems for Future Works .....	9
5.1 Polishing of Specimen .....	9
5.2 Dimension of Specimen .....	9
5.3 Specimen Holder .....	10
5.4 Chlorine Ion .....	10
6. Summary .....	10
Acknowledgments .....	11
References .....	11

## 1. 概要

原子炉の炉心で使用される構造材料（主にオーステナイト系ステンレス鋼）は、供用中に中性子線の照射を受け、金属組織的変化（格子欠陥の導入、照射誘起偏析、照射誘起析出等）を生じる。これらの組織的な変化は、材料の諸性質に影響を及ぼすことが知られている。その一つに高温高圧水中での耐食性の問題がある。例えば、ステンレス鋼の耐食性は主にCrの添加により得られているが、Fig. 1に示すように溶質原子であるCrは中性子線照射による照射誘起偏析により結晶粒界において逆偏析を生じCr濃度が低下し、その結果として結晶粒界の耐食性が低下することが考えられる。この照射誘起偏析によるCr濃度の低下は熱銳敏化による結晶粒界近傍でのCr濃度低下と異なり、溶接熱によるCr炭化物の析出を必要としない。また、炉心内での $\gamma$ 線による水の放射線分解も材料の腐食挙動に影響を及ぼす。炉内材料の腐食挙動に及ぼす照射の影響をまとめるとFig. 2のようになる。このように原子炉内での照射は炉内構造材料の耐食性に複雑な影響を及ぼすと考えられる<sup>(1), (2)</sup>。

このような材料の環境劣化問題に関連して近年 I A S C C ( Irradiation Assisted Stress Corrosion Cracking) という現象が注目されるようになってきた<sup>(3), (4)</sup>。これは軽水炉などの高温高圧水中で材料が長期間の中性子線照射を受けるとき、溶接熱銳敏化を受けていない母材部において応力腐食割れを生じる現象である。I A S C C の原因は中性子線照射により生ずる結晶粒界におけるCrの逆偏析、P、S及びSiの偏析、 $\gamma$ 線による水の放射線分解等の相乗効果ではないかと考えられている。このI A S C C の問題は軽水炉の長寿命化の点からみて将来重要な課題の一つになると考えられており、その機構を解明すると共に、対策技術を検討しておく必要がある<sup>(5), (6)</sup>。また、高転換軽水炉や将来の核融合炉のように、さらに高エネルギーの中性子線を多量に受けるシステムではこのI A S C C の問題はより重要な課題になると考えられる<sup>(7)</sup>。

I A S C C の研究のためには中性子照射を受けた材料の耐食性を評価する必要がある。材料の腐食特性を調べる方法の一つに電気化学的測定法がある。電気化学的測定法は化学腐食測定法に比べ、データの連続測定が可能であること、データが電気量であるため測定後の解析等の取扱が容易であること、強腐食性溶液を使用せずに済むこと、一回の測定が短時間で済むことの等の利点があり照射材をホットセル内で遠隔操作により測定する方法として適している。

しかし、電気化学的測定を照射材の測定に適用するにはいくつかの問題点がある。まず全ての操作をホットセル内で行わなければならない。そのため試料の作製から装置のハンドリングまで多くの部分をマニピュレータ等で行わねばならず、試験装置やその操作を単純化する必要がある。また、電解液中の測定となるため、溶液の $\gamma$ 線分解のような放射線の影響を考慮する必要がある。

本報では、I A S C C 研究の一環として、原子炉内照射による金属材料の耐食性の変化を調べることを目的とし、電気化学的腐食測定をホットセル内で遠隔操作により行うために開発した試験技術について報告する。

## 2. 試験装置

電気化学的測定のためのシステム構成はFig. 3に示すように、測定槽、ポテンシオ／ガルバノスタット、ロックインアンプ、およびそれらの装置の制御及びデータの収集と解析を行うためのパーソナルコンピュータから構成されている。本研究では次の機器により構成される EG&G Princeton Applied Research社製の腐食測定システムを用いた。

- ・ ポテンシオスタット : EG&G P. A. R. 社製 POTENTIOSTAT/GALVANOSTAT Model 278
- ・ ロックインアンプ : EG&G P. A. R. 社製 5208 PHASE LOCK IN AMPLIPHIRE
- ・ パーソナルコンピューター : IBM PC PS/2 model 130
- ・ 腐食測定ソフトウェア : EG&G P. A. R. 社製 M342 (直流測定用)  
M388 (交流測定用)

今回開発を行った部分は、主にFig. 3中のホットセル内の部分である。ホットセル作業の場合、測定に伴う操作の多くをマニピュレータにより行う必要があり、特に試料の脱着部分のハンドリングが容易であるように留意して試料形状及び試料ホルダーを設計した。

### 2.1 試料

試料はFig. 4に示すように板状試験片をエポキシ樹脂に埋め込む形式とした。板状試験片は $10 \times 10 \times 2^{\circ}$  mmのものを用いた。直径32mmの樹脂に試験片を埋め込んだ後、それを15mmの厚さに切断した。試験片とともに、金属棒（約 $\phi 6$  mm）を試験片に導電性樹脂で接着して埋め込み、試験片からの電気的な導通をとる構造とした。この試料をエメリー紙により#1000まで研磨した後測定に供した。試験後に表面観察を行うものに対してはエメリー仕上げの後 $1 \mu\text{m}$ のバフ研磨を行った。試験片の表面積は低倍率写真（5倍）から求めた。また、研磨仕上げした試料は乾燥剤入りのデシケータ中に保管した。試験片として用いた材料は、腐食試験用 SUS 316 試料(316-77)と常陽ラッパー管材料の2種類のステンレス鋼で、それぞれの組成をTable 1とTable 2に示す。ラッパー管材料は常陽において温度400°Cで最大照射量 $4.0 \times 10^{22} \text{n/cm}^2$ 、最長で11500時間照射されたものである。腐食試験片はこの照射材を疲労亀裂伝播速度測定試験を行った後の残材を用いた。また、ラッパー管非照射材は照射前の材料で時効処理は行っていない。なお、腐食試験用 SUS 316 は非照射材のみである。

### 2.2 試料ホルダー

試料はFig. 5に示す透明アクリル樹脂性の試料ホルダーにセットして試料極（WE: Working Electrode）とした。試料とはFig. 6に示すように試料裏面の金属部にステンレス板をテフロンねじで押しつけて接触させることにより電気的な導通をとるようにし、このステンレス板に取り付けられたリード線（シールド線）をホットセル外側の計測装置に接続した。また、テフロンねじはマニピュレータを操作して締め付けた。さらに、各部はシリコンゴムパッキンによりシールされており、試験片表面以外の金属部分は試験溶液とは接しない構造とした。

### 2.3 参照極

参照極 (R E : Reference Electrode) は構造を単純にするため, Fig. 6 に示すように標準電極と試験溶液とのブリッジ部には細孔性ガラスチップ ( Vycor Tip<sup>TM</sup>) を用いて液絡をとった。標準電極には飽和甘こう電極 (S C E : Saturated Calomel Electrode) を用い, ブリッジ管内には飽和KCl水溶液を入れた。また, 対極 (C E : Counter Electrode) には白金電極板を用いた。

### 2.4 測定槽

ホットセル内で使用するために製作した電気化学測定槽の構造をFig. 7に示す。槽本体はマニピュレータ等の接触による破損を避けかつ内部の観察が可能であるように透明アクリル樹脂により製作した。さらに, 放射性廃液の容量を少なくするため槽本体は全体として小型とし, 電解液の容量は約1リットルである。測定槽の外側にはウォータージャケットを設け, 恒温水循環装置を用いて試験温度を一定とする構造とした。さらに, 電解液中の溶存酸素は自然浸漬電位等に影響を及ぼすため, 電解液の脱気用に液相及び気相に不活性ガスを流せるようにした。

### 2.5 ホットセル

今回測定に用いたホットセルは原研東海ホットラボのジュニア右 No. 3セルであり, 上記の機器等をFig. 8のように配置した。この図に示すように脱気用窒素はホットセル外部より供給し, 廃液は電磁弁を通し排出され, 廃液タンクに一時的に保管される。その後廃液を固化し廃棄した。ホットセル内にはこれらの装置以外に試料及び試料ホルダーの洗浄乾燥用に超音波洗浄器（純水槽, アルコール槽）とドライヤーを設置した。この他測定槽の配管, 配線のチェックのための手鏡と汚染物の取扱用のピンセット, バット等を準備した。ホットセルはホットラボ内のFig. 9に示す場所に位置し, このホットセルの遮蔽は鉛 150mm厚, 取扱最大放射能量は 18TBqである。また, Photo. 1にホットセル内に配置された電気化学的腐食測定システムの写真を示す。

## 3. 試験方法

### 3.1 試験手順

測定のための具体的な操作は, 以下のように大別される。

- (1) 試料の作製 (切出し→樹脂埋込→研磨)
- (2) 試料の移送
- (3) 試料のセット
- (4) 電解液の交換 (排出→廃液処理→再注入)

### 2.3 参照極

参照極 (R E : Reference Electrode) は構造を単純にするため, Fig. 6 に示すように標準電極と試験溶液とのブリッジ部には細孔性ガラスチップ ( Vycor Tip<sup>TM</sup>) を用いて液絡をとった。標準電極には飽和甘こう電極 (S C E : Saturated Calomel Electrode) を用い, ブリッジ管内には飽和KCl水溶液を入れた。また, 対極 (C E : Counter Electrode) には白金電極板を用いた。

### 2.4 測定槽

ホットセル内で使用するために製作した電気化学測定槽の構造をFig. 7に示す。槽本体はマニピュレータ等の接触による破損を避けかつ内部の観察が可能であるように透明アクリル樹脂により製作した。さらに, 放射性廃液の容量を少なくするため槽本体は全体として小型とし, 電解液の容量は約1リットルである。測定槽の外側にはウォータージャケットを設け, 恒温水循環装置を用いて試験温度を一定とする構造とした。さらに, 電解液中の溶存酸素は自然浸漬電位等に影響を及ぼすため, 電解液の脱気用に液相及び気相に不活性ガスを流せるようにした。

### 2.5 ホットセル

今回測定に用いたホットセルは原研東海ホットラボのジュニア右 No. 3セルであり, 上記の機器等をFig. 8のように配置した。この図に示すように脱気用窒素はホットセル外部より供給し, 廃液は電磁弁を通し排出され, 廃液タンクに一時的に保管される。その後廃液を固化し廃棄した。ホットセル内にはこれらの装置以外に試料及び試料ホルダーの洗浄乾燥用に超音波洗浄器 (純水槽, アルコール槽) とドライヤーを設置した。この他測定槽の配管, 配線のチェックのための手鏡と汚染物の取扱用のピンセット, バット等を準備した。ホットセルはホットラボ内のFig. 9に示す場所に位置し, このホットセルの遮蔽は鉛 150mm厚, 取扱最大放射能量は 18TBqである。また, Photo. 1にホットセル内に配置された電気化学的腐食測定システムの写真を示す。

## 3. 試験方法

### 3.1 試験手順

測定のための具体的な操作は, 以下のように大別される。

- (1) 試料の作製 (切出し→樹脂埋込→研磨)
- (2) 試料の移送
- (3) 試料のセット
- (4) 電解液の交換 (排出→廃液処理→再注入)

- (5) 試験条件の設定（温度、脱気、etc）
- (6) 測定（データの収集→処理）
- (7) 後処理（洗浄→表面観察→保管）

また、これらの作業に伴う試料の流れはFig. 9に示すようになり、試料の研磨は鉛セルNo. 5, 6、そして測定後の試料表面の光学顕微鏡観察を鉛セルNo. 11で行った。上記の操作のうち、(1), (2)及び(7)については、既にホットラボ技術として確立しており、また、測定については市販のソフトウェアを使用したので、遠隔操作上の課題となる部分は(3)～(5)である。

### 3.2 測定項目

電気化学的測定は直流法と交流法による測定が行えるようにし、今回製作した試験装置を用いて以下の電気化学的測定が可能である。

#### 3.2.1 直流測定

直流測定としては(1) アノード分極曲線の測定、(2) ターフェル係数の測定、(3) 分極抵抗の測定、および(4) 再活性化の測定を行った。以下にそれぞれの測定法の概要と今回の測定を行った条件を示す。

##### (1) 分極曲線測定法

材料のアノード溶解（腐食または不動態化特性）の比較を行うためにアノード分極曲線を測定した。Fig. 10 (a)にステンレス鋼の一般的なアノード分極曲線の例を示す。

分極曲線測定は、J I S G 0579-1983（ステンレス鋼のアノード分極曲線測定方法）に基づいて下記の条件で行った。

試験溶液 : 5%H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  
 電位掃引速度 : 20mV/min  
 掃引範囲 : 自然浸漬電位～+1300mV(SCE)

試験温度は30°Cで、溶液は窒素ガスにより脱気した。

##### (2) ターフェル係数測定法

材料の腐食特性を表すパラメータ（交換電流密度、移動係数）を求めるためにターフェル係数の測定を行った。Fig. 10 (b)にその説明を示す。

試験溶液 : 5%H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  
 電位掃引速度 : 12mV/min  
 掃引範囲 : 自然浸漬電位±200mV

測定法：自然浸漬電位  $E_{corr}$  ± 200mV 程度の電位範囲で電位を変化させ、その時の外部電流を測定する<sup>(8)</sup>、<sup>(9)</sup>。

電荷移動律速になっているところでは、Tafelの式として知られる

$$\eta = a + b \log |i| \quad (1)$$

$\eta$  : 過電位

$i$  : 電流密度

$a$ ,  $b$  : ターフェル係数

が成立する。

酸化還元反応



において、電荷移動速度がそれほど大きくないとき、すなわち物質移動速度が速く、電荷移動律速になっているときには、外部電流  $i$  は Butler-Volmerの式として知られる

$$i = i_0 [ -\exp \left( \frac{-\alpha nF}{RT} \eta \right) + \exp \left( \frac{(1-\alpha)nF}{RT} \eta \right) ] \quad (3)$$

$i_0$  : 交換電流密度

F : ファラデー定数

$\alpha$  : 移動係数

R : 気体定数

T : 絶対温度

n : 反応に関与する電子の数

によって与えられる。電極電位を平衡電位から分極させて  $\eta$  が大きくなれば、[] 内の第 1 項あるいは第 2 項のどちらかの項が無視できるようになり、近似式として Tafel の式が得られる。一般に Tafel の式は平衡電位から約 50mV のところで成立する。Tafel 式の係数はそれぞれ、

酸化電流 ( $\eta > 0$ ) の場合

$$a = \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \ln(i_0) \quad (4-a)$$

$$b = \frac{2.303RT}{(1-\alpha)nF}$$

還元電流 ( $\eta < 0$ ) の場合

$$a = -\frac{RT}{\alpha nF} \ln(i_0) \quad (4-b)$$

$$b = \frac{2.303RT}{\alpha nF}$$

であるので、Tafel Plot の切片  $-a/b$ 、傾き  $1/b$  より、 $i_0$ ,  $\alpha$ ,  $n$ ,  $(1-\alpha)n$  が求められる<sup>(8), (9)</sup>。

### (3) 分極抵抗測定法

ターフェル係数測定と同様に材料の腐食特性を表すパラメータを求めるために分極抵抗の測定を行った。これらの測定により自然浸漬電位での腐食速度を算出できる。Fig. 10 (c) にその方法を示す。

試験溶液 : 5%H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

電位掃引速度 : 20mV/min

掃引範囲 : 自然浸漬電位 ± 50mV

測定法 : 過電圧が非常に小さいとき (< 5mV) Butler-Volmer の式の指數項を展開して、その第 2 項までを取ると、

$$\eta = \frac{RT}{i_0 F} i \quad (5)$$

となり、電流と電位は直線的に変化する。このときの抵抗  $RT/i_0 F$  は分極抵抗と呼ばれ、先ほどの Tafel の式と併せて酸化還元反応におけるそれぞれのパラメータを求めることができる<sup>(8), (9)</sup>。

### (4) 再活性化測定法

再活性化測定法 (EPR 法 : Electrochemical Potentiokinetic Reactivation) はステンレス鋼の熱銳敏化を評価するために開発された方法である。照射誘起偏析により結晶粒界に生ずる Cr の濃度低下は、ステンレス鋼の Cr 炭化物の粒界析出による銳敏化に似ている。そのためステンレス鋼の銳敏化を評価するために行われている再活性化測定法が、Cr の照射誘起偏析の評価への適用の可能性、さらに IASCC の感受性の評価への適用の可能性の検討を行うために再活性化測定を行った。

再活性化測定には、Fig. 11 に示すように ASTM に推奨されている方法 (Single Loop 法) と、JIS に規定されている方法 (Double Loop 法) があり、この 2 通りの方法について検討した。

#### (a) Single loop 法

試験溶液 : 0.5M-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+0.01M-KSCN

掃引速度 : 100mV/min

掃引範囲 : +200mV(SCE) ~ 自然浸漬電位

測定法 : 試料極を不動態領域に保持 (200mV(SCE), 2 分間) し、その後自然浸漬電位までカソード方向に掃引し、得られるアノード分極曲線より再活性化による溶解に要した電気量を求め、その電気量より粒界腐食感受性を評価する。

## (b) Double loop法 (JIS G 0580-1986 「ステンレス鋼の電気化学的再活性化率の測定方法」)

試験溶液 : 0.5M-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+0.01M-KSCN

掃引速度 : 100mV/min

掃引範囲 : 自然浸漬電位～+300mV(SCE)～自然浸漬電位

測定法 : 自然浸漬電位からアノード方向に+300mV(SCE)まで掃引し、+300mV(SCE)に達したら直ちにカソード方向に逆掃引する。その時に得られる往路のアノード分極曲線の最大アノード電流密度iaに対する復路のアノード分極曲線の最大アノード電流密度irの割合を再活性化率として求め、粒界銳敏化度を評価する。

$$\text{再活性化率(%)} = \frac{\text{復路の活性態での最大アノード電流密度(ir)}}{\text{往路の活性態での最大アノード電流密度(ia)}} \times 100 \quad (6)$$

## 3.2.2 交流測定

交流測定としては定電位周波数応答法によるインピーダンスの測定により行った。以下にその測定法の概要と今回の測定を行った条件を示す。

測定電位 : 活性態域 (-300mV(SCE)) 及び不動態域 (+400mV(SCE))

周波数範囲 : 100k～ 5Hz (Lock-in Method)

10～ 0.1Hz ( FFT Method)

1～ 0.01Hz ( FFT Method)

0.5～0.005Hz ( FFT Method)

電位振幅 : 10mV

試験溶液 : 0.5M-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

測定法 : ポテンシオスタットとロックインアンプを用い、直流電圧のオフセットをかけそれに交流電圧を重畠してその時の交流電圧の周波数変化に対する電流変化を測定し、これよりインピーダンスを求め固液界面においてどのような反応が律速になっているのかを検討する<sup>(8)-(11)</sup>。また交流電位の印加方法としては、Lock-in MethodとFFT(Fast Fourier Transportation) Methodを用いた。Lock-in Methodとは一定の周波数の交流電位を印加しその時の電流値と位相よりインピーダンスを得る方法であり、FFT Methodとはいくつか(今回の場合は20)の周波数のSine Curveを重ね合わせて作成した波形の電位を印加し、その時に得られる電流値と位相から高速フーリエ変換を行うことによって各周波数でのインピーダンスを得る方法である。

### 3.3 標準試料を用いた測定

ステンレス協会で発布している腐食試験用 S U S 3 1 6 試料を用い直流法、交流法共にホットセル内で測定し、遠隔による操作性、測定データの妥当性について検討した。ホットセル内で測定を行う場合ポテンシオスタット等の装置はホットセルの外側に設置することになるため、電極部と計測装置の間のリード線が長くなる。そのためノイズの混入が測定上問題となる恐れがある。交流法による測定の場合には測定を行う最低周波数が 0.005Hzとかなり低周波であるので、この場合のノイズの混入は特に問題となる。そのため、このような測定上の問題点がないか検討した。

### 3.4 測定系に対する $\gamma$ 線の影響

照射材を用いて測定を行う場合、測定機器への放射線の影響が考えられる。ここで開発した装置では参照極部分の構造の単純化のために参照極の位置が比較的試料に接近していることから、参照電極に対する  $\gamma$  線の影響を考慮する必要がある。そこで参照極に対する  $\gamma$  線の影響を調べるためにFig. 12に示すような鉛遮蔽ホルダーを作成し、照射試料を線源として標準電極（SCE）に  $\gamma$  線を照射し、その測定電位に及ぼす影響を検討した。 $\gamma$  線源として用いた照射材の表面線量率は約 3.5R/h である。この鉛遮蔽ホルダーの中に参照極と同じ標準電極（SCE）を同一ホルダー中に入れて、照射材を出し入れして照射材からの  $\gamma$  線による電位の変化を測定した。また、線源をホルダー内に入れたままにし、標準電極電位の経時変化を測定した。

## 4. 試験結果

### 4.1 標準試料を用いた測定結果

腐食試験用 S U S 3 1 6 試料を用い直流法についてホットセル内で測定を行った結果をFig. 13 に示すが、この結果をホットセルの外で行った結果と比較してホットセル内の測定に特有の問題は認められなかった。このことからホットセル内においてもセル外と同等の精度で測定が可能であることが確認された。また、装置各部のマニピュレータによる操作性も良好であった。操作上最も問題となる部分は試料ホルダー部のねじによる締め付けであり、電解液の漏れ、試料と電極板との電気的な導通、あるいは接触の安定性等の点から適正な締め付け力がえられるかのチェックを行ったが、これらの点においても特に問題はなかった。また、交流測定におけるノイズの混入もセル外測定と同等の結果であった。

### 4.2 測定系に対する $\gamma$ 線の影響

参照極に対する  $\gamma$  線の影響を調べた結果、おおよそ今回試験を行った時間内には参照極の電位に対し試料から発生する  $\gamma$  線の影響はないことがわかった。このことより各々の測定に要する時

間内には参照電極に対する $\gamma$ 線の影響はないものと考えられる。Fig. 14に参照電極電位の時間変化を示す。この図において $\gamma$ 線の照射は線源がホットセル内に入ったときから始まり、線源は参照電極のごく近傍に置いた。線源がホットセルに入るまでの部分は $\gamma$ 線の影響がないときの電位の変動を示し、線源を近くに置いた場合でもこれ以上の変化と考えられるような変動は認められなかった。

#### 4.3 照射材を用いた測定

照射材を用いて予備試験を行った。その結果の一例としてEPR測定と交流測定の結果をそれぞれFig. 15とFig. 16に示す。照射材の測定結果の詳細は別報に示すが、照射材と非照射材とでは腐食挙動に相違がある。例えばEPR測定の場合、Fig. 15のように照射材において再活性化によるピーク電流が現れており、粒界の銳敏化の感受性を示しているが、測定後の試料表面を観察してみると結晶粒界は腐食されておらずむしろ結晶粒内が腐食している。このことから一般にEPR測定が行われている測定条件では照射材の粒界腐食の感受性を評価することが困難であり、照射材測定に適した測定条件を選定する必要があることを確認した。また非照射材について400°Cで2000時間まで時効処理を行った試料についても同様の試験を行ったが、時効処理による影響は認められず、照射材に現れた変化は中性子照射によるものと考えられる。

### 5. 問題点・今後の課題

#### 5.1 試料の研磨について

照射材を用いた予備的な試験の結果によると、照射材では非照射材に比べ腐食挙動に大きな差異があるため、照射材測定に適した測定条件を決定する必要がある。そのためには電解液等の条件を変えて測定を繰り返し行う必要があるが、照射材の数量が限られている場合同じ試料を何度も研磨して測定に供する必要がある。今回は研磨の度に測定用のホットセルから試料を搬出して別のセルで研磨を行うことになった。しかし、限られた時間で測定を行わなければならないホット作業の場合このような試料移送等の時間は極力削減する必要がある。そのため測定用ホットセル内で研磨作業も可能とする必要があり、小型かつ汚染が最小限となる研磨装置を開発する予定である。

#### 5.2 試料の形状について

今回の測定では試験片は取扱を容易にするため $10 \times 10 \times 2$ mmの比較的大きなものを用いた。測定の結果、測定系に対する放射線の影響はほとんど認められなかつたが、試料の保管や材料照射の点から試料の大きさはなるべく小さい方が望ましい。また試料の小型化は電解液の汚染の点からも有利になり、廃液の処理も容易になる。今回行ったように試験片を定形の樹脂に埋め込んで

間内には参照電極に対する $\gamma$ 線の影響はないものと考えられる。Fig. 14に参照電極電位の時間変化を示す。この図において $\gamma$ 線の照射は線源がホットセル内に入ったときから始まり、線源は参照電極のごく近傍に置いた。線源がホットセルに入るまでの部分は $\gamma$ 線の影響がないときの電位の変動を示し、線源を近くに置いた場合でもこれ以上の変化と考えられるような変動は認められなかった。

#### 4.3 照射材を用いた測定

照射材を用いて予備試験を行った。その結果の一例としてEPR測定と交流測定の結果をそれぞれFig. 15とFig. 16に示す。照射材の測定結果の詳細は別報に示すが、照射材と非照射材とでは腐食挙動に相違がある。例えばEPR測定の場合、Fig. 15のように照射材において再活性化によるピーク電流が現れており、粒界の銳敏化の感受性を示しているが、測定後の試料表面を観察してみると結晶粒界は腐食されておらずむしろ結晶粒内が腐食している。このことから一般にEPR測定が行われている測定条件では照射材の粒界腐食の感受性を評価することが困難であり、照射材測定に適した測定条件を選定する必要があることを確認した。また非照射材について 400°Cで2000時間まで時効処理を行った試料についても同様の試験を行ったが、時効処理による影響は認められず、照射材に現れた変化は中性子照射によるものと考えられる。

### 5. 問題点・今後の課題

#### 5.1 試料の研磨について

照射材を用いた予備的な試験の結果によると、照射材では非照射材に比べ腐食挙動に大きな差異があるため、照射材測定に適した測定条件を決定する必要がある。そのためには電解液等の条件を変えて測定を繰り返し行う必要があるが、照射材の数量が限られている場合同じ試料を何度も研磨して測定に供する必要がある。今回は研磨の度に測定用のホットセルから試料を搬出して別のセルで研磨を行うことになった。しかし、限られた時間で測定を行わなければならないホット作業の場合このような試料移送等の時間は極力削減する必要がある。そのため測定用ホットセル内で研磨作業も可能とする必要があり、小型かつ汚染が最小限となる研磨装置を開発する予定である。

#### 5.2 試料の形状について

今回の測定では試験片は取扱を容易にするため $10 \times 10 \times 2$  mmの比較的大きなものを用いた。測定の結果、測定系に対する放射線の影響はほとんど認められなかつたが、試料の保管や材料照射の点から試料の大きさはなるべく小さい方が望ましい。また試料の小型化は電解液の汚染の点からも有利になり、廃液の処理も容易になる。今回行ったように試験片を定形の樹脂に埋め込んで

測定を行う場合には試験片の大きさにかかわらず同一の試料ホルダーを使用できるため、試験片を小さくした場合にも対応できる。また、測定用ホットセル内で試料の再研磨を行う場合には研磨をマニピュレータで行わなければならず、試料はある程度の大きさを有する必要がある、その点からも樹脂埋込みによる試料が望ましい。一方で試験片の表面積が小さくなると測定精度が低下するため現在小型試験片での測定技術の改良を進めている。

### 5.3 試料ホルダーについて

マニピュレータを使用した操作の結果、試料ホルダーの操作性については問題はないが、繰り返し使用によりネジ穴の部分のアクリル板にクラックが発生し電解液の漏れが生じ、ホルダーを交換する必要があった。そのためこの部分の改良を行う予定である。また微小試験片を樹脂に埋め込まずに使用するための試料ホルダーの製作も現在進めている。

### 5.4 塩素イオンの混入について

今回の装置では、ブリッジ部の細孔性ガラスチップから塩素イオンが試験溶液へ混入する可能性がある。塩素イオンの混入は腐食挙動に大きく影響するためその混入は極力抑えなければならない、測定中にどれだけの塩素イオンが混入しているのか、また測定にはどのような影響をもたらすのか把握しておく必要がある。溶液中に混入する塩素イオンの定量分析を行った結果では、22時間使用した電解液中に $8.5 \times 10^{-4}$  mol/lの塩素イオンが混入していることが分かった。JISのステンレス鋼のアノード分極曲線測定法によるとアノード分極曲線に対しては $2 \times 10^{-4}$  mol/lの塩素イオンの混入で影響が認められるため、細孔性ガラスチップを使用する場合は単純に計算しても5時間程度の測定しかできることになる。他の試験方法に対する影響は明かではないが極力測定ごとに電解液を交換する必要がある。そのため塩素イオン混入の可能性をなくすためにKC1溶液を電解質として使わない電極を参照極として用いることを検討し、現在、参照電極として硫酸第1水銀電極を用い、良好な結果を得ている。

## 6. まとめ

照射材の腐食特性を電気化学的試験方法により調べるために、遠隔で操作可能な腐食試験装置を作成し、これを用いて照射材の試験を行った結果、

- 1) マニピュレータ等による装置及び材料の取扱等の操作性には問題はない、
- 2) 非照射材を用いた測定によるとホットセル内の測定に特有の変化は認められない、  
及び
- 3) 参照電極への試料からのγ線の影響はない

測定を行う場合には試験片の大きさにかかわらず同一の試料ホルダーを使用できるため、試験片を小さくした場合にも対応できる。また、測定用ホットセル内で試料の再研磨を行う場合には研磨をマニピュレータで行わなければならず、試料はある程度の大きさを有する必要がある、その点からも樹脂埋込みによる試料が望ましい。一方で試験片の表面積が小さくなると測定精度が低下するため現在小型試験片での測定技術の改良を進めている。

### 5.3 試料ホルダーについて

マニピュレータを使用した操作の結果、試料ホルダーの操作性については問題はないが、繰り返し使用によりネジ穴の部分のアクリル板にクラックが発生し電解液の漏れが生じ、ホルダーを交換する必要があった。そのためこの部分の改良を行う予定である。また微小試験片を樹脂に埋め込まずに使用するための試料ホルダーの製作も現在進めている。

### 5.4 塩素イオンの混入について

今回の装置では、ブリッジ部の細孔性ガラスチップから塩素イオンが試験溶液へ混入する可能性がある。塩素イオンの混入は腐食挙動に大きく影響するためその混入は極力抑えなければならない、測定中にどれだけの塩素イオンが混入しているのか、また測定にはどのような影響をもたらすのか把握しておく必要がある。溶液中に混入する塩素イオンの定量分析を行った結果では、22時間使用した電解液中に $8.5 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ の塩素イオンが混入していることが分かった。JISのステンレス鋼のアノード分極曲線測定法によるとアノード分極曲線に対しては $2 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ の塩素イオンの混入で影響が認められるため、細孔性ガラスチップを使用する場合は単純に計算しても5時間程度の測定しかできることになる。他の試験方法に対する影響は明かではないが極力測定ごとに電解液を交換する必要がある。そのため塩素イオン混入の可能性をなくすためにKC1溶液を電解質として使わない電極を参照極として用いることを検討し、現在、参照電極として硫酸第1水銀電極を用い、良好な結果を得ている。

## 6.まとめ

照射材の腐食特性を電気化学的試験方法により調べるために、遠隔で操作可能な腐食試験装置を作成し、これを用いて照射材の試験を行った結果、

- 1)マニピュレータ等による装置及び材料の取扱等の操作性には問題はない、
- 2)非照射材を用いた測定によるとホットセル内の測定に特有の変化は認められない、  
及び
- 3)参照電極への試料からのγ線の影響はない

ことが分かり、この装置により重照射材の測定が可能であることが確かめられた。また、ラッパー管材料を用いた測定の結果、照射材と非照射材とではその腐食挙動に相違があることがわかった。今後この装置にさらに改良を加え照射材の電気化学的測定を進めていく予定である。

### 謝 言

本研究を行うにあたり、日本原子力研究所研究炉管理部ホットラボ管理室 柴田 勝之氏（現・研究炉技術開発室），関野 甫氏，足立室長（現・安全管理室）の皆様にはひとかたならぬ御尽力を頂きここに感謝致します。また、外来研究員として当時ORNに駐在していた（株）NKK 稲積 徹氏並びに燃料材料工学部界面工学研究室 山之内 直次氏（現・（株）NKK），木内 清氏には技術的な御指導を頂き感謝致します。さらに、試料を提供して頂いた動力炉核燃料事業団の関係各位並びに燃料材料工学部照射解析研究室 実川 資朗氏，菱沼 章道室長に感謝致します。日本原子力研究所 苛米地 順氏，高温工学部高温試験技術開発室 深谷 清氏の皆様にも御協力を頂きここに感謝の意を表します。

### 参考文献

- (1) R.H.Jones, "Some Radiation Damage-Stress Corrosion Synergisms in Austenitic Stainless Steel.", 2nd Int. Sym. Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors, p173, Monterey, California Sept. 1985
- (2) I.Aho-Mantila, "Irradiation Assisted Stress Corrosion Cracking of Austenitic Stainless Steels", ibid, p93
- (3) B.M.Gordon and G.M.Gordon, "Materials Aspects of BWR Plant Life Extension.", Nucl. Eng. Design, 98(1987), p109
- (4) L.G.Ljungberg, "A Project on Irradiation Assisted Stress Corrosion Cracking in BWR", NEA/CSNI-UNIPED Specialists' Meeting on Regulatory and Life-limiting Aspects of Core Internals and Pressure Vessels, vol.1, p113, Stockholm, Sweden, Oct. 1987
- (5) 「中性子照射損傷評価」研究専門委員会, "軽水炉長寿命化への取り組みの現状と技術的課題", 日本原子力学会誌, 30(1988), p759
- (6) 薄田 寛, 「軽水炉構造材料」, アイピーシー, 1989
- (7) Report of The International Tokamak Reactor Workshop Phase Two A, Part , p428, 1988
- (8) 藤嶋 昭・相澤 益男・井上 徹, 「電気化学測定法」, 技報堂出版, 1984
- (9) 逢坂 哲彌・小山 昇・大坂 武男, 「電気化学法—基礎測定マニュアル」, 講談社, 1989
- (10) 水流 徹・春山 志郎, 防食技術, 35(1986), p296
- (11) 杉本 克久・沢田 可信, 防食技術, 24(1975), p669

ことが分かり、この装置により重照射材の測定が可能であることが確かめられた。また、ラッパー管材料を用いた測定の結果、照射材と非照射材とではその腐食挙動に相違があることがわかった。今後この装置にさらに改良を加え照射材の電気化学的測定を進めていく予定である。

### 謝 言

本研究を行うにあたり、日本原子力研究所研究炉管理部ホットラボ管理室 柴田 勝之氏（現・研究炉技術開発室），関野 甫氏，足立室長（現・安全管理室）の皆様にはひとかたならぬ御尽力を頂きここに感謝致します。また、外来研究員として当時ORNに駐在していた（株）NKK稻積 徹氏並びに燃料材料工学部界面工学研究室 山之内 直次氏（現・（株）NKK），木内清氏には技術的な御指導を頂き感謝致します。さらに、試料を提供して頂いた動力炉核燃料事業団の関係各位並びに燃料材料工学部照射解析研究室 実川 資朗氏，菱沼 章道室長に感謝致します。日本原子力研究所 苗米地 順氏，高温工学部高温試験技術開発室 深谷 清氏の皆様にも御協力を頂きここに感謝の意を表します。

### 参考文献

- (1) R.H.Jones, "Some Radiation Damage-Stress Corrosion Synergisms in Austenitic Stainless Steel.", 2nd Int. Sym. Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors, p173, Monterey, California Sept. 1985
- (2) I.Aho-Mantila, "Irradiation Assisted Stress Corrosion Cracking of Austenitic Stainless Steels", ibid, p93
- (3) B.M.Gordon and G.M.Gordon, "Materials Aspects of BWR Plant Life Extension.", Nucl. Eng. Design, 98(1987), p109
- (4) L.G.Ljungberg, "A Project on Irradiation Assisted Stress Corrosion Cracking in BWR", NEA/CSNI-UNIPED Specialists' Meeting on Regulatory and Life-limiting Aspects of Core Internals and Pressure Vessels, vol.1, p113, Stockholm, Sweden, Oct. 1987
- (5) 「中性子照射損傷評価」研究専門委員会, "軽水炉長寿命化への取り組みの現状と技術的課題", 日本原子力学会誌, 30(1988), p759
- (6) 薄田 寛, 「軽水炉構造材料」, アイピーシー, 1989
- (7) Report of The International Tokamak Reactor Workshop Phase Two A, Part , p428, 1988
- (8) 藤嶋 昭・相澤 益男・井上 徹, 「電気化学測定法」, 技報堂出版, 1984
- (9) 逢坂 哲彌・小山 昇・大坂 武男, 「電気化学法—基礎測定マニュアル」, 講談社, 1989
- (10) 水流 徹・春山 志郎, 防食技術, 35(1986), p296
- (11) 杉本 克久・沢田 可信, 防食技術, 24(1975), p669

ことが分かり、この装置により重照射材の測定が可能であることが確かめられた。また、ラッパー管材料を用いた測定の結果、照射材と非照射材とではその腐食挙動に相違があることがわかった。今後この装置にさらに改良を加え照射材の電気化学的測定を進めていく予定である。

### 謝 言

本研究を行うにあたり、日本原子力研究所研究炉管理部ホットラボ管理室 柴田 勝之氏（現・研究炉技術開発室）、関野 甫氏、足立室長（現・安全管理室）の皆様にはひとかたならぬ御尽力を頂きここに感謝致します。また、外来研究員として当時ORNに駐在していた（株）NKK 稲積 徹氏並びに燃料材料工学部界面工学研究室 山之内 直次氏（現・（株）NKK）、木内 清氏には技術的な御指導を頂き感謝致します。さらに、試料を提供して頂いた動力炉核燃料事業団の関係各位並びに燃料材料工学部照射解析研究室 実川 資朗氏、菱沼 章道室長に感謝致します。日本原子力研究所 苛米地 順氏、高温工学部高温試験技術開発室 深谷 清氏の皆様にも御協力を頂きここに感謝の意を表します。

### 参考文献

- (1) R.H.Jones, "Some Radiation Damage-Stress Corrosion Synergisms in Austenitic Stainless Steel.", 2nd Int. Sym. Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors, p173, Monterey, California Sept. 1985
- (2) I.Aho-Mantila, "Irradiation Assisted Stress Corrosion Cracking of Austenitic Stainless Steels", ibid, p93
- (3) B.M.Gordon and G.M.Gordon, "Materials Aspects of BWR Plant Life Extension.", Nucl. Eng. Design, 98(1987), p109
- (4) L.G.Ljungberg, "A Project on Irradiation Assisted Stress Corrosion Cracking in BWR", NEA/CSNI-UNIPED Specialists' Meeting on Regulatory and Life-limiting Aspects of Core Internals and Pressure Vessels, vol.1, p113, Stockholm, Sweden, Oct. 1987
- (5) 「中性子照射損傷評価」研究専門委員会, "軽水炉長寿命化への取り組みの現状と技術的課題", 日本原子力学会誌, 30(1988), p759
- (6) 薄田 寛, 「軽水炉構造材料」, アイピーシー, 1989
- (7) Report of The International Tokamak Reactor Workshop Phase Two A, Part , p428, 1988
- (8) 藤嶋 昭・相澤 益男・井上 徹, 「電気化学測定法」, 技報堂出版, 1984
- (9) 逢坂 哲彌・小山 昇・大坂 武男, 「電気化学法—基礎測定マニュアル」, 講談社, 1989
- (10) 水流 徹・春山 志郎, 防食技術, 35(1986), p296
- (11) 杉本 克久・沢田 可信, 防食技術, 24(1975), p669

Table 1 Chemical composition of SUS316 stainless steel for corrosion testing (wt%)

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu
0.054	0.67	1.38	0.030	0.005	11.16	17.21	2.21	0.33

Table 2 Chemical composition of "JOYO" wrapper tube material (wt%)

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Co	B	N	Al	As	Cu
0.05	0.48	1.72	0.024	0.006	13.60	16.80	2.18	0.31	0.0001	0.0254	0.0100	0.0040	0.250

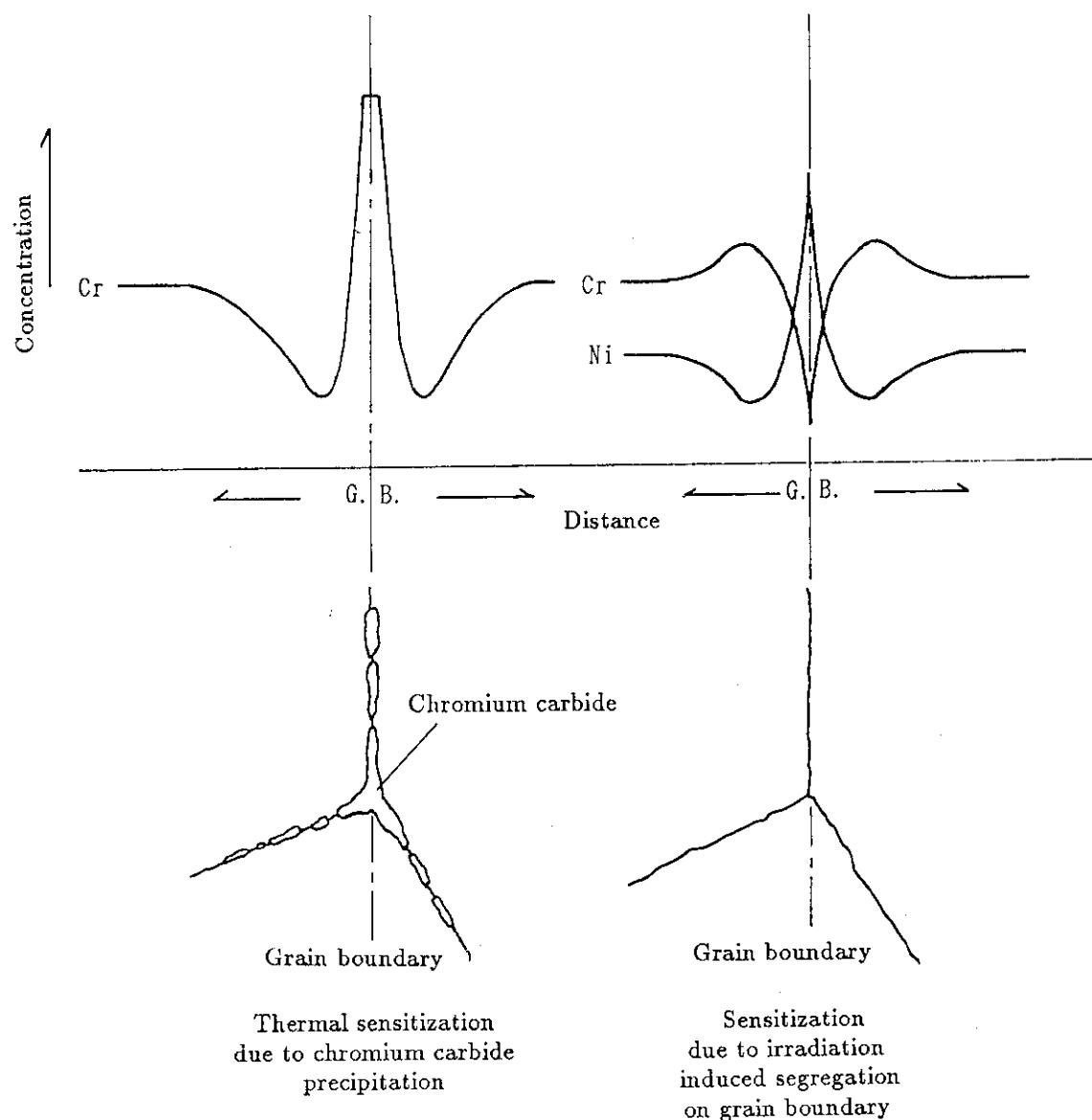


Fig. 1 Sensitization of grain boundary

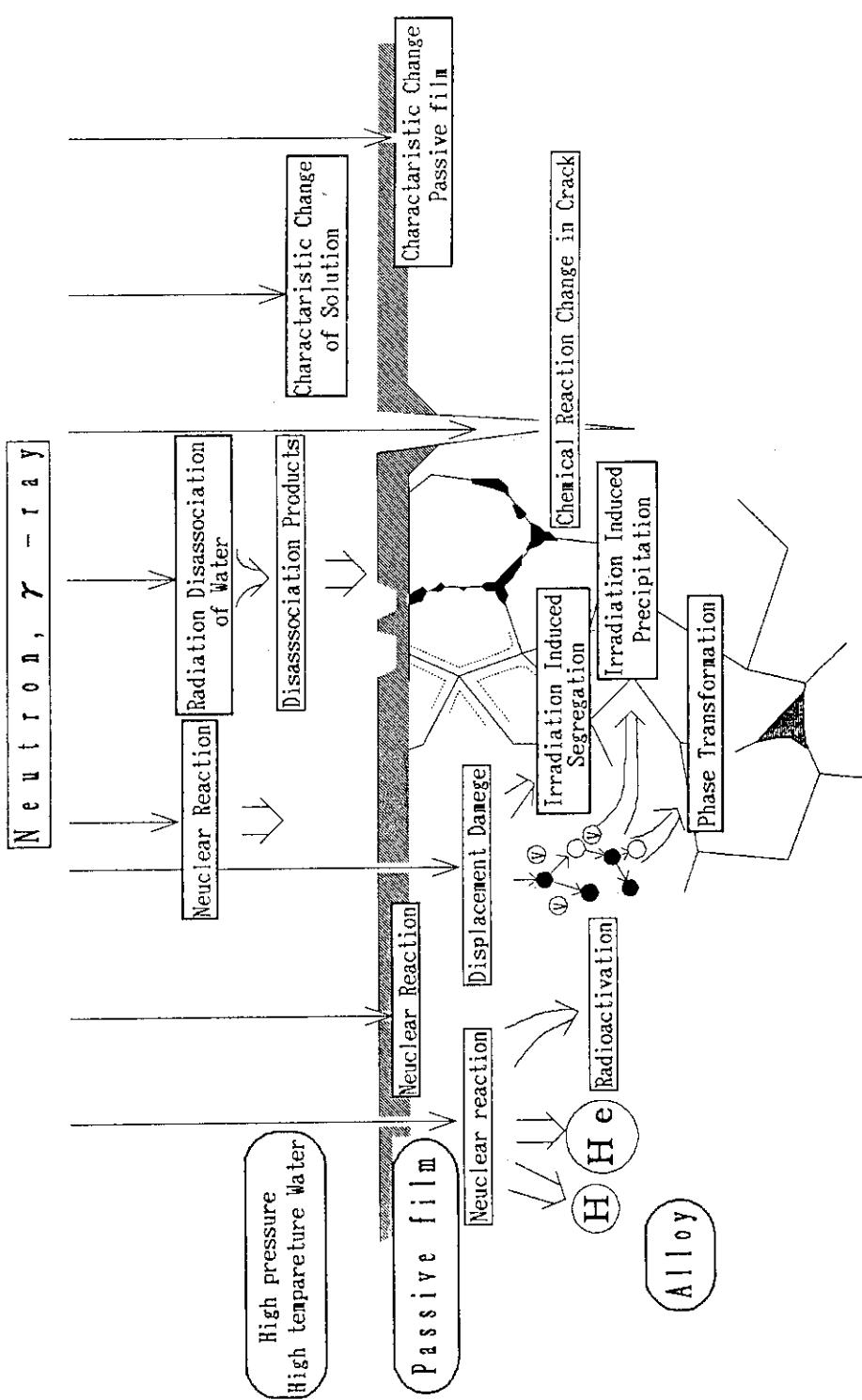


Fig. 2 Effects of radiation on corrosion behavior of core materials

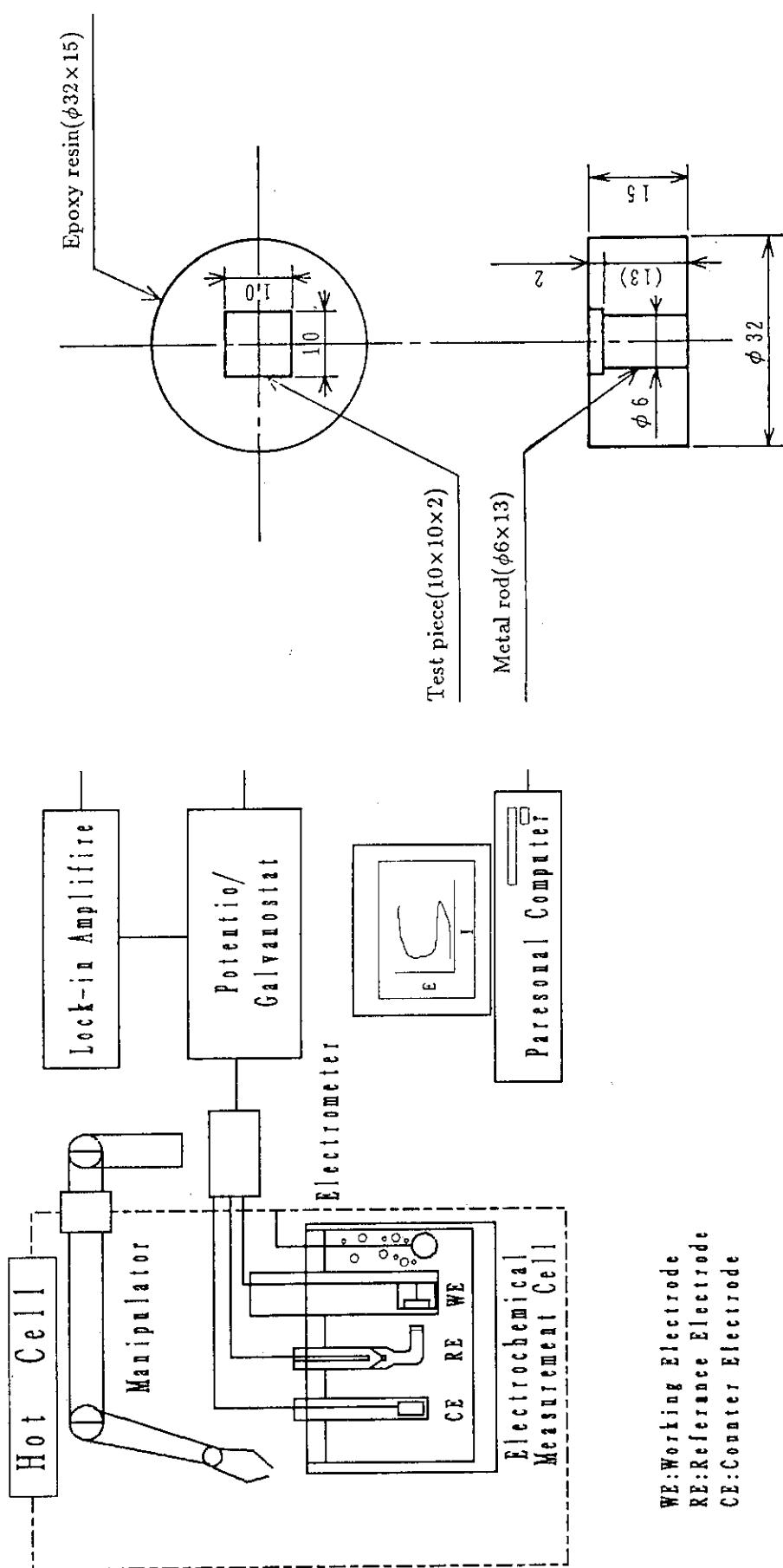


Fig. 3 Electrochemical measurement system

Fig. 4 Epoxy resin mounted test piece (unit mm)

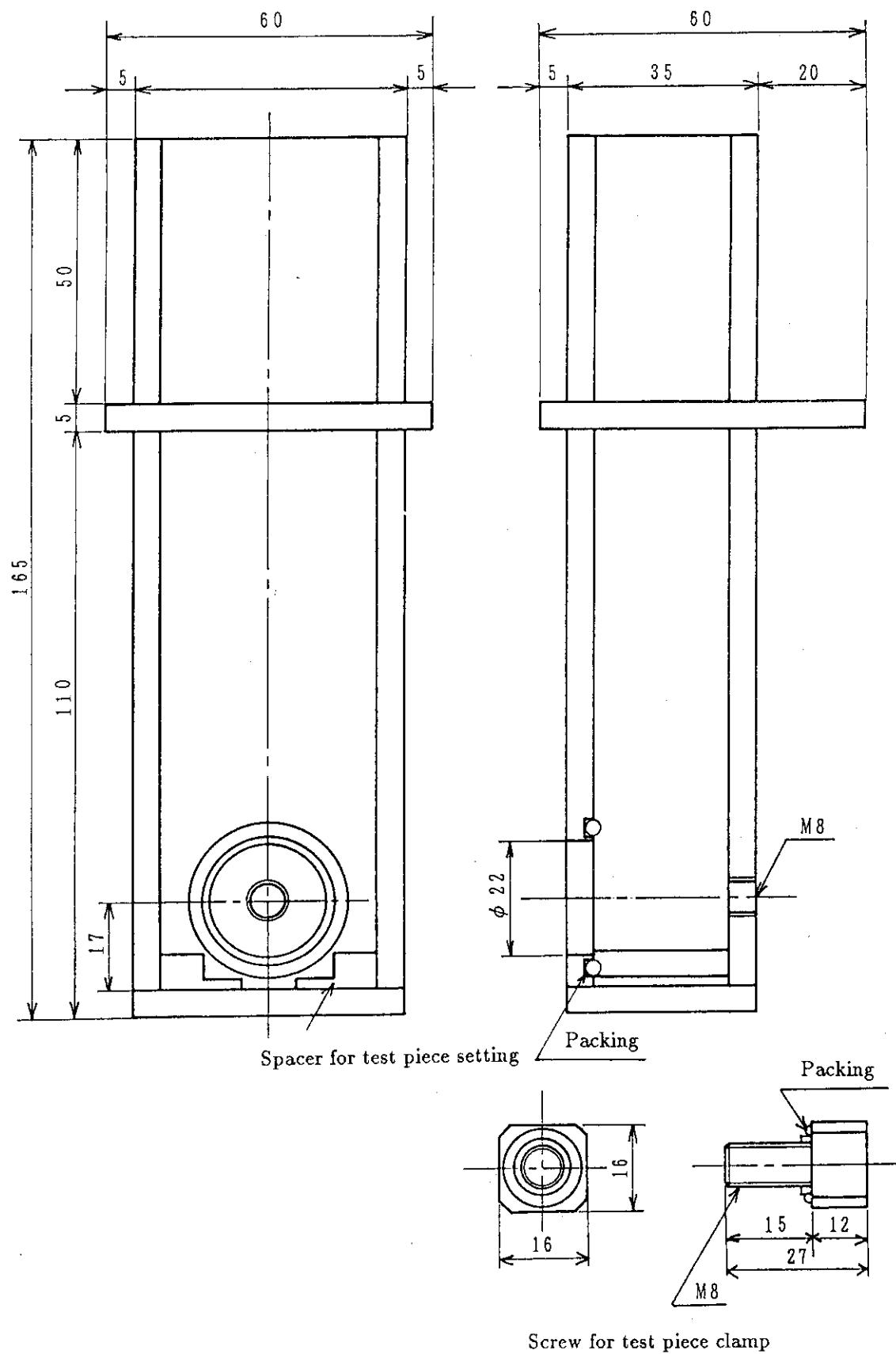


Fig. 5 Specimen holder (unit mm)

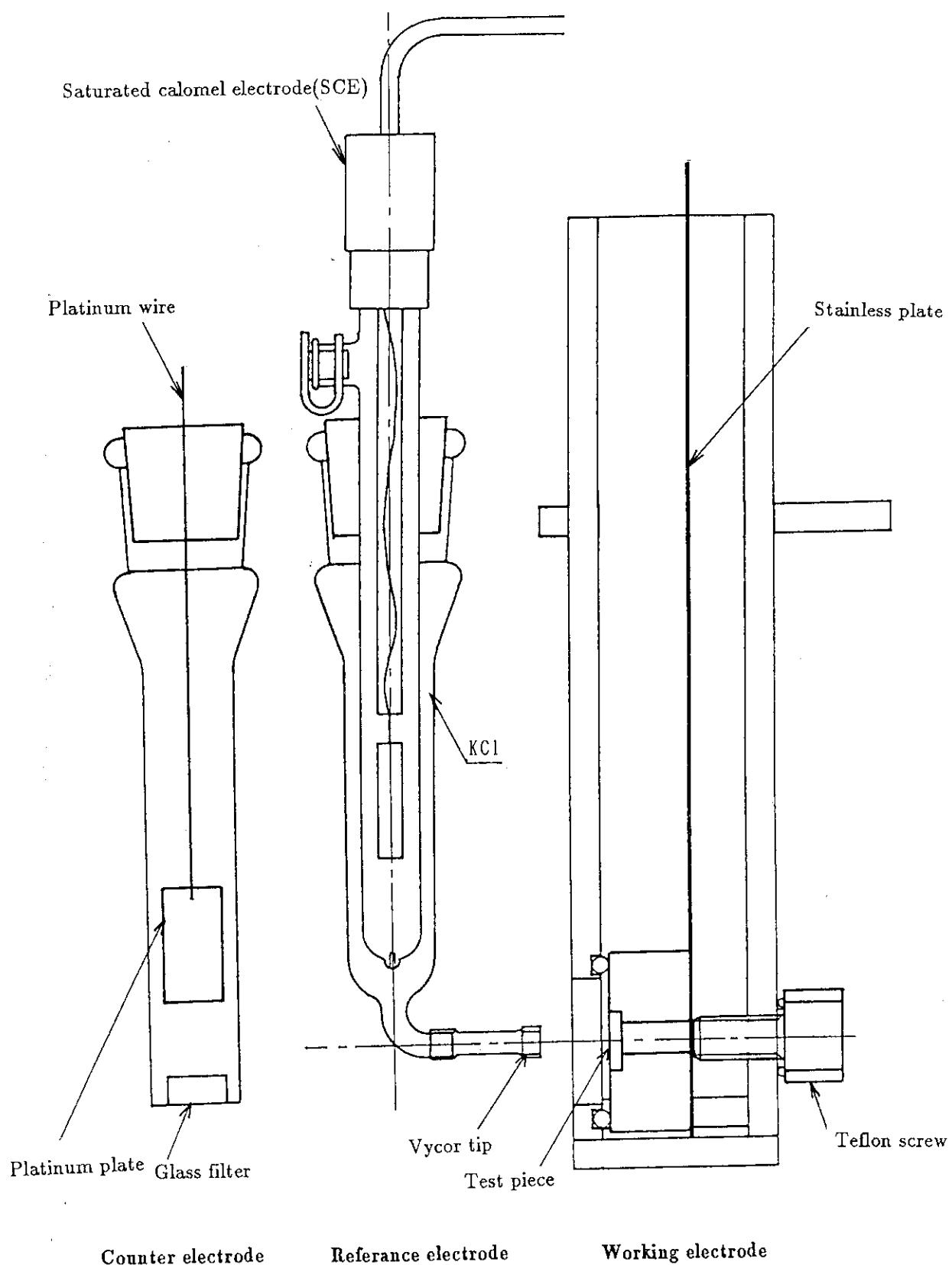


Fig. 6 Working electrode,counter electrode and reference electrode

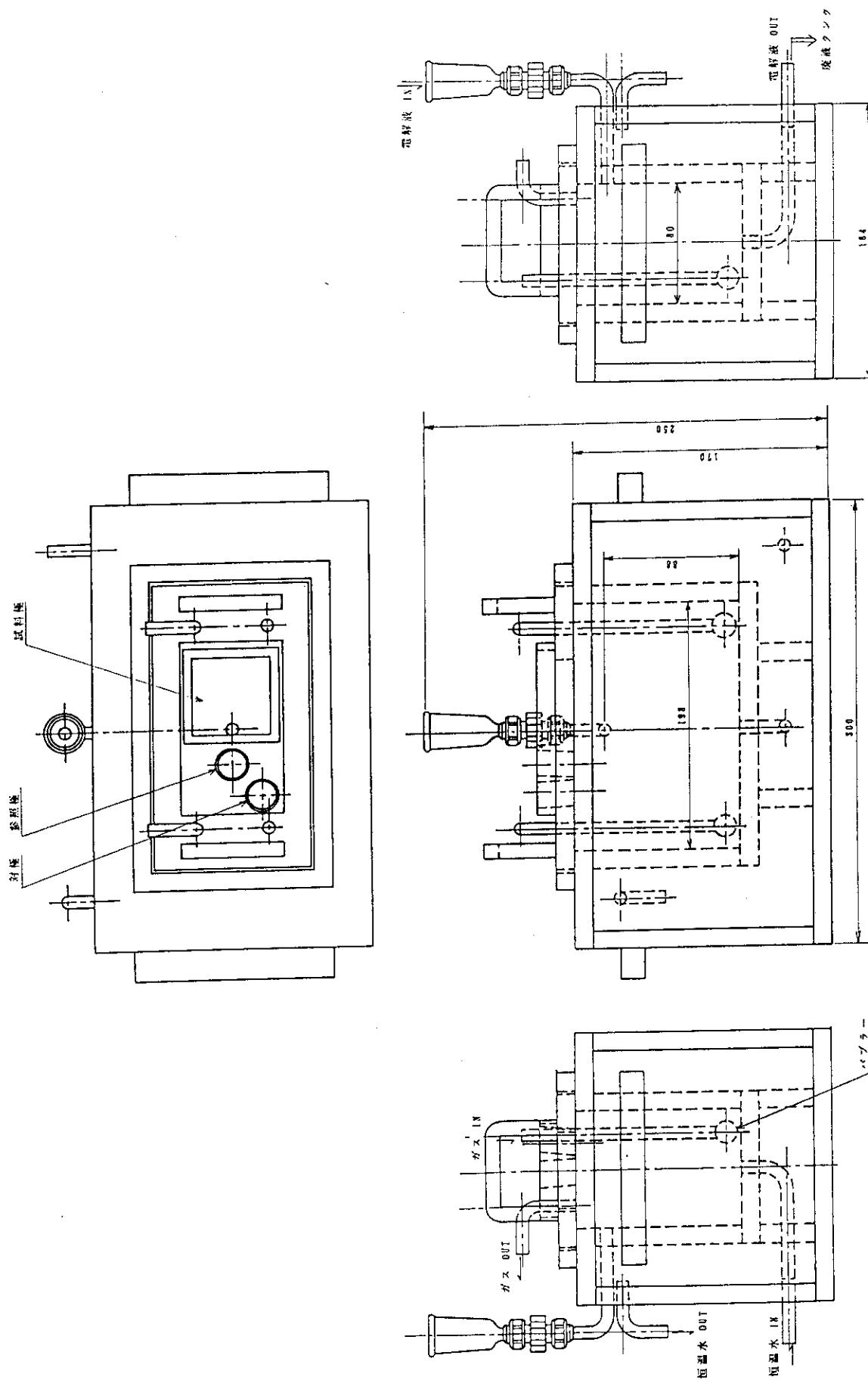


Fig. 7 Electrochemical measurement cell (unit mm)

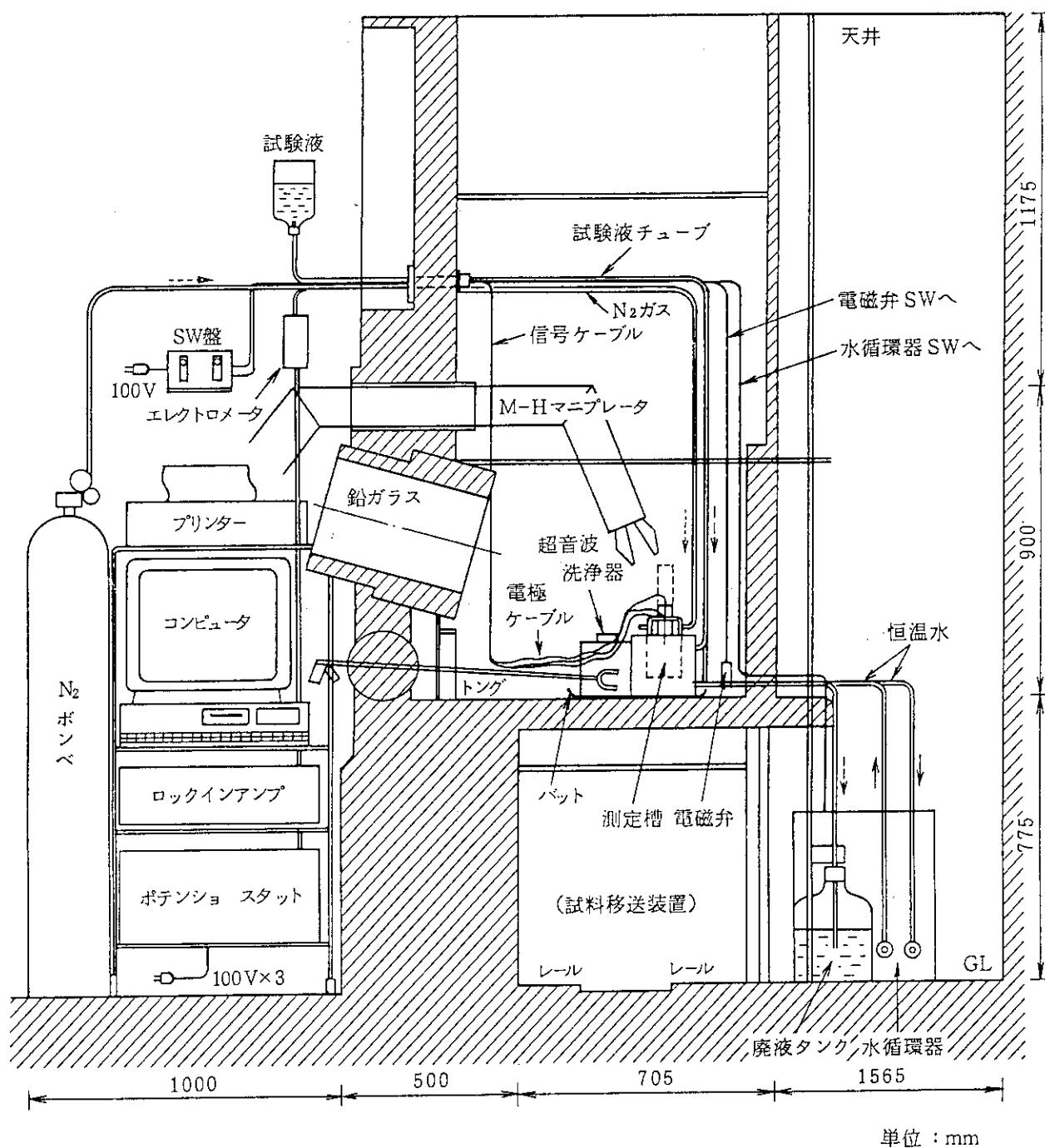


Fig. 8 Schematic diagram of electrochemical measurement system setting in hot laboratory Jr.Right No.3 cell

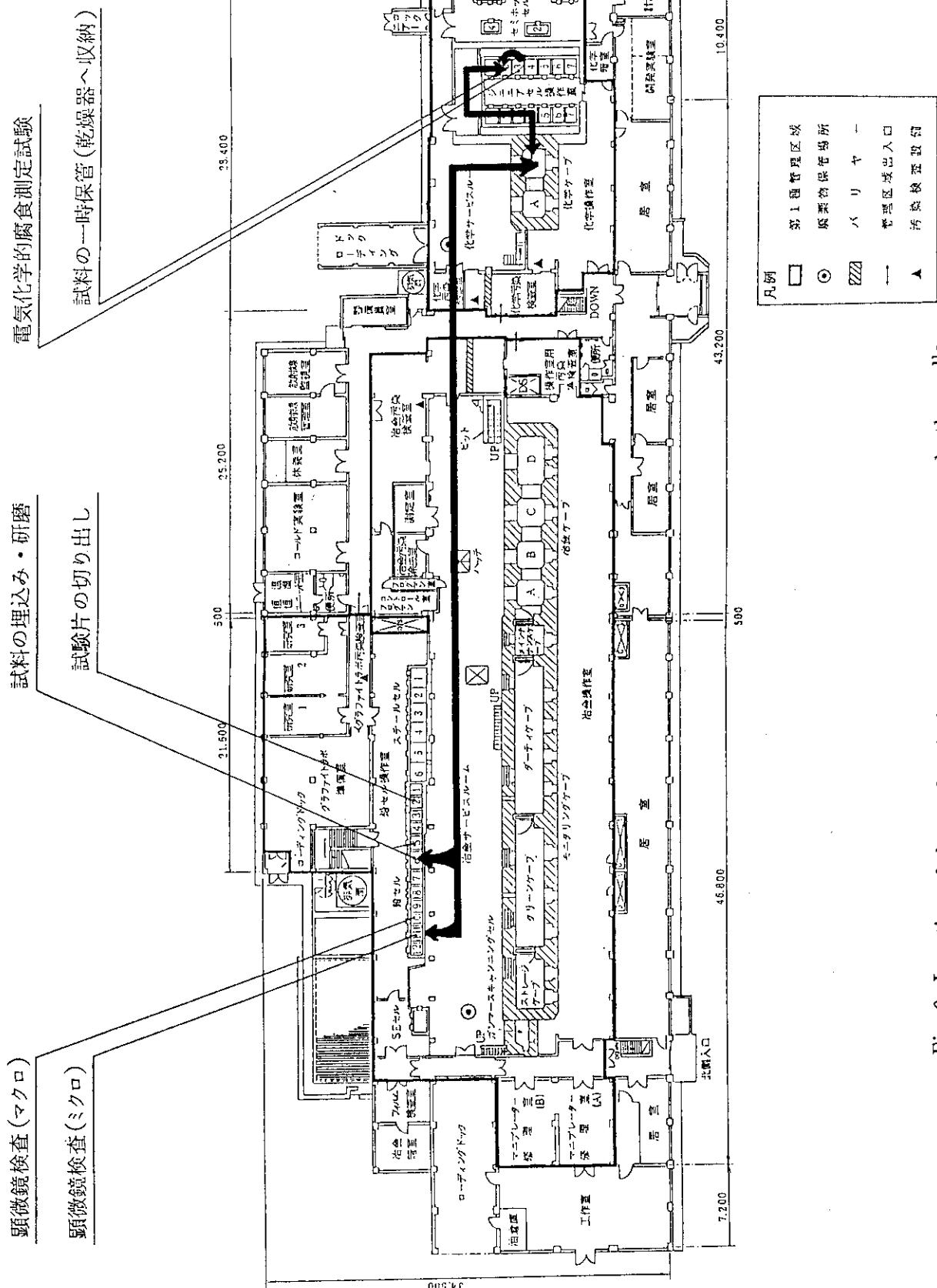


Fig. 9 Location of electrochemical measurement system and other cells in hot laboratory at Tokai establishment

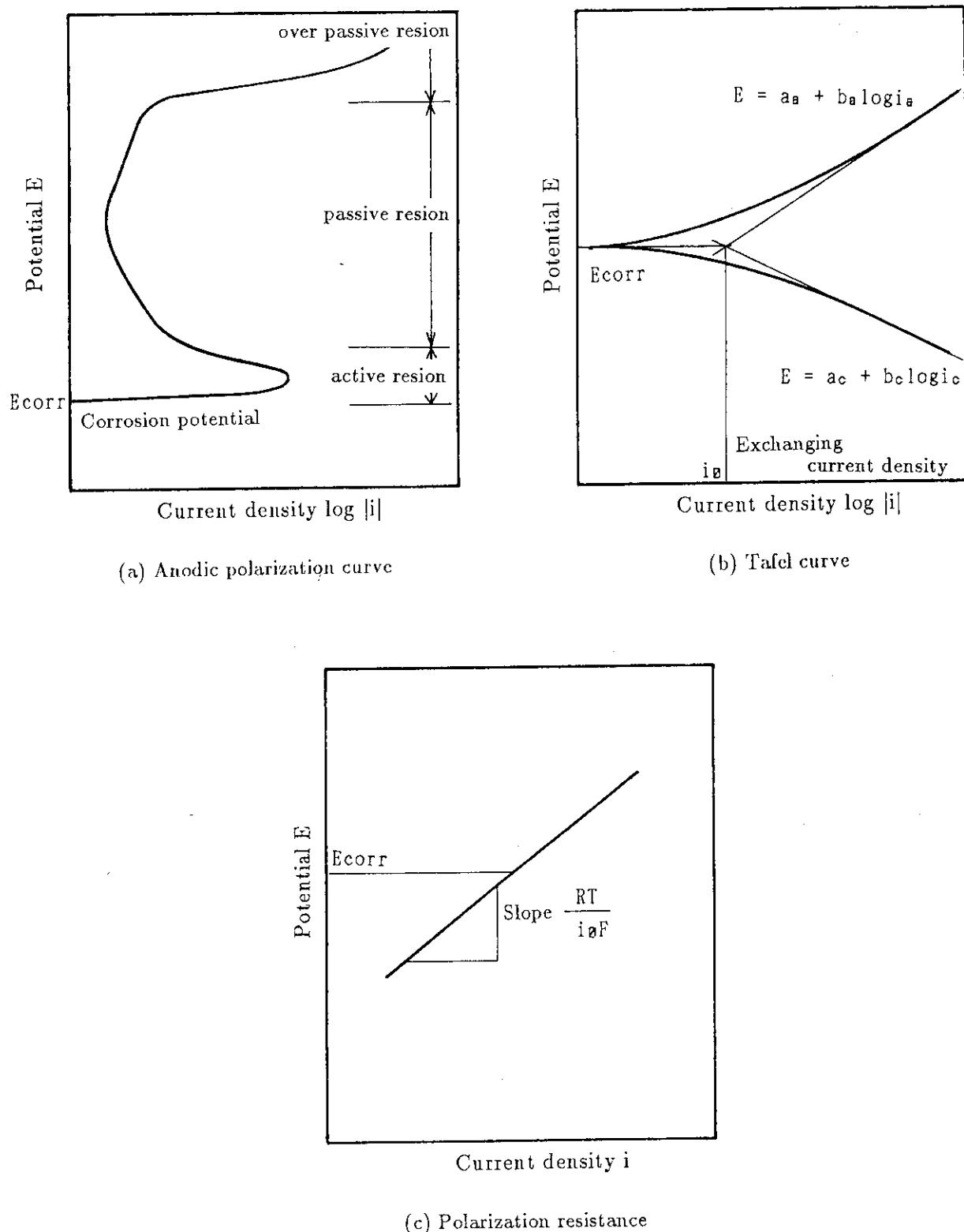
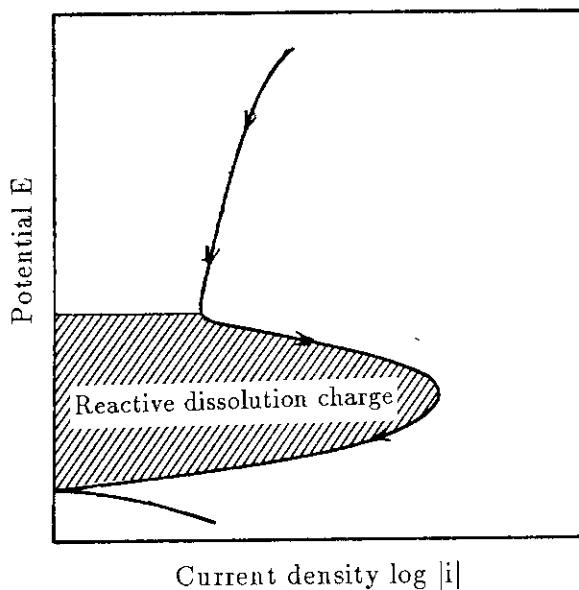
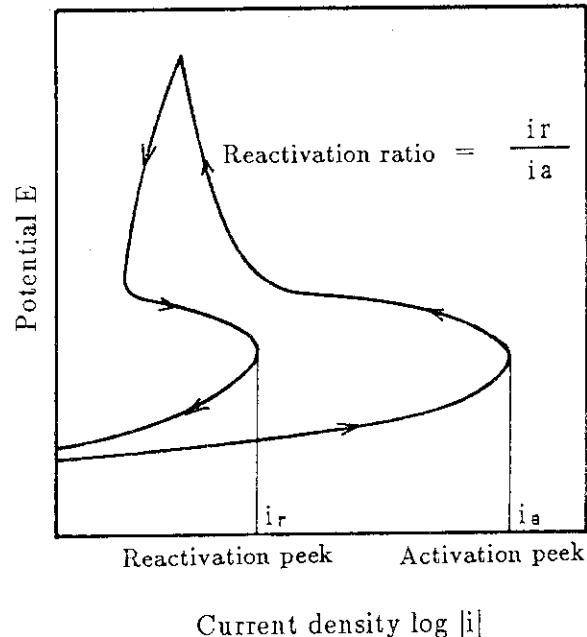


Fig. 10 Schimatic curves of electrochemical testing



(a) Single loop method



(b) Double loop method

Fig. 11 Principles of Electrochemical Potentiokinetic Reactivation (EPR) method

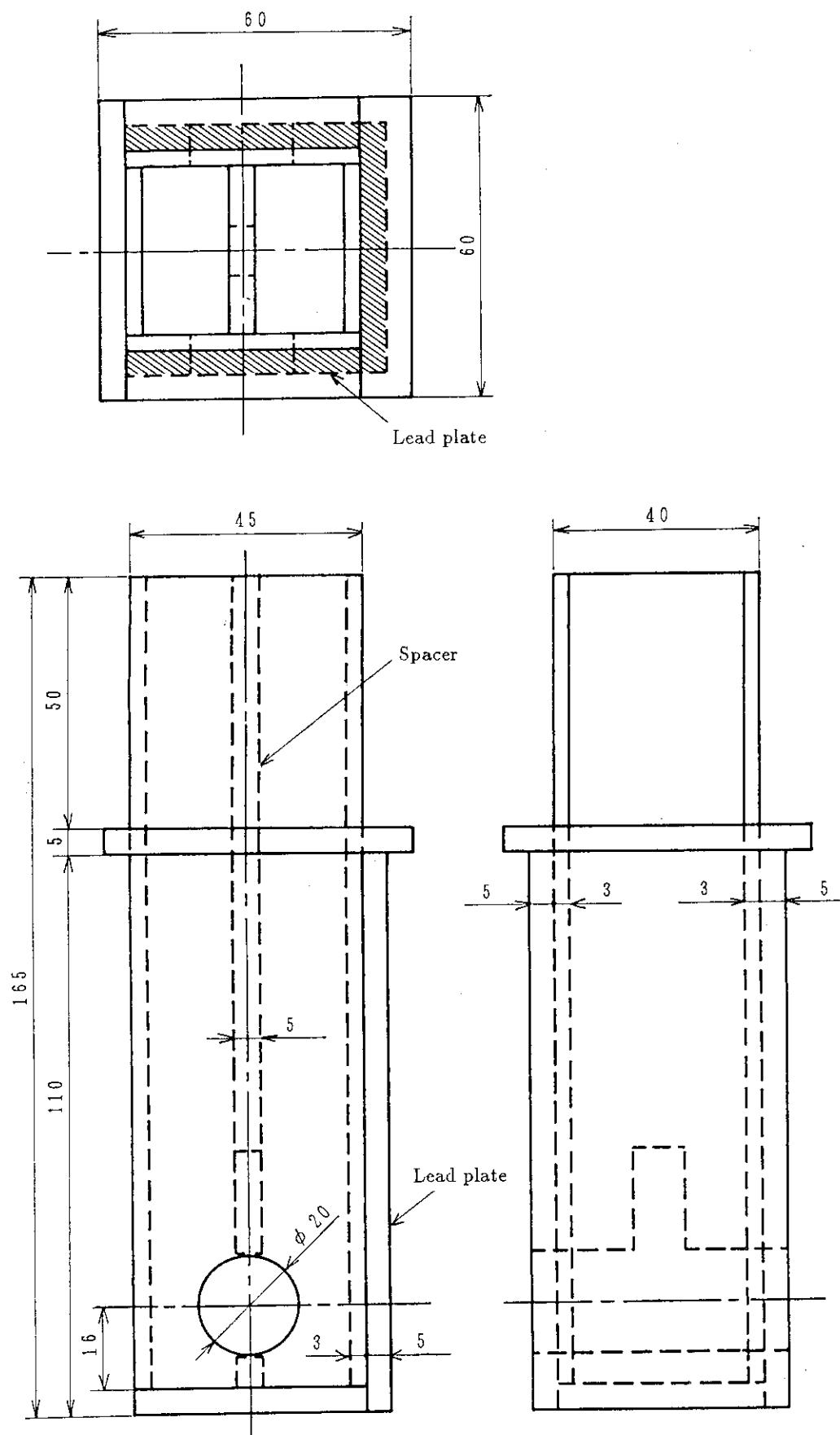


Fig. 12 Sample holder with Lead shield (unit mm)

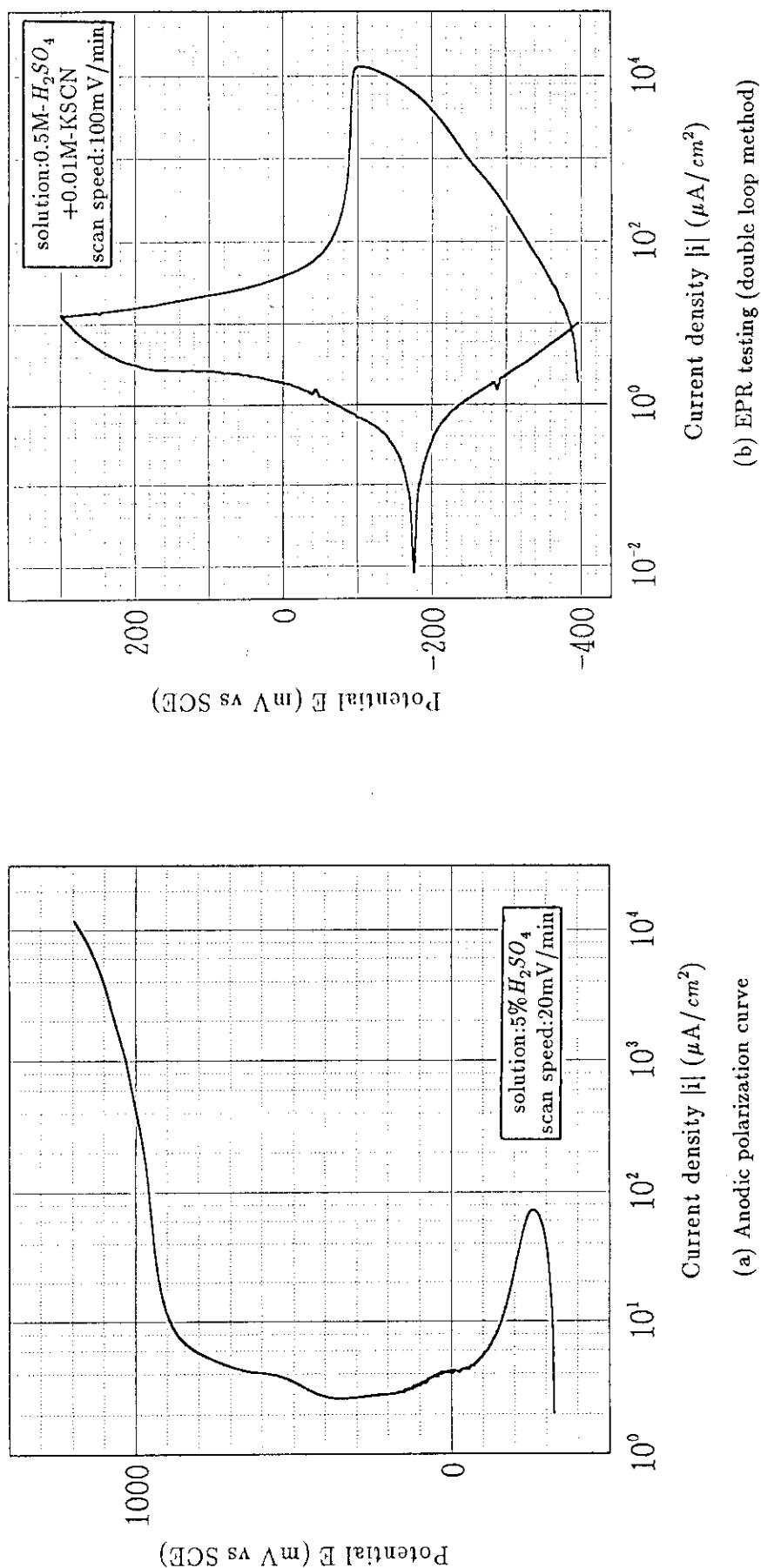


Fig. 13 Results of electrochemical measurement on SUS316 stainless steel (1/2),  
 (a) Anodic polarization curve, (b) EPR testing (double loop method)

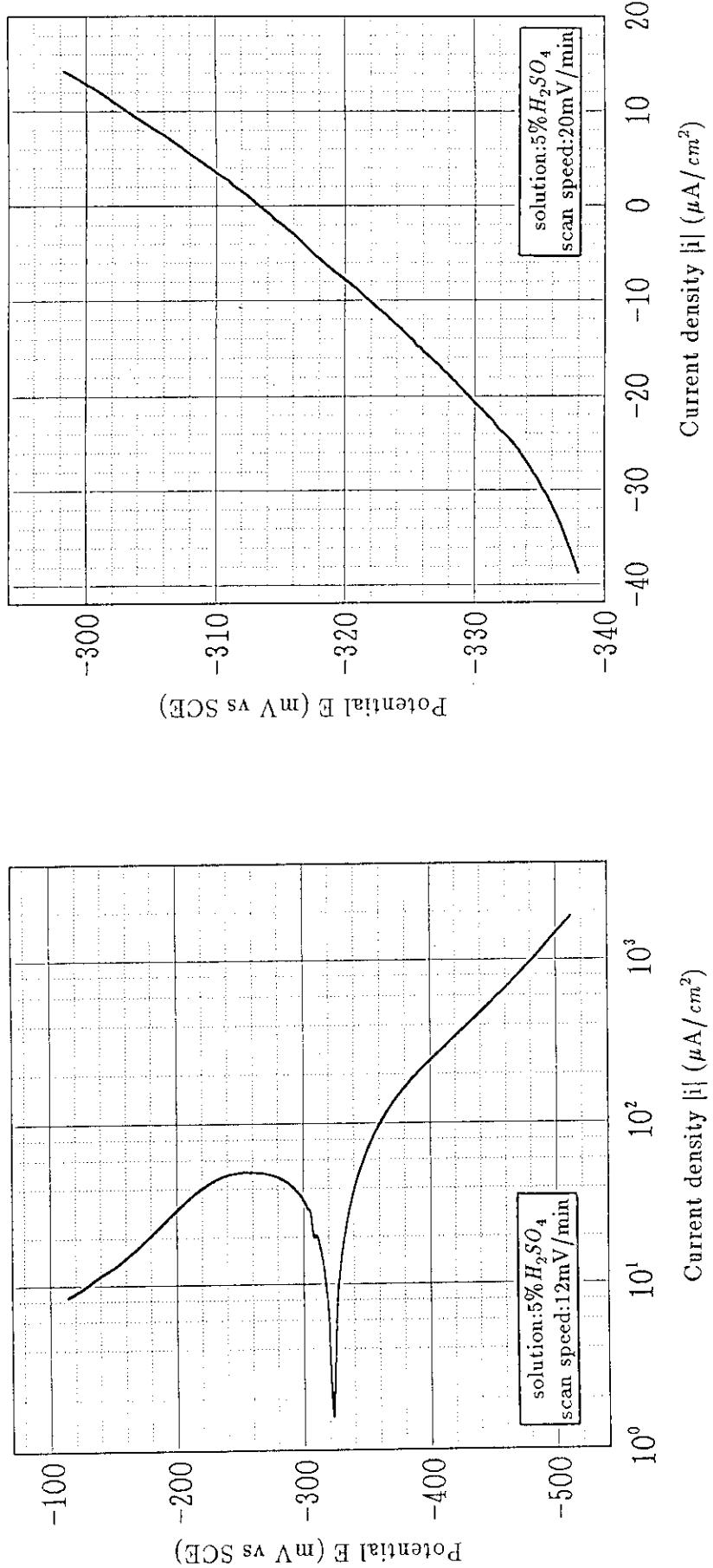


Fig. 13 Results of electrochemical measurement on SUS316 stainless steel (2/2),  
 (c) Tafel curve,(d) Polarization resistance

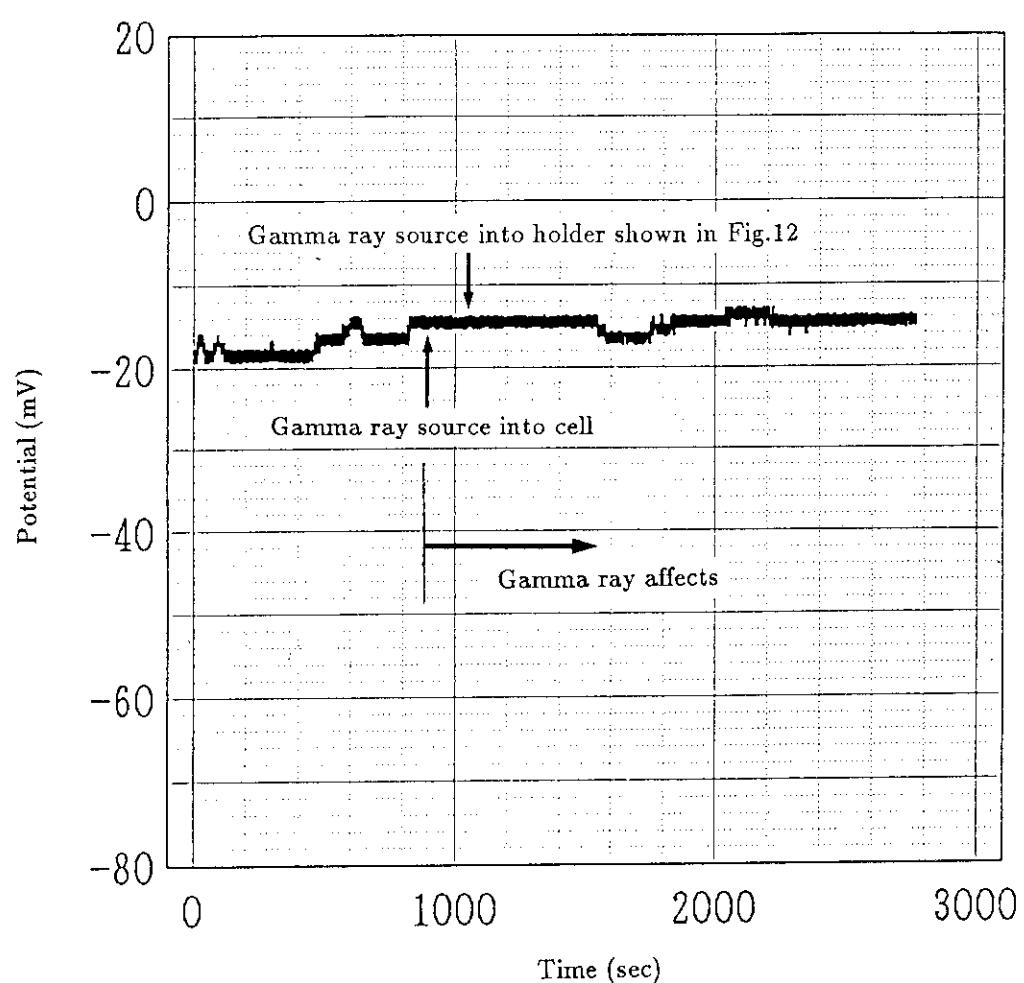


Fig. 14 Effect of gamma radiation on reference electrode

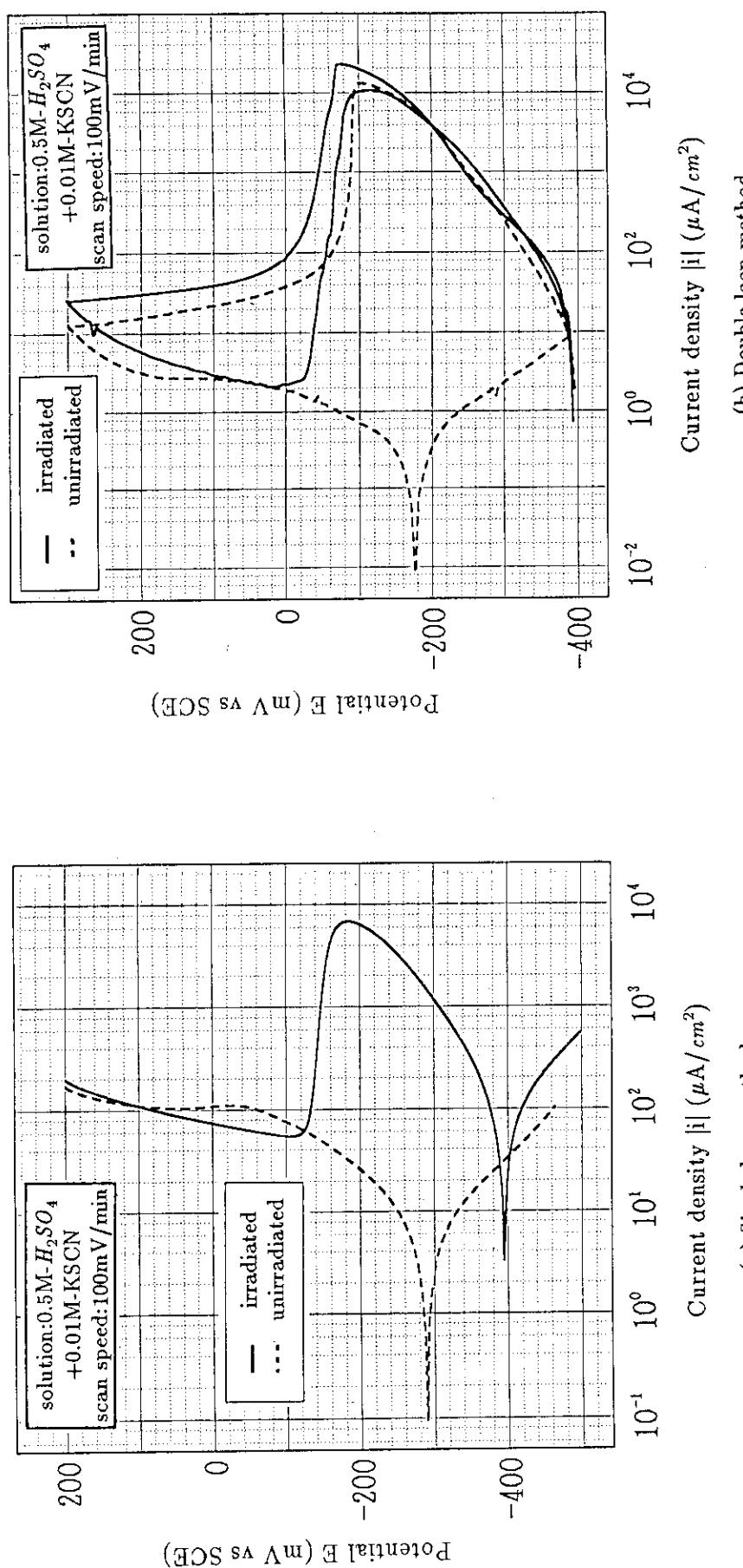


Fig. 15 Results of EPR testing on wrapper tube material irradiated to  $4 \times 10^{22} n/cm^2$  at  $400^\circ C$  in "JOYO"

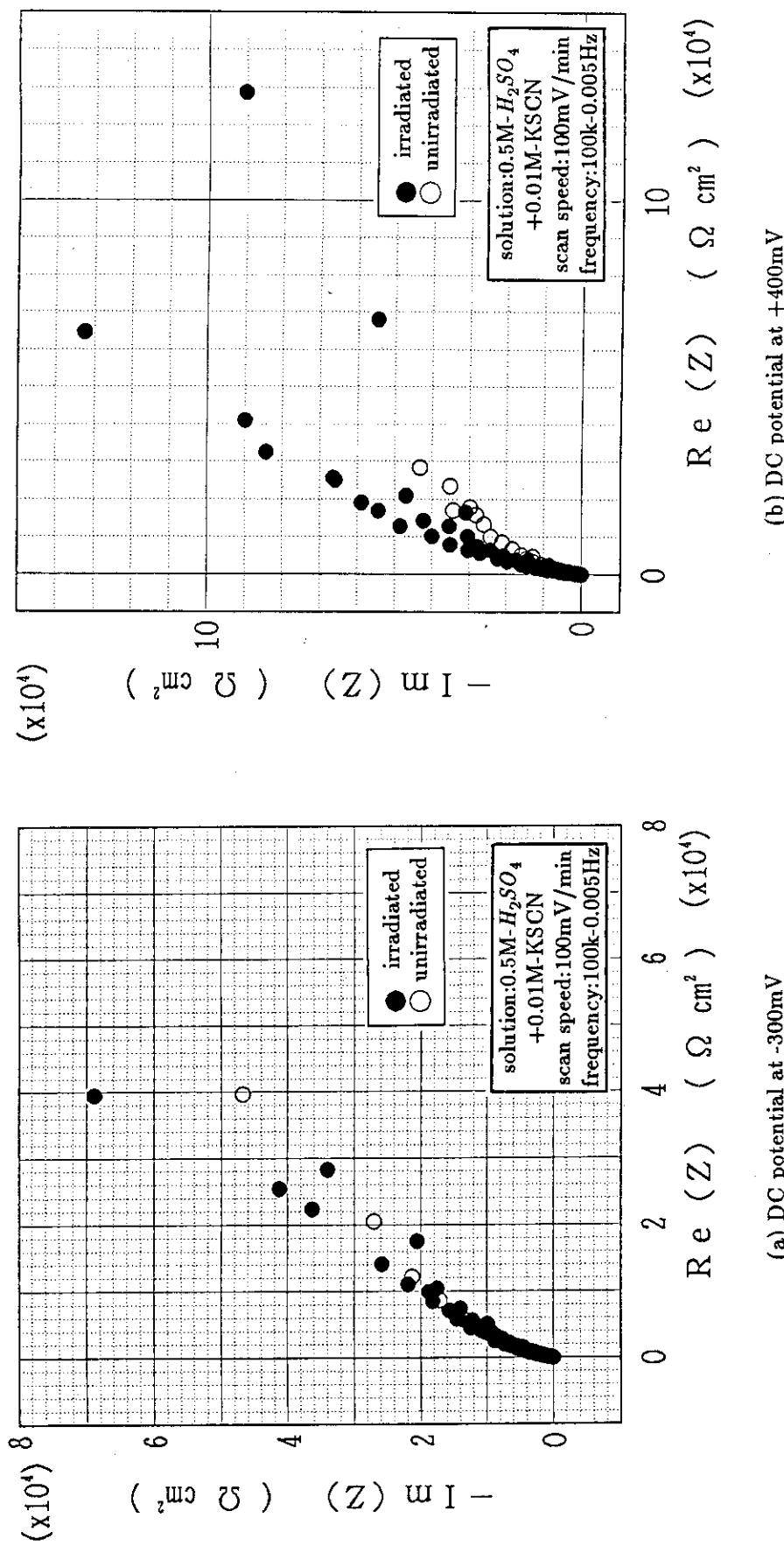
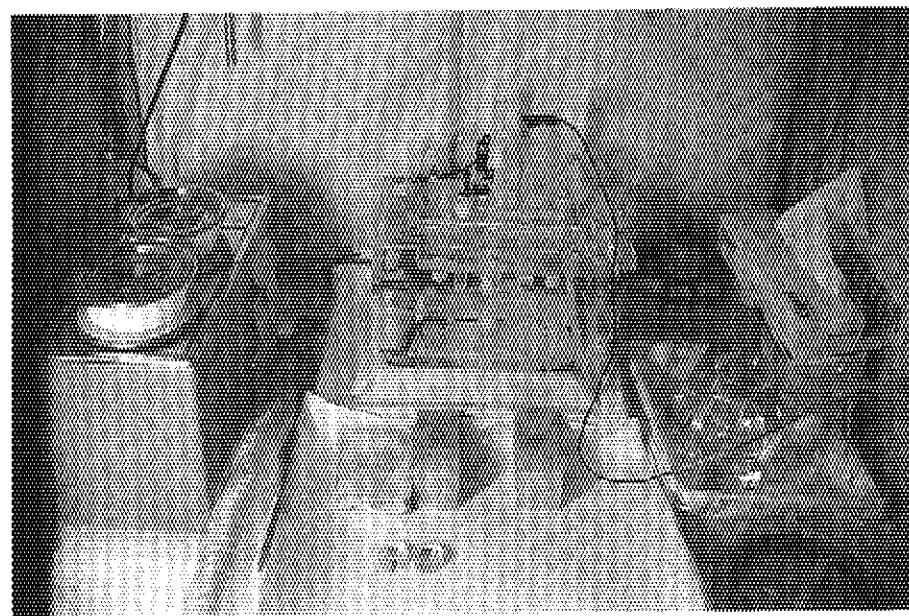


Fig. 16 Nyquist diagrams measured on irradiated wrapper tube material by AC impedance method, irradiated to  $4 \times 10^{22} n/cm^2$  at  $400^\circ C$   
 Z:impedance,  $\text{Re}(Z)$ :real part of impedance  
 and  $\text{Im}(Z)$ :imaginary part of impedance in diagrams

(a)



(b)

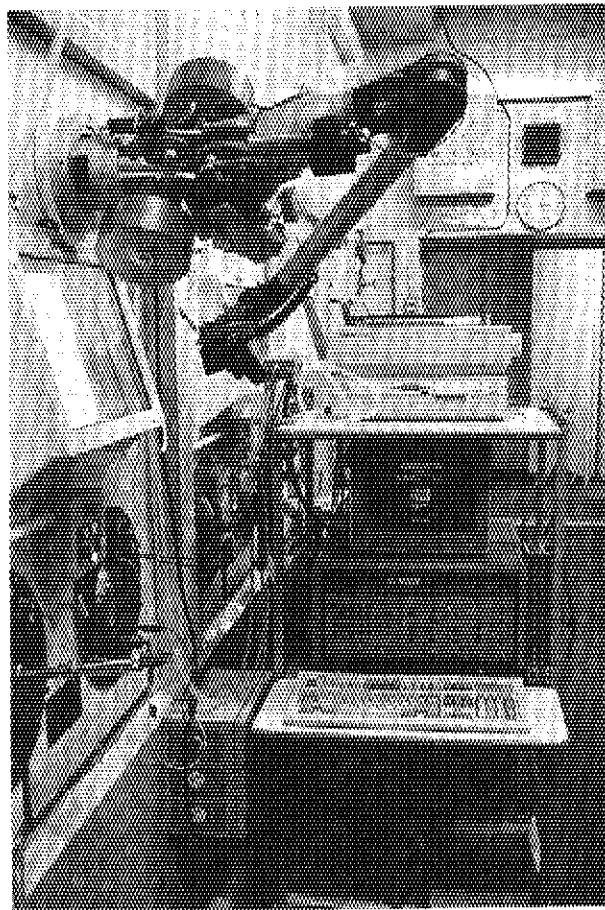


Photo. 1 Electrochemical measurement system for irradiated materials,  
(a) inside of hot cell and (b) outside of hot cell