

JAERI - M
92-166

高速炉照射したステンレス鋼の電気化学的腐食挙動

1992年11月

芝 清之・塚田 隆・中島 甫・園部 清美
喜多川 勇・松島 秀夫・関野 甫・野沢 幸男
高橋五志生・糸永 文雄・石川 明義・柴原 格*
佐藤 義則*・長谷川正泰*

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, Tokai-
mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-11, Japan.

©Japan Atomic Energy Research Institute, 1992

編集兼発行 日本原子力研究所
印 刷 いばらき印刷㈱

高速炉照射したステンレス鋼の電気化学的腐食挙動

日本原子力研究所東海研究所燃料・材料工学部

芝 清之・塚田 隆・中島 甫・園部 清美⁺
喜多川 勇⁺・松島 秀夫⁺・関野 甫⁺・野沢 幸男⁺
高橋五志生⁺・糸永 文雄⁺・石川 明義⁺・柴原 格^{*}
佐藤 義則^{*}・長谷川正泰^{*}

(1992年10月7日受理)

平成3年度に日本原子力研究所(以下,原研)及び動力炉・核燃料開発事業団(以下,動燃)による共同研究として開始した「中性子照射材料の破壊特性評価試験」のうち,照射済みラッパー管材料を供試材とする水環境下の応力腐食割れ性評価試験に関しては,平成4年8月までに原研・大洗研究所ホットラボにおいて水中応力腐食割れ試験を,また同・東海研究所ホットラボにおいて電気化学的腐食試験を実施した。本報は,これらの試験のうち電気化学的腐食試験の結果について報告するものである。

原研では,平成元年度より炉心構造材料の照射誘起応力腐食割れ(以下,照射腐食割れ)の研究を行っている。照射腐食割れは,純度の管理された高温水中では熱鋭敏化された場合を除き応力腐食割れ感受性を示さないオーステナイト系ステンレス鋼が,原子炉照射により熱鋭敏化過程を経ることなく応力腐食割れ感受性を持つようになる現象である。この現象の発生条件,機構等を研究するためには照射材の応力腐食割れ試験とともに耐食性に及ぼす照射の影響について調べる必要がある。本試験はこの目的のために計画・実施した。

本研究では,高速実験炉「常陽」で使用された燃料集合体から採取したラッパー管材料(316型ステンレス鋼,最高照射量 $7 \times 10^{22} \text{ n/cm}^2$ ($E > 0.1 \text{ MeV}$),照射温度約 400°C)を試料とし,原研・東海研究所ホットラボに設置した遠隔操作型電気化学測定装置により腐食試験を実施した。電気化学的再活性化(EPR)試験及び過不働態電位域における定電位電解試験を行った結果,原子炉照射に起因すると考えられる耐食性の劣化が検知された。

東海研究所:〒319-11 茨城県那珂郡東海村白方字白根2-4

+ ホット試験室

* 動力炉・核燃料開発事業団

Electrochemical Corrosion Behavior of Stainless Steel
Irradiated in FBR

Kiyoyuki SHIBA, Takashi TSUKADA, Hajime NAKAJIMA
Kiyomi SONOBE⁺, Isamu KITAGAWA⁺, Hideo MATSUSHIMA⁺, Hajime SEKINO⁺
Sachio NOZAWA⁺, Ishio TAKAHASHI⁺, Fumio ITONAGA⁺, Akiyoshi ISHIKAWA⁺
Itaru SHIBAHARA^{*}, Yoshinori SATO^{*} and Masayoshi HASEGAWA^{*}

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

(Received October 7, 1992)

A cooperative research on the evaluation of fracture behaviors of neutron irradiated materials has been initiated in 1991 by the Japan Atomic Energy Research Institute (JAERI) and the Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation (PNC). The research program includes a study of stress corrosion cracking (SCC) of the wrapper tube material of fuel assembly irradiated in the experimental fast reactor "JOYO". The program is related with a research activity on the irradiation assisted stress corrosion cracking (IASCC) at JAERI. To investigate the SCC behavior and to pursue its mechanism, knowledges about a corrosion behavior of the material are required. Therefore corrosion tests were performed on the irradiated material by employing electrochemical technique.

On the wrapper tube material of type 316 stainless steel irradiated in "JOYO" up to a neutron fluence of 7×10^{22} n/cm² (E>0.1MeV) at about 400°C, the electrochemical potentiokinetic reactivation (EPR) test and the potentiostatic electrolytic test were carried out in the hot laboratory of JAERI. By EPR test a degradation of corrosion resistance due to

+ Department of Hot Laboratories

* Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation (PNC)

the irradiation was detected. By the other test a possibility of grain boundary segregation of impurity elements was shown.

Keywords: Neutron Irradiation, FBR "JOYO", IASCC, Stainless Steel, Corrosion Test, Electrochemical Technique, EPR Test, Potentiostatic Electrolytic Test

目 次

1. 緒 言	1
2. 供試材料	2
3. 試験方法	3
3.1 試験片	3
3.2 試験装置	3
3.3 試験項目及び条件	3
4. 結果及び考察	5
4.1 電気化学的再活性化 (EPR) 試験	5
4.2 定電位電解試験	7
5. 結 言	7
謝 辞	8
参考文献	9

Contents

1. Introduction	1
2. Test Material	2
3. Experimental	3
3.1 Specimen	3
3.2 Test Apparatus	3
3.3 Test Procedure	3
4. Results and Discussions	5
4.1 Electrochemical Potentiokinetic Reactivation (EPR) Test	5
4.2 Potentiostatic Electrolytic Test	7
5. Summary	7
Acknowledgments	8
References	9

1. 結 言

日本原子力研究所（以下、原研）及び動力炉核燃料開発事業団（以下、動燃）による共同研究「中性子照射材の破壊特性評価試験」（平成3年度～平成5年度）では、高速実験炉「常陽」で照射した炉心燃料集合体のラッパー管から採取した材料を用いて、破壊靱性特性及び水環境下の応力腐食割れ特性を評価することが計画された。これらのうち、水環境下の応力腐食割れ性評価試験に関しては、動燃から原研へ移送した試験材料について原研・大洗研ホットラボにおいて応力腐食割れ試験を、また同・東海研ホットラボにおいて電気化学的腐食試験を実施した。本報告書は、平成4年8月までに実施した電気化学的腐食試験の結果を報告するものである。

原研では、平成元年度よりステンレス鋼の照射誘起応力腐食割れ（以下、照射腐食割れという）の研究を行っている。照射腐食割れは、軽水炉一次冷却水のような純度の管理された高温水中では熱鋭敏化された場合を除き応力腐食割れ感受性を示さないオーステナイト系ステンレス鋼が、原子炉照射により熱鋭敏化過程を経ることなく応力腐食割れ感受性を持つようになる現象である[1-4]。この現象については、まだ支配因子及び発生機構は明かではなく各国で研究が進められている。

照射腐食割れ研究の方法としては、実環境に近い雰囲気において照射材の応力腐食割れ試験（低歪速度引張試験等）を行い割れ感受性を調べることが行われている。しかし、その試験結果からは、照射により材料中にどのような変化が生じるために割れ感受性を示すようになるのかについては明らかにできない。割れ発生メカニズムを考えるためには、照射による損傷組織の形成、耐食性の変化、化学環境側の変化を調べることが必要となる。このため、電気化学的腐食試験を行うことを計画した。材料の耐食性の評価には各種の腐食試験法が用いられているが、電気化学的試験は迅速性、定量性、安全性に優れ高感度であるため広く用いられている。また、この方法は遠隔操作を必要とする照射材の試験に適している。報告者らは既にホットセル内において遠隔操作により電気化学的測定を行う装置を開発済みである[5,6]。

照射腐食割れ現象に材料の耐食性が大きく関与していることは明かである。照射腐食割れの発生原因としては、一般の熱鋭敏化応力腐食割れの場合と同様に、Cr欠乏層の形成が重要な役割を果たしていると考えられる。非照射の熱鋭敏化材の場合には、溶接入熱等の影響による結晶粒界へCr炭化物の析出により粒界近傍のCr濃度が低下し、これが応力腐食割れ発生の原因となる。照射された材料の場合は、照射誘起偏析により結晶粒界等の格子欠陥のシンクとなる場所でのCr濃度の低下及びその他の元素の濃度変化が生じる[7]。熱鋭敏化による粒界のCr欠乏すなわち粒界腐食感受性（鋭敏化度）を評価するために、電気化学的再活性化（Electrochemical Potentiokinetic Reactivation, 以下EPR）試験が開発され非照射材に広く適用されているが[8,9]、近年この方法を照射材への適用することが試みられている[10-12]。一方、照射腐食割れの発生原因としてP, Si等の不純物元素の結晶粒界への偏析も重要な因子と考えられている。この不純物元素の偏析を検出する為の試験法としては、電気化学的方法では定電位電解試験が有効である可能性があり[13,14]、非照射材及びイオン照射材への適用が行われている。本研究では、この2つの電気化学的試験を行い高速炉照射による耐食性の変化について調べた。

本試験の実施に関与した者の氏名及び担当作業は下記の通りである。

日本原子力研究所：

材料応用工学研究室	塚田 隆	(試験計画立案、実施及び解析評価)
	芝 清之	(試験計画立案、実施及び解析評価)
	中島 甫	(試験計画立案及び研究統括)
東海研究所ホットラボ課	園部 清美	(試験計画調整)
	喜多川 勇	(")
	松島 秀夫	(電気化学的腐食試験)
	関野 甫	(")
	野沢 幸男	(")
	高橋 五志生	(試料作成及び観察作業調整)
	糸永 文雄	(試料作成及び移送)
	石川 明義	(走査電子顕微鏡観察)

動力炉核燃料開発事業団：

照射材料試験室	柴原 格	(共同研究計画調整)
	佐藤 義則	(試料準備及び情報整理)
	長谷川 正泰	(試料準備及び移送)

2. 供試材料

本試験に供した材料は、「常陽」Mark-II炉心において17サイクル(421 Full-Power-Days)使用されたドライバ燃料集合体(PFD304)ラッパー管の炉心位置部から切り出し採取されたものである。当ラッパー管は316型オーステナイト系ステンレス鋼であり、その化学組成をTable 1に示す。組成的な特徴としては、通常の316型ステンレス鋼と比較してTi, Nb及びTaが添加されており、耐スエリング性、クリープ強度等の改善が図られている。素材ステンレス鋼は製造後1090℃で25分の溶体化熱処理が施され、さらに20%の冷間加工が加えられて板厚1.9mmの六角管とされている。Table 2には、供試材料のID記号、切り出し位置、照射量、照射温度等を示す。動燃においてラッパー管の各位置から150×40×1.9mmの板状素材が切り出された。そのうち電気化学的腐食試験に使用する試料はさらに10×10×1.9mmに切断され、その後平成3年12月に原研・大洗研ホットラボへ、平成4年2月に大洗研ホットラボから東海研ホットラボへ移送された。また、照射材との比較に用いるため照射材と同一製造ロットの非照射材についても切断及び試験片作製を行った。

本試験の実施に関与した者の氏名及び担当作業は下記の通りである。

日本原子力研究所：

材料応用工学研究室	塚田 隆	(試験計画立案、実施及び解析評価)
	芝 清之	(試験計画立案、実施及び解析評価)
	中島 甫	(試験計画立案及び研究統括)
東海研究所ホットラボ課	園部 清美	(試験計画調整)
	喜多川 勇	(")
	松島 秀夫	(電気化学的腐食試験)
	関野 甫	(")
	野沢 幸男	(")
	高橋 五志生	(試料作成及び観察作業調整)
	糸永 文雄	(試料作成及び移送)
	石川 明義	(走査電子顕微鏡観察)

動力炉核燃料開発事業団：

照射材料試験室	柴原 格	(共同研究計画調整)
	佐藤 義則	(試料準備及び情報整理)
	長谷川 正泰	(試料準備及び移送)

2. 供試材料

本試験に供した材料は、「常陽」Mark-II炉心において17サイクル(421 Full-Power-Days)使用されたドライバ燃料集合体(PFD304)ラッパー管の炉心位置部から切り出し採取されたものである。当ラッパー管は316型オーステナイト系ステンレス鋼であり、その化学組成をTable 1に示す。組成的な特徴としては、通常の316型ステンレス鋼と比較してTi, Nb及びTaが添加されており、耐スエリング性、クリープ強度等の改善が図られている。素材ステンレス鋼は製造後1090℃で25分の溶体化熱処理が施され、さらに20%の冷間加工が加えられて板厚1.9mmの六角管とされている。Table 2には、供試材料のID記号、切り出し位置、照射量、照射温度等を示す。動燃においてラッパー管の各位置から150×40×1.9mmの板状素材が切り出された。そのうち電気化学的腐食試験に使用する試料はさらに10×10×1.9mmに切断され、その後平成3年12月に原研・大洗研ホットラボへ、平成4年2月に大洗研ホットラボから東海研ホットラボへ移送された。また、照射材との比較に用いるため照射材と同一製造ロットの非照射材についても切断及び試験片作製を行った。

3. 試験方法

3.1 試験片

本試験に用いた試験片は、照射温度約400℃、照射量は $7 \times 10^{22} \text{ n/cm}^2$ のものである (Table 2参照)。約10x10x1.9mmの大きさに切断された腐食試験片をエポキシ樹脂に埋め込み、直径32mm、高さ20mmの試料とした。これをエメリー紙により#1000番まで表面研磨した後、ダイヤモンドペーストにより鏡面に仕上げ試験に供した。埋め込み試料の形状をFig. 1に示す。この試料には、試験片と導電性ペーストにより接着された金属ボルトが埋め込まれており、これにより電極板と電気的接触を得る構造となっている。照射材についてはこのような試料を10個作成した。埋め込み試料の表面接触照射線量率は約10 R/hであった。また、照射材試料と同一製造ロットの非照射材試料についても受入材及び熱鋭敏化材とを用意して試料を作成し、照射材との比較試験に用いた。熱鋭敏化材は、受入材に700℃で6時間の真空中熱処理を施したものである。

3.2 試験装置

電気化学的試験は、東海研ホットラボ内に設置した遠隔操作型電気化学測定装置[6]を用いて行った。装置の構成をFig. 2に示す。この装置は、照射済み試料の電気化学的試験を遠隔操作により安全かつ容易に実施できるように設計・製作したものである。電解セル (測定槽) はFig. 3に示す構造になっており、透明アクリル樹脂製で溶液の容量約1リットルである。この電解セルには水ジヤットが設けられており、接続された恒温循環装置により一定温度での測定が可能である。試験は3電極 (試料極、対極、参照極) 法により行った。Fig. 4の電極配置図に示すように、樹脂に埋め込んだ試料はアクリル製試料ホルダーにセットし、これを試験溶液 (電解液) に漬けて試験を行った。対極は白金電極であり、参照極には銀/塩化銀電極を用いた。ただし、試験結果及び以下の記述では電位は飽和甘こう電極 (Saturated calomel electrode, SCE) 基準に換算して示した。試験溶液は測定前にアルゴンガスのバブリングにより脱気した。

3.3 試験項目及び条件

各試験方法の特徴と試験条件を以下に述べる。

3.3.1 電気化学的再活性化試験

EPR試験は、硫酸中にチオシアン酸カリウム (以下、分子式KSCNで示す) を溶解した試験溶液中で、試料の電位を活性態域と不動態域の間で一定速度で掃引してその電流変化を測定する試験法である [15]。これにより、不動態化した試料の再活性化時の電流密度から金属の溶解量を知ることができ、不動態皮膜の安定性を判断することができる。通常の熱鋭敏化材の場合には、粒界のCr欠乏層上に形成される不動態皮膜が不安定であるためこれを検出することになる。照射材へのEPR試験の適用が試みられているが、この場合には粒界以外の部分すなわち粒内部分からも溶解の

起こるといふ報告例[11]がある。従って、EPR試験により再活性化が検知されても、ただちに粒界腐食鋭敏化が生じたとはいえず試験後に表面状態をSEM観察し、試料表面のどの部分で溶解が生じたかを判定することが重要となる。

EPR試験には、ASTMに推奨されているSingle loop法[8]とJIS(G 0580)に規定されているDouble loop法[9]とがある。これらは後述のように電位の掃引方法に違いがある。報告者らのこれまでの経験によると、照射材の試験ではDouble loop法では往路の活性溶解の際に試料表面に腐食生成物が付着するため[10]、今回の試験では主にSingle loop法を用いた。

(1) Single loop法

この方法はFig. 5(a)に示すように、試料を不働態域の電位(200mV)に保持し不働態皮膜を形成させた後、カソード方向に電位を変化させ電流変化を測定しイオンの溶出による電気量を求める。Cr濃度の低下した部分が表面に存在する場合、その部分の不働態皮膜は他の部分に比べ不完全なため、電位が活性態を通過する際に不働態皮膜が破壊され活性溶解が起こり電位-電流密度曲線に再活性化ピークが検出される。この時に測定される再活性化電流から電気量 Q_0 を計算し鋭敏化の程度を求める。試験溶液は標準のEPR溶液の他に、粒界偏析をより明瞭に検出する条件を求めて、過去に行ったEPR試験の結果[10]及び岩淵らの報告[16]を参考にし下記のように組成を変えた3種類の溶液を使用した。下記に試験条件を示す；

(試験溶液)	1N-H ₂ SO ₄ + 0.01M-KSCN (標準EPR溶液)
	0.1N-H ₂ SO ₄ + 0.01M-KSCN
	0.1N-H ₂ SO ₄ + 0.1M-KSCN
	1N-H ₂ SO ₄ + 0.1M-KSCN
(電位掃引速度)	1.67mV/sec
(試験温度)	30℃

(2) Double loop法

原理的にはSingle loop EPR法と同じであるが、Fig. 5(b)に示すように、この場合は自然浸漬電位から不働態化電位(300mV)まで電位を変化させ、その電位に到達後だちに元の電位まで逆に電位を掃引する。このときの往路の活性溶解のピーク電流 i_a と帰路の活性溶解のピーク電流 i_r との比を再活性化率とする。下記に試験条件を示す；

(試験溶液)	1N-H ₂ SO ₄ + 0.01M-KSCN (標準EPR溶液)
(電位掃引速度)	1.67mV/sec
(試験温度)	30℃

3.3.2 定電位電解試験

照射腐食割れ挙動にP, Si等の不純物元素の結晶粒界への偏析が影響を及ぼす可能性があり、電気化学的試験により不純物元素の偏析を検出することが庄子ら[13, 16]及びBrummerら[14]によりそれぞれ非照射熱鋭敏化材及びイオン照射材について試みられている。その方法は、分極曲線上の過不働態域では不純物の偏析に起因する粒界腐食が生じることに基づいている。本試験では、これを中性子照射材について適用することを試みた。この方法では、過不働態域の電位に試験片を一定時間保持し、そのときの電流変化を測定すると共に試験後の試料表面の腐食状態をSEMにより観察する。設定電位は、酸素発生反応との関係から酸素発生が無視できる電位で行うこととし[16]、あらかじめ照射材試料について実施したアノード分極測定(試験溶液: 5N-H₂SO₄、掃引速度: 0.33mV/sec)の結果より、1000mV及び1050mVとした。Fig. 6に分極曲線の測定結果を示す。これらの電位は不働態域と過不働態域の遷移領域にある。試験条件は下記の通りである;

(試験溶液)	5N-H ₂ SO ₄
(試験電位)	1000mV及び1050mV
(試験時間)	3600sec
(測定間隔)	1sec
(試験温度)	30℃

4. 結果及び考察

4.1 電気化学的再活性化(EPR)試験

4.1.1 Single loop法

(1) 標準試験溶液による試験結果

標準試験液によるEPR試験を3個の照射材試料について行い、Fig. 7に示すように電位-電流曲線に再活性化ピークを検出した。しかし、Fig. 8に示す試験後の試料表面SEM写真のように、試料表面では結晶粒内に微細な孔食状の腐食がみられるが粒界が腐食されている様子は観察されなかった。従って、再活性化ピークは結晶粒界のCr濃度低下によるものではなく、粒内面の腐食により生じたものであることが分かった。一方、受入材及び熱鋭敏化材の場合にはFig. 9に示すような試験結果が得られた。熱鋭敏化材のEPR試験後の試料表面は、Fig. 10の顕微鏡写真に示すように、結晶粒内の腐食は殆どなく、粒界のCr炭化物の近傍のCr欠乏領域のみが腐食されている。試験後の試料表面には肉眼で縞模様が確認された。これはFig. 8の低倍率のSEM写真から分かるように、孔食が高密度に存在している部分と殆ど認められない部分のコントラストによるものである。このような縞模様は他の照射材の試験でも認められ、また非照射材の場合にも孔食は生じないものの縞状の腐食が観察されることから、鋼材製造時の加工履歴によるものではないかと考えられる。

3.3.2 定電位電解試験

照射腐食割れ挙動にP, Si等の不純物元素の結晶粒界への偏析が影響を及ぼす可能性があり、電気化学的試験により不純物元素の偏析を検出することが庄子ら[13, 16]及びBrummerら[14]によりそれぞれ非照射熱鋭敏化材及びイオン照射材について試みられている。その方法は、分極曲線上の過不働態域では不純物の偏析に起因する粒界腐食が生じることに基づいている。本試験では、これを中性子照射材について適用することを試みた。この方法では、過不働態域の電位に試験片を一定時間保持し、そのときの電流変化を測定すると共に試験後の試料表面の腐食状態をSEMにより観察する。設定電位は、酸素発生反応との関係から酸素発生の無視できる電位で行うこととし[16]、あらかじめ照射材試料について実施したアノード分極測定（試験溶液：5N-H₂SO₄、掃引速度：0.33mV/sec）の結果より、1000mV及び1050mVとした。Fig. 6に分極曲線の測定結果を示す。これらの電位は不働態域と過不働態域の遷移領域にある。試験条件は下記の通りである；

(試験溶液)	5N-H ₂ SO ₄
(試験電位)	1000mV及び1050mV
(試験時間)	3600sec
(測定間隔)	1sec
(試験温度)	30℃

4. 結果及び考察

4.1 電気化学的再活性化(EPR)試験

4.1.1 Single loop法

(1) 標準試験溶液による試験結果

標準試験液によるEPR試験を3個の照射材試料について行い、Fig. 7に示すように電位-電流曲線に再活性化ピークを検出した。しかし、Fig. 8に示す試験後の試料表面SEM写真のように、試料表面では結晶粒内に微細な孔食状の腐食がみられるが粒界が腐食されている様子は観察されなかった。従って、再活性化ピークは結晶粒界のCr濃度低下によるものではなく、粒内面の腐食により生じたものであることが分かった。一方、受入材及び熱鋭敏化材の場合にはFig. 9に示すような試験結果が得られた。熱鋭敏化材のEPR試験後の試料表面は、Fig. 10の光顕写真に示すように、結晶粒内の腐食は殆どなく、粒界のCr炭化物の近傍のCr欠乏領域のみが腐食されている。試験後の試料表面には肉眼で縞模様が確認された。これはFig. 8の低倍率のSEM写真から分かるように、孔食が高密度に存在している部分と殆ど認められない部分のコントラストによるものである。このような縞模様は他の照射材の試験でも認められ、また非照射材の場合にも孔食は生じないものの縞状の腐食が観察されることから、鋼材製造時の加工履歴によるものではないかと考えられる。

照射材のEPR試験により試料表面に激しい孔食が生じたが、このような孔食は他の中性子照射材やイオン照射材のEPR試験の結果でも報告されている[11,17]。このような孔食が表面線量率のほとんどないイオン照射材でも生じることから試料自身からの放射線の影響によるものではないといえる。この腐食形態の原因としては、照射によるCr濃度分布の不均一化、照射のダメージによる結晶構造の乱れ、欠陥集合体などが考えられるが現在のところ明かではない。熱鋭敏化材でも結晶粒内の孔食が生じる場合もあるが、それは粒内に形成されたCr炭化物や介在物が原因と考えられ、照射材の場合の粒内腐食がそのような原因によるとは考えられない。

粒内腐食の傾向として、高温照射材で顕著であることが挙げられる[11]。これが格子間原子の集合体あるいは転位ループに起因するものであれば、低温照射でより高密度の孔食が起こるはずである。この孔食が350℃以上の照射温度で顕著になることから、照射欠陥特に原子空孔の移動に関係があるのではないかと考えられる。しかし、それを明らかにするには材料の微視的な構造を知る必要があり、高分解能な透過型電子顕微鏡による組織観察及び詳細な元素分布の分析が必要である。

(2) 他の試験溶液による試験結果

標準溶液による試験では、結晶粒内の腐食のみが検出され結晶粒界の腐食は検出されなかった。このため、粒内腐食を抑制するために硫酸濃度を1/10に下げた試験溶液(0.1N-H₂SO₄+0.01M-KSCN)を用いて試験を行った。その結果をFig. 11に示すが、この溶液では明瞭な再活性化ピークは検出されなかった。

次に、Cr欠乏層の検出感度を上げるためKSCN濃度を10倍にした溶液(0.1N-H₂SO₄+0.1M-KSCN)を使用して試験を行った。その結果、Fig. 12に示すように再活性化ピークは検出されたが、SEM観察によるとFig. 13のようにこの再活性化ピークもやはり結晶粒内の孔食によるものと判定された。また、この場合の縞状の不均一腐食は標準溶液の場合よりも顕著であり、試料表面の一部分のみ孔食が生じた。これは硫酸の濃度を下げたため試料の特に耐食性の低い部分のみ腐食されたためと考えられる。

さらに、標準溶液に対しKSCN濃度を10倍にした試験溶液(1N-H₂SO₄+0.1M-KSCN)を用いて試験を行った結果をFig. 14に示す。この溶液は、庄子ら[13]が照射誘起偏析の場合のように幅の狭いCr欠乏層を感度良く検知するために考案した改良型EPR試験に用いた試験溶液と同組成である。ただし、庄子らはdouble loop法を採用し電位掃引速度を20mV/minと遅くしたが、本試験ではsingle loop法により掃引速度は100mV/minと標準EPR試験と同じとした。この試験条件では、他の試験溶液を用いた場合よりも大きな再活性化ピークが認められた。試験後の表面にはFig. 15のSEM写真に示すように、より粒内の腐食は激しくなるものの、結晶粒界の腐食が認められた。また、このKSCN濃度を高めた試験溶液により、腐食のむらは減ずることができた。

以上の試験結果から、照射材の場合には結晶粒界よりも耐食性の劣る部分が結晶粒内に存在することがわかった。KSCNの量を増やすことにより粒界腐食が認められたが、これがどの程度のCr濃度の低下に対応しているのかを知るには粒界近傍のCr濃度の分析が必要である。

4.1.2 Double loop法

Double loop法によって試験した結果、Fig. 16に示すように再活性化ピークが検出された。Double loop法の場合はSingle loop法で認められたような表面の縞模様は認められなかったが、全面が黒色状に変色していた。これはおそらく往路の活性溶解により全面が激しく腐食されたためであり、非照射材の場合には全面の均一な溶解により変色するようなことはないが、照射材の場合は組織的な不均一性により局部腐食が起こり変色して見えるのであろうと推定した。

試験後のSEM観察の結果、Fig. 17に示すように試料表面に若干の粒界腐食が認められた。結晶粒界の腐食の幅はおよそ $0.6\mu\text{m}$ である。ただし、これは往路の腐食によるものと考えられ、粒界偏析に起因するものかどうかは明かではない。このようにDouble loop EPR試験の場合には往路の活性溶解の影響が大きく現れるため、重照射材の試験には適していないと考えられる。

4.2 定電位電解試験

Fig. 18は1000mV及び1050mVにおける定電位電解試験によって得られたアノード電流密度の過渡応答である。電流は電位をかけた瞬間に大きく流れるが、2~3分後には一定の電流に収束する。これは一旦その電位での酸化皮膜が形成された後は、定常的な溶解しか起こらないことを示しており、酸化皮膜生成能の変化を知ることができる。1050mVで試験後の試料表面には、Fig. 19のSEM写真に示すように結晶粒界での腐食が明瞭に観察された。岩淵らの行った定電位電解試験の結果[16]を参照すると、この粒界腐食はCr欠乏層によるものではなく、不純物元素の偏析によるものと考えられる。粒界の腐食の幅はおよそ $2\mu\text{m}$ であり、その中央部にさらに細い幅のエッチングがみられる。これがどのような元素の偏析によるものかを知るためには元素分析を行う必要があるが、この試験方法はEPR試験よりも粒界性状の違いをより敏感に検出できる可能性が大きく、今後各種材料及び熱処理を施した試料に適用し詳細な検討を行う予定である。

5. 結 言

平成3年度に原研及び動燃による共同研究として開始した「中性子照射材料の破壊特性評価試験」のうち、照射済みラッパー管材料を供試材とする水環境下の応力腐食割れ性評価試験に関しては、平成4年8月までに原研・大洗研ホットラボにおいて水中応力腐食割れ試験を、また同・東海研ホットラボにおいて電気化学的腐食試験を実施した。

電気化学的腐食試験では、遠隔操作型電気化学測定装置により①電気化学的再活性化（EPR）試験及び②定電位電解試験を実施した結果、照射により誘起されたと考えられる次のような耐食性の変化が検出された。(1)EPR試験により電位-電流曲線に再活性化ピークが認められたが、これは主に結晶粒内の孔食状腐食によるものであった。このような腐食形態は非照射材では認められず照射材に特有であり、照射による材料組織の変化に起因すると考えられる。(2)定電位電解試験により不純物元素の偏析によると考えられる結晶粒界の腐食が検出された。この試験法は、粒界性状の変化を敏感に検出できるためさらにその可能性を追求する必要がある。

4.1.2 Double loop法

Double loop法によって試験した結果、Fig. 16に示すように再活性化ピークが検出された。Double loop法の場合はSingle loop法で認められたような表面の縞模様は認められなかったが、全面が黒色状に変色していた。これはおそらく往路の活性溶解により全面が激しく腐食されたためであり、非照射材の場合には全面の均一な溶解により変色するようなことはないが、照射材の場合は組織的な不均一性により局部腐食が起こり変色して見えるのであろうと推定した。

試験後のSEM観察の結果、Fig. 17に示すように試料表面に若干の粒界腐食が認められた。結晶粒界の腐食の幅はおよそ $0.6\mu\text{m}$ である。ただし、これは往路の腐食によるものと考えられ、粒界偏析に起因するものかどうかは明かではない。このようにDouble loop EPR試験の場合には往路の活性溶解の影響が大きく現れるため、重照射材の試験には適していないと考えられる。

4.2 定電位電解試験

Fig. 18は1000mV及び1050mVにおける定電位電解試験によって得られたアノード電流密度の過渡応答である。電流は電位をかけた瞬間に大きく流れるが、2~3分後には一定の電流に収束する。これは一旦その電位での酸化皮膜が形成された後は、定常的な溶解しか起こらないことを示しており、酸化皮膜生成能の変化を知ることができる。1050mVで試験後の試料表面には、Fig. 19のSEM写真に示すように結晶粒界での腐食が明瞭に観察された。岩淵らの行った定電位電解試験の結果[16]を参照すると、この粒界腐食はCr欠乏層によるものではなく、不純物元素の偏析によるものと考えられる。粒界の腐食の幅はおよそ $2\mu\text{m}$ であり、その中央部にさらに細い幅のエッチングがみられる。これがどのような元素の偏析によるものかを知るためには元素分析を行う必要があるが、この試験方法はEPR試験よりも粒界性状の違いをより敏感に検出できる可能性が大きく、今後各種材料及び熱処理を施した試料に適用し詳細な検討を行う予定である。

5. 結 言

平成3年度に原研及び動燃による共同研究として開始した「中性子照射材料の破壊特性評価試験」のうち、照射済みラッパー管材料を供試材とする水環境下の応力腐食割れ性評価試験に関しては、平成4年8月までに原研・大洗研ホットラボにおいて水中応力腐食割れ試験を、また同・東海研ホットラボにおいて電気化学的腐食試験を実施した。

電気化学的腐食試験では、遠隔操作型電気化学測定装置により①電気化学的再活性化（EPR）試験及び②定電位電解試験を実施した結果、照射により誘起されたと考えられる次のような耐食性の変化が検出された。(1)EPR試験により電位-電流曲線に再活性化ピークが認められたが、これは主に結晶粒内の孔食状腐食によるものであった。このような腐食形態は非照射材では認められず照射材に特有であり、照射による材料組織の変化に起因すると考えられる。(2)定電位電解試験により不純物元素の偏析によると考えられる結晶粒界の腐食が検出された。この試験法は、粒界性状の変化を敏感に検出できるためさらにその可能性を追求する必要がある。

結論として、中性子照射によりラッパー管材料の耐食性は低下したと考えられる。その原因は照射損傷と照射誘起偏析にあると考えられるが、実際にどのような変化が生じたことによるものかを明らかにするには、透過型電子顕微鏡等による詳細な微視的組織観察及び元素分析が必要である。さらに、軽水炉に関わる既存の試験データとの比較のために、より照射量・照射温度の低い高速炉照射材についての試験の実施が望まれる。

謝 辞

本試験研究は、原研／動燃共同研究「中性子照射材の破壊特性評価試験」の総括責任者である原研燃料・材料工学部 近藤達男部長並びに動燃燃料材料開発部 桂川正巳部長、さらに共同研究実施計画の策定と調整を行われた原研照射解析研究室 菱沼章道室長、同室 実川資朗氏並びに動燃照射材料試験室 小野瀬庄二氏の各位のご助言と多大のご協力により実現できたものであることを記し、ここに感謝の意を表します。電気化学的腐食試験については、試験の実施にご理解をいただき便宜をお図りいただいた原研東海研ホットラボ課 菊池輝男課長に深く感謝いたします。また、電気化学試験法についてご指導を頂いた東北大学工学部 庄子哲雄教授、照射試料の移送にご協力いただいたアイソトープ部製造課 伊藤康博氏、有益な御討論をいただいた日本鋼管(株) 稲積透氏、非照射材試験にご協力いただいた原研材料設計研究室 朝岡秀人氏並びに非照射材試料のSEM観察を実施頂いた原研高温試験技術開発室 深谷清氏の各位に謝意を表します。さらに、「常陽」ラッパー管照射材の試験の実施を提案いただき共同研究の実現に多大のお力添えをいただいた苫米地 顕氏へ篤く感謝いたします。

結論として、中性子照射によりラッパー管材料の耐食性は低下したと考えられる。その原因は照射損傷と照射誘起偏析にあると考えられるが、実際にどのような変化が生じたことによるものを明らかにするには、透過型電子顕微鏡等による詳細な微視的組織観察及び元素分析が必要である。さらに、軽水炉に関わる既存の試験データとの比較のために、より照射量・照射温度の低い高速炉照射材についての試験の実施が望まれる。

謝 辞

本試験研究は、原研／動燃共同研究「中性子照射材の破壊特性評価試験」の総括責任者である原研燃料・材料工学部 近藤達男部長並びに動燃燃料材料開発部 桂川正巳部長、さらに共同研究実施計画の策定と調整を行われた原研照射解析研究室 菱沼章道室長、同室 実川資朗氏並びに動燃照射材料試験室 小野瀬庄二氏の各位のご助言と多大のご協力により実現できたものであることを記し、ここに感謝の意を表します。電気化学的腐食試験については、試験の実施にご理解をいただき便宜をお図りいただいた原研東海研ホットラボ課 菊池輝男課長に深く感謝いたします。また、電気化学試験法についてご指導を頂いた東北大学工学部 庄子哲雄教授、照射試料の移送にご協力いただいたアイソトープ部製造課 伊藤康博氏、有益な御討論をいただいた日本鋼管(株) 稲積透氏、非照射材試験にご協力いただいた原研材料設計研究室 朝岡秀人氏並びに非照射材試料のSEM観察を実施頂いた原研高温試験技術開発室 深谷清氏の各位に謝意を表します。さらに、「常陽」ラッパー管照射材の試験の実施を提案いただき共同研究の実現に多大のお力添えをいただいた苫米地 顕氏へ篤く感謝いたします。

参考文献

- [1] P. L. Andresen, F. P. Ford, S. M. Murphy and J. M. Perks: Proc. 4th Int. Conf. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors, NACE, 1990, p. 1-83.
- [2] A. J. Jacobs and G. P. Wozadlo: Proc. Int. Conf. Nuclear Power Plant Aging, Availability Factor and Reliability Analysis, ASM, 1985, p. 173.
- [3] 薄田寛: "軽水炉構造材料", ア化シー, 1989, p. 102.
- [4] B. M. Gordon and G. M. Gordon: Nucl. Eng. Des., 98(1987)109.
- [5] T. Tsukada, K. Shiba, M. Ohmi, M. Kizaki, H. Matsushima and H. Nakajima, Proc. 3rd Asian Symp. Research Reactor, JAERI, 1991, p. 621.
- [6] 芝清之、塚田隆、中島甫、松島秀夫、高橋五志生、園部清美、小松俊雄: 日本原子力研究所研究報告書, JAERI-M 91-024, 1991.
- [7] 例えば、T. M. Williams, R. M. Boothby and J. M. Tichmarsh: Proc. Symp. Radiation-Induced Sensitization of Stainless Steels, CEGB, 1986, p. 116.
- [8] W. L. Clarke: NUREG/CR-1095, GEAP-24888, R-5, 1981.
- [9] JIS G 0580: "ステンレス鋼の電気化学的再活性化率の測定法", 1986.
- [10] 塚田隆、芝清之、中島甫: 腐食防食'90講演集, 1990, 90A-304.
- [11] T. Inazumi, G. E. C. Bell, E. A. Kenik and K. Kiuchi, Corrosion, 46, 10(1991)786.
- [12] 桂了英、西村誠二: 日本原子力学会「平成2年秋の大会」講演集, 1991, H38.
- [13] 庄子哲雄: Presented at 8th Meeting of International Cooperative Group on Irradiation Assisted Stress Corrosion Cracking, 1992.
- [14] S. M. Breummer, E. P. Simonen and L. A. Charlot: Proc. 4th Int. Conf. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors, NACE, 1990, p. 14-1.
- [15] 例えば、梅村文夫、川村輝明: 日本金属学会会報, 22, 10(1983)894.
- [16] 岩淵義昌: 東北大学工学研究科修士学位論文, 1992.
- [17] G. E. C. Bell, T. Inazumi, E. A. Kenik and T. Kondo: J. Nucl. Mat., 187(1992)170.

Table 1 Chemical composition of the wrapper tube material. (mass%)

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Co	B
0.053	0.72	1.97	0.020	0.004	13.46	16.35	2.49	0.01	0.0022
N	Cu	Ti	V	Nb+Ta	As	Al	O	Zr	
0.008	0.02	0.068	0.01	0.066	0.004	0.013	0.0008	0.01	

Table 2 Irradiation condition in the experimental FBR "JOYO".
Material of E2WH3 was used for the present SSRT tests.

Sample ID	Height from tube bottom (mm)	Neutron fluence (n/cm ² , E>0.1MeV)	Irradiation temperature (°C)	Irradiation time (EFPD)	PIE items at present
E2WH5	1865-1715	5.5±1.4X10 ²²	465±15	421.17	-
E2WH3	1671-1522	8.1±0.2X10 ²²	425±15	421.17	SSRT test
E2WH2	1522-1374	6.9±1.2X10 ²²	395±15	421.17	Corrosion test

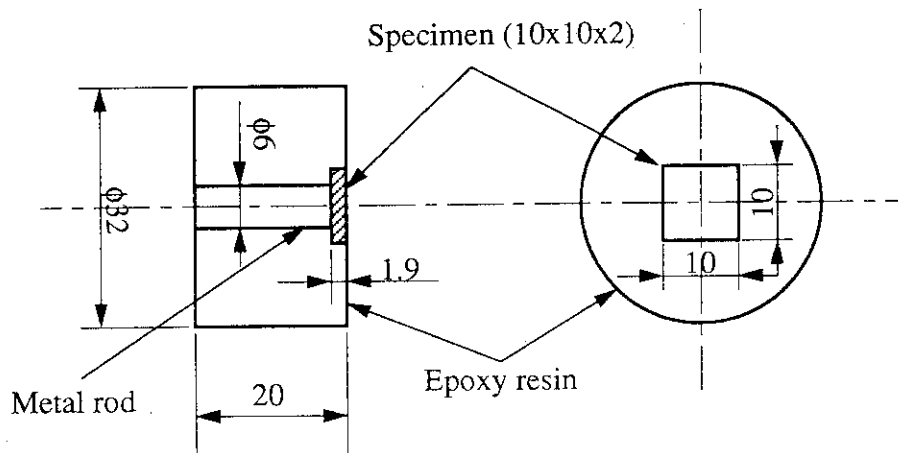


Fig. 1 Specimen mounted in epoxy resin with metal rod for the electrochemical corrosion tests. (unit : mm)

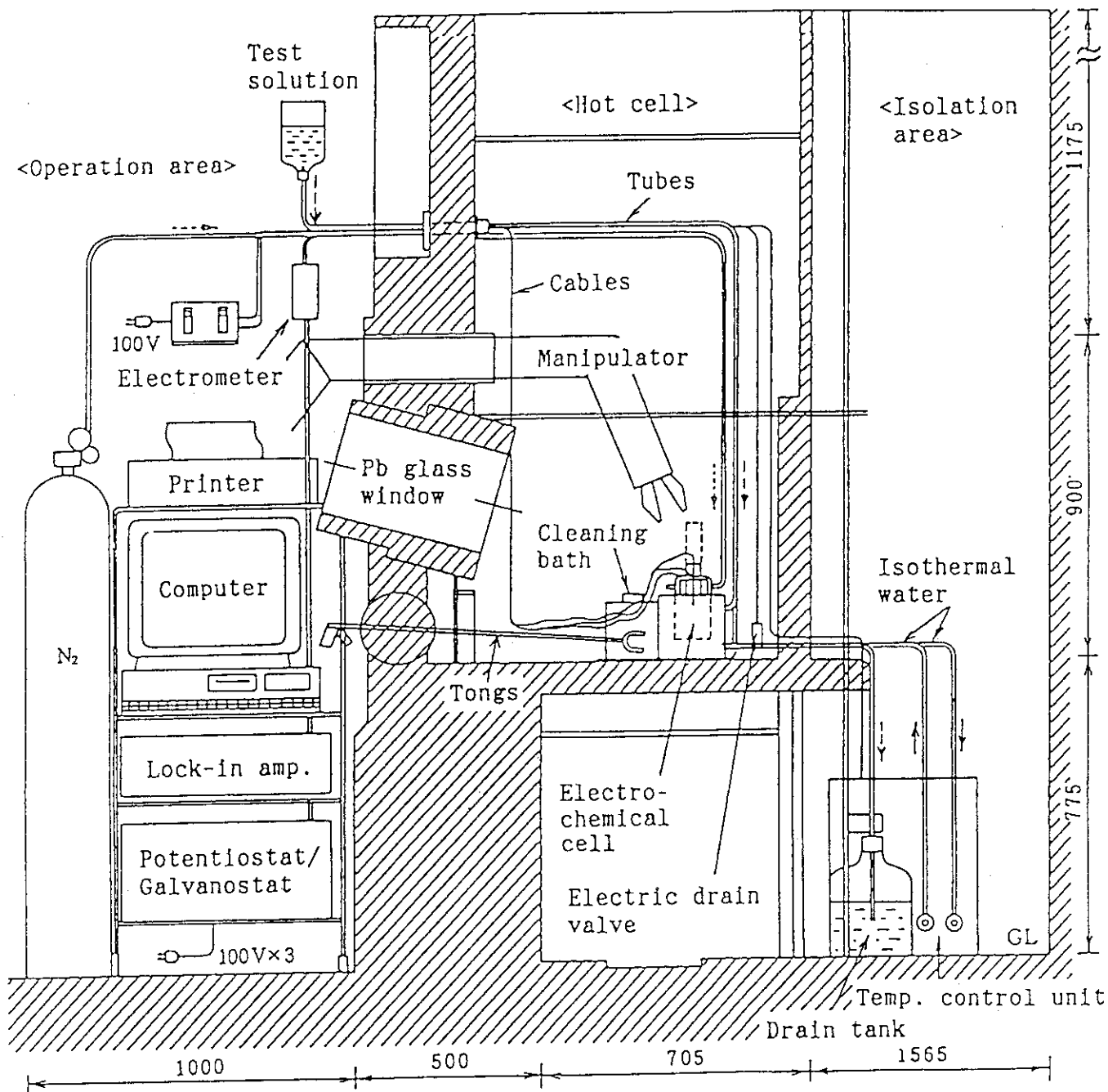


Fig. 2 Electrochemical measurement facility in JAERI hot laboratory.

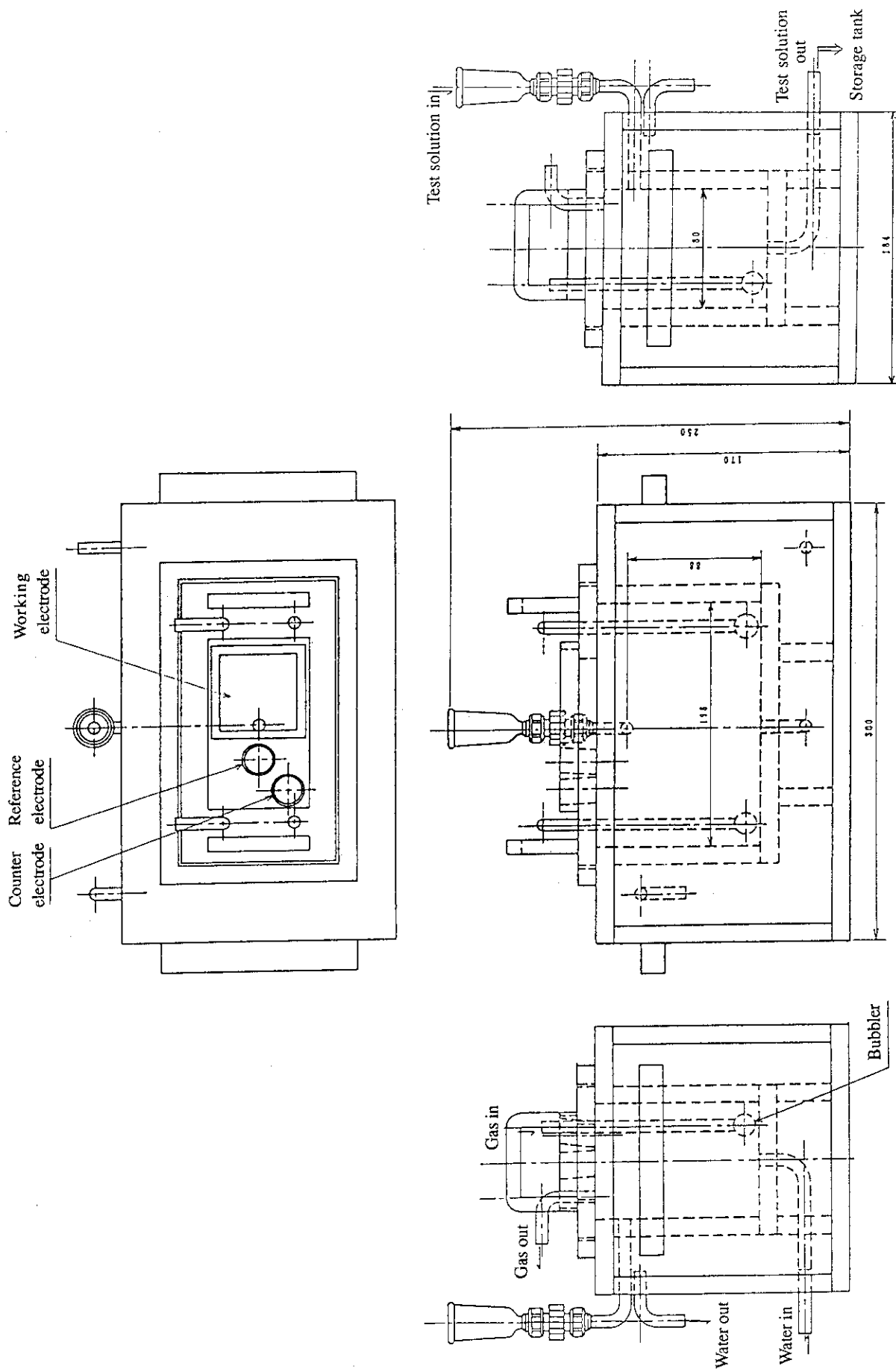


Fig. 3 Electrochemical cell made of acrylic resin.

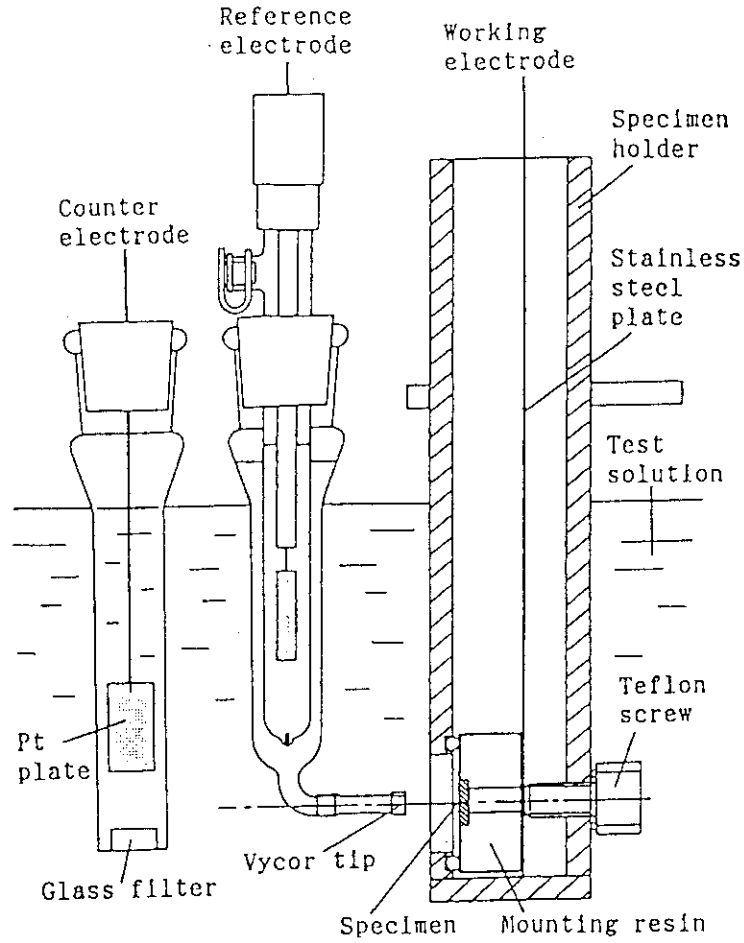


Fig. 4 Electrodes set up in the test solution for electrochemical tests.

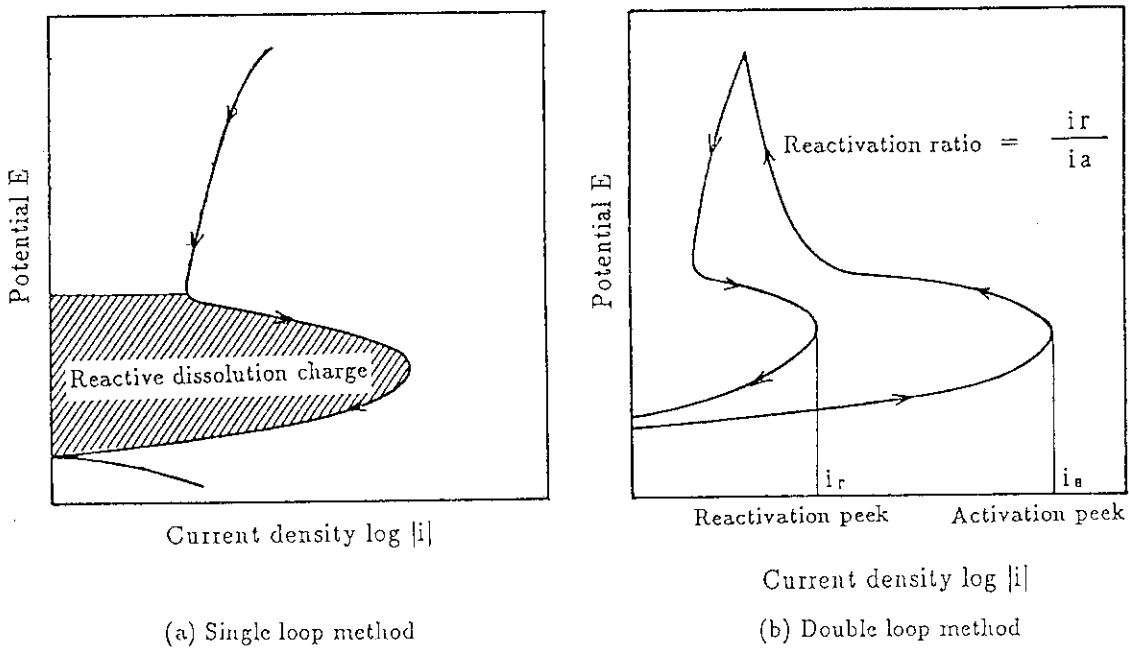


Fig. 5 Potential-current density curves of 2 types of electrochemical potentiokinetic reactivation (EPR) technique.

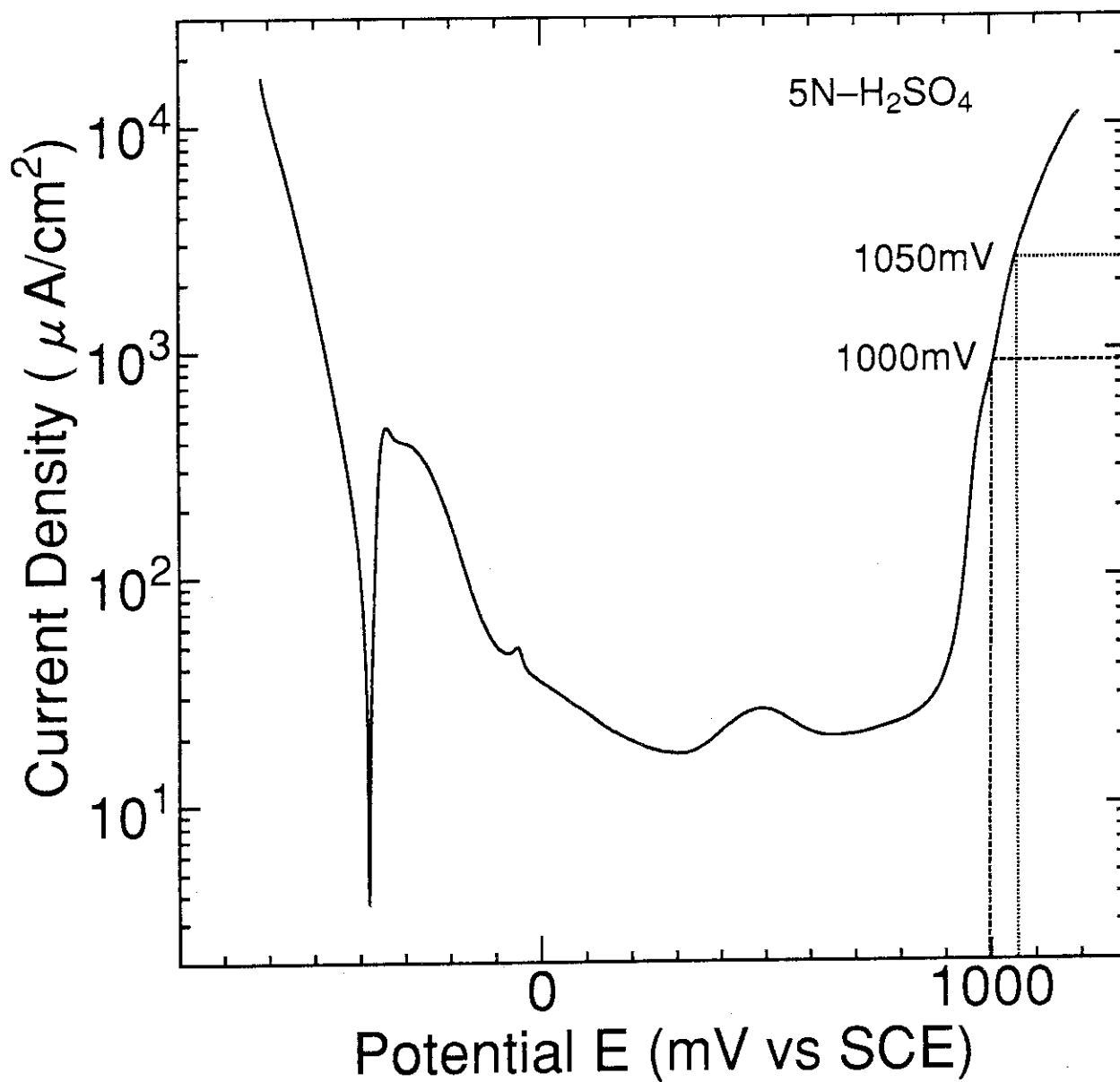


Fig. 6 Polarization curve measured on the irradiated wrapper tube material in 5N-H₂SO₄. At the two potentials in transpassive region potentiostatic electrolytic tests were carried out.

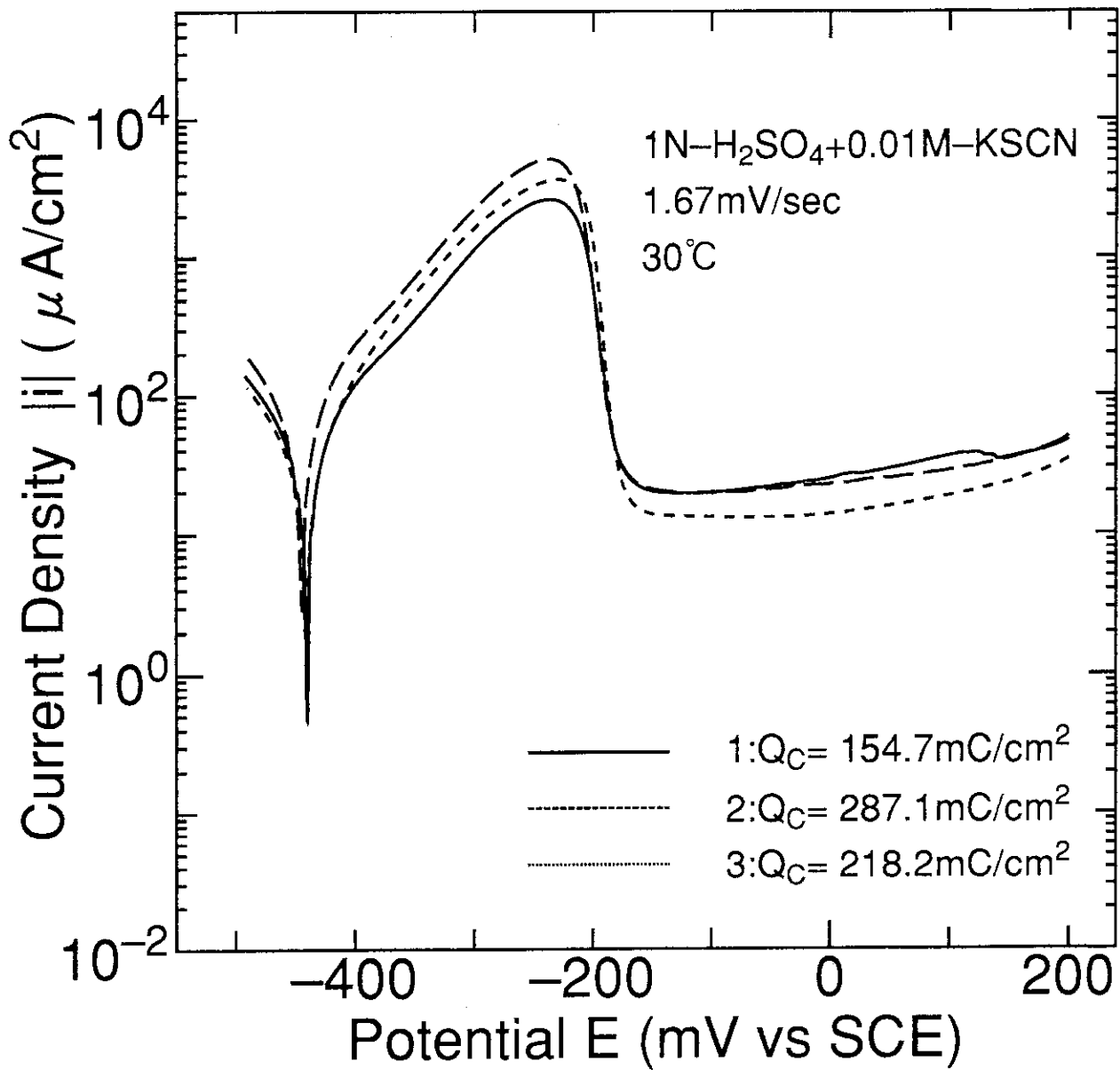


Fig. 7 Results of single loop EPR tests on the irradiated wrapper tube material.
Composition of test solution was standard.

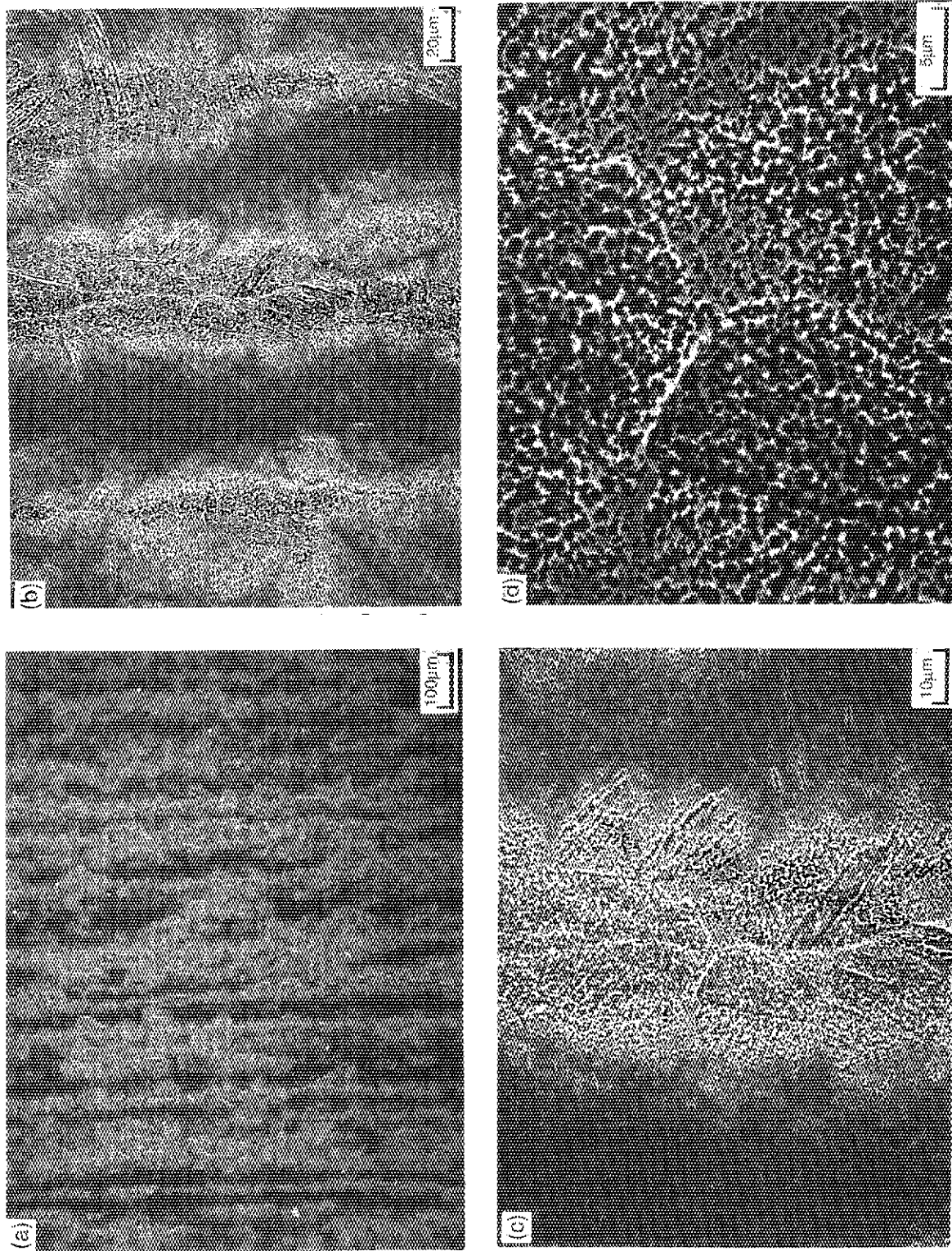


Fig. 8 SEM photographs on the surface of irradiated specimen after the single loop EPR test.

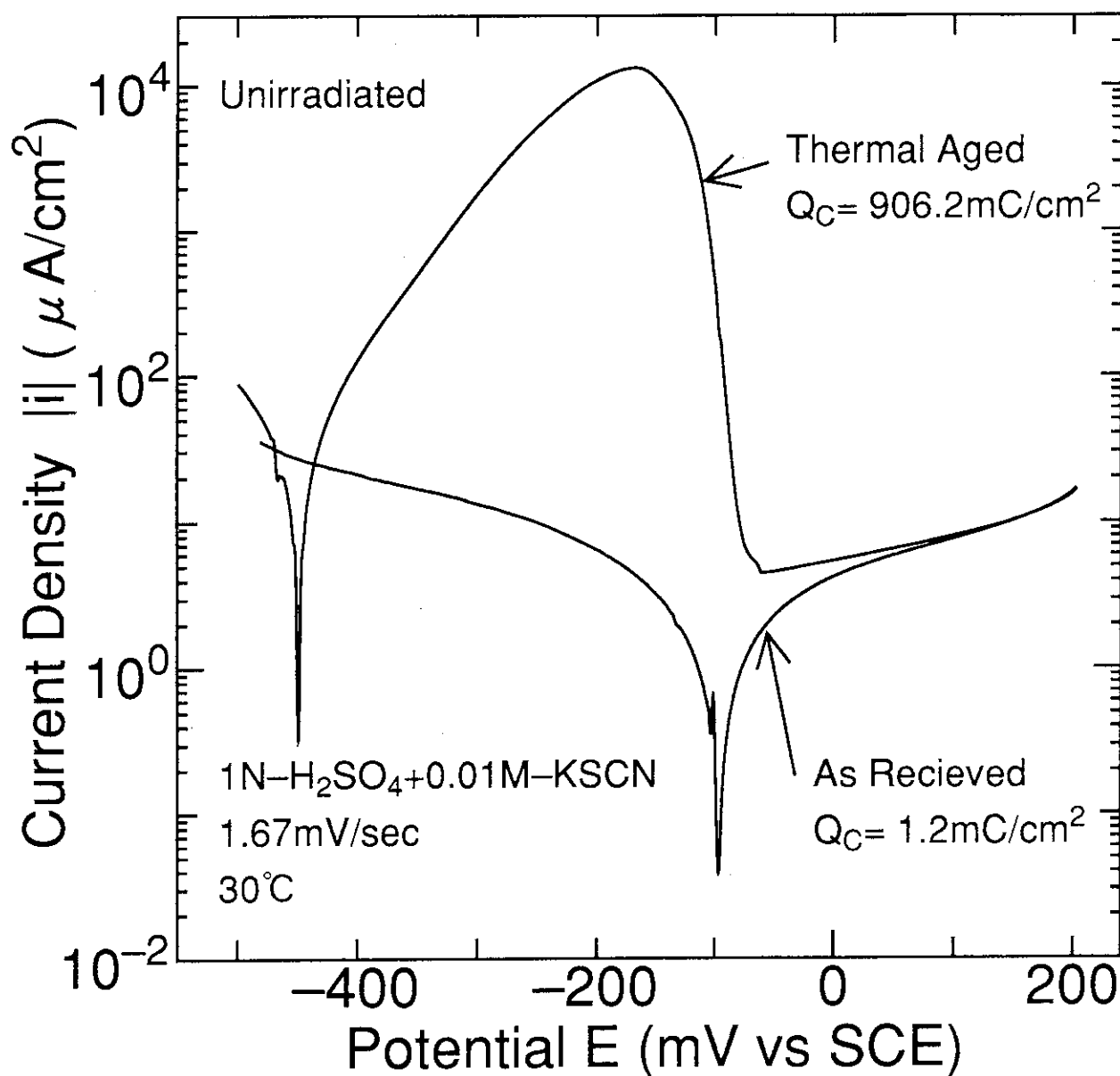


Fig. 9 Results of single loop EPR tests on the un-irradiated wrapper tube materials. Peak of reactivation current was measured on the thermal-aged specimen but not on the as received specimen. Composition of test solution was standard.

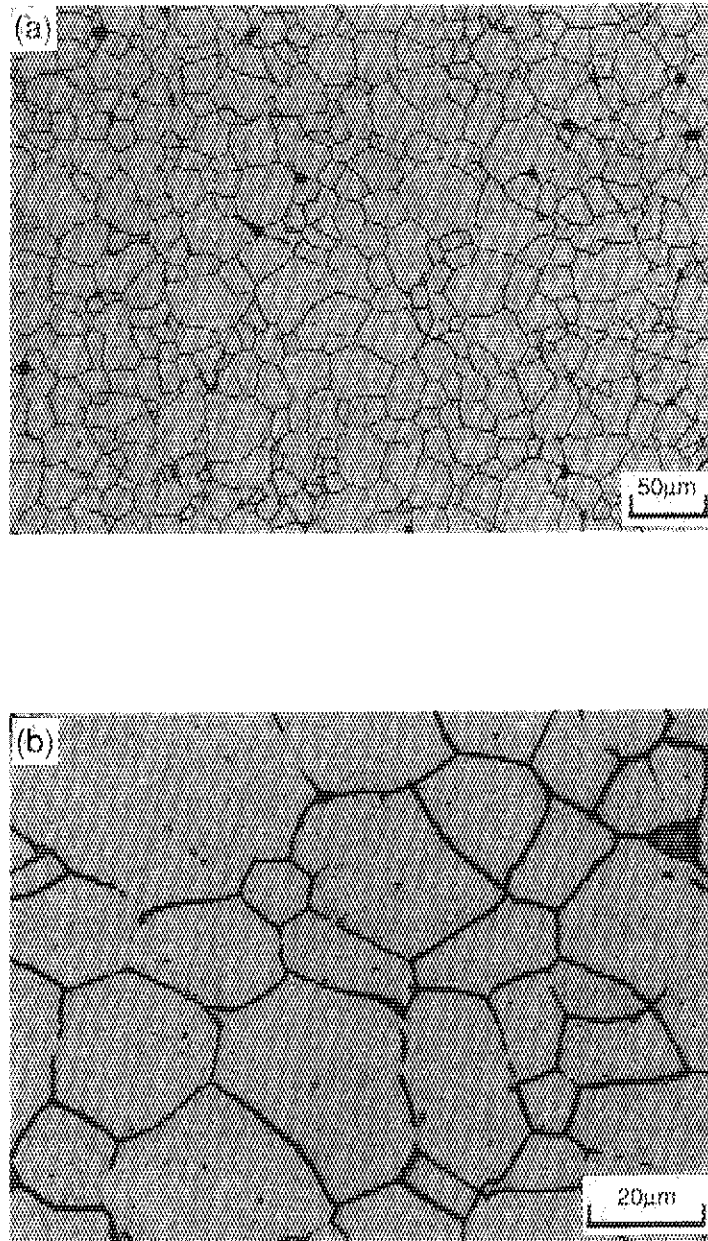


Fig. 10 SEM photographs on the surface of un-irradiated thermal-aged specimen after the single loop EPR test.

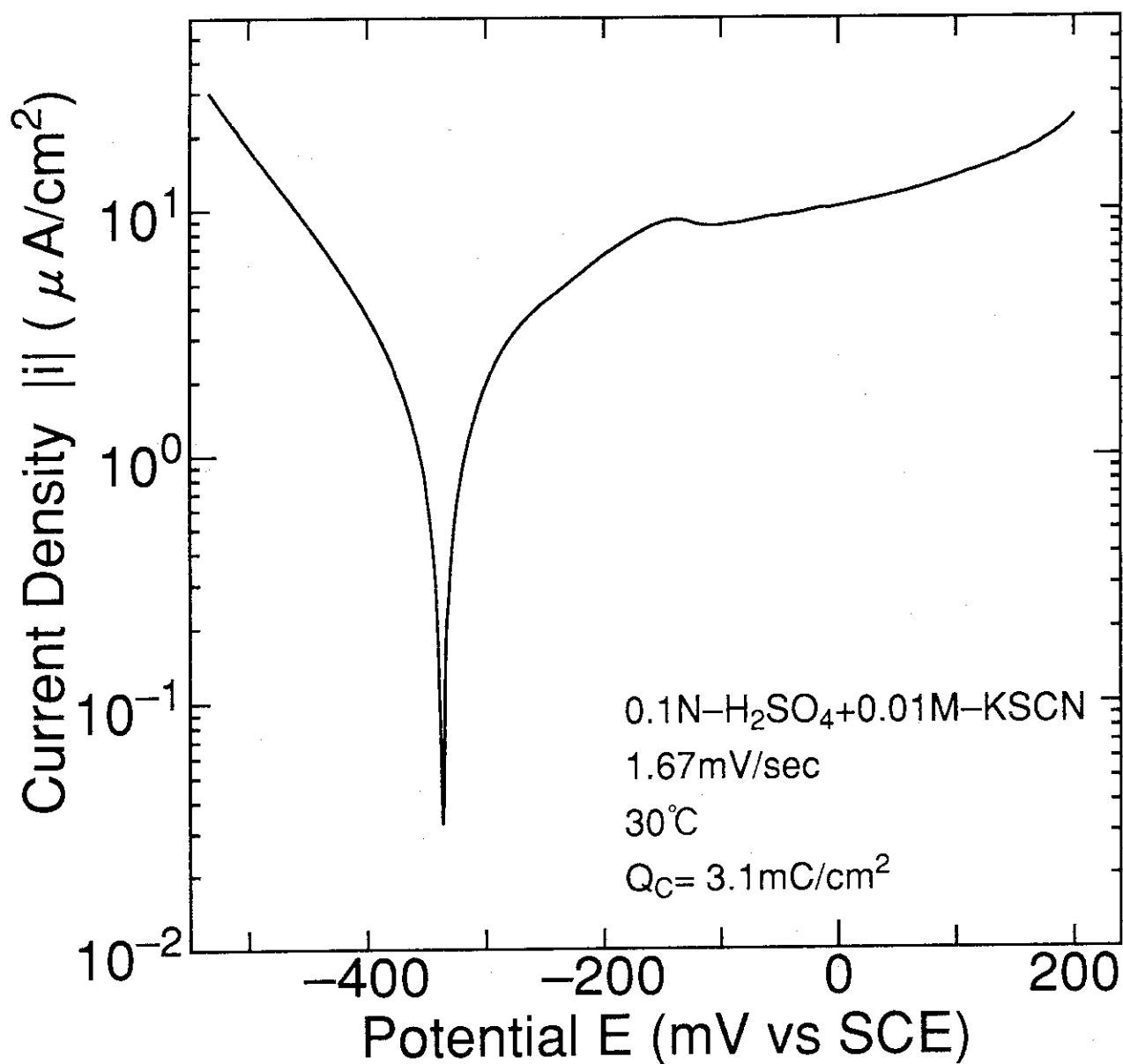


Fig. 11 Results of single loop EPR tests on the irradiated wrapper tube material. Composition of test solution was modified. Concentration of H₂SO₄ was decreased from that of the standard solution.

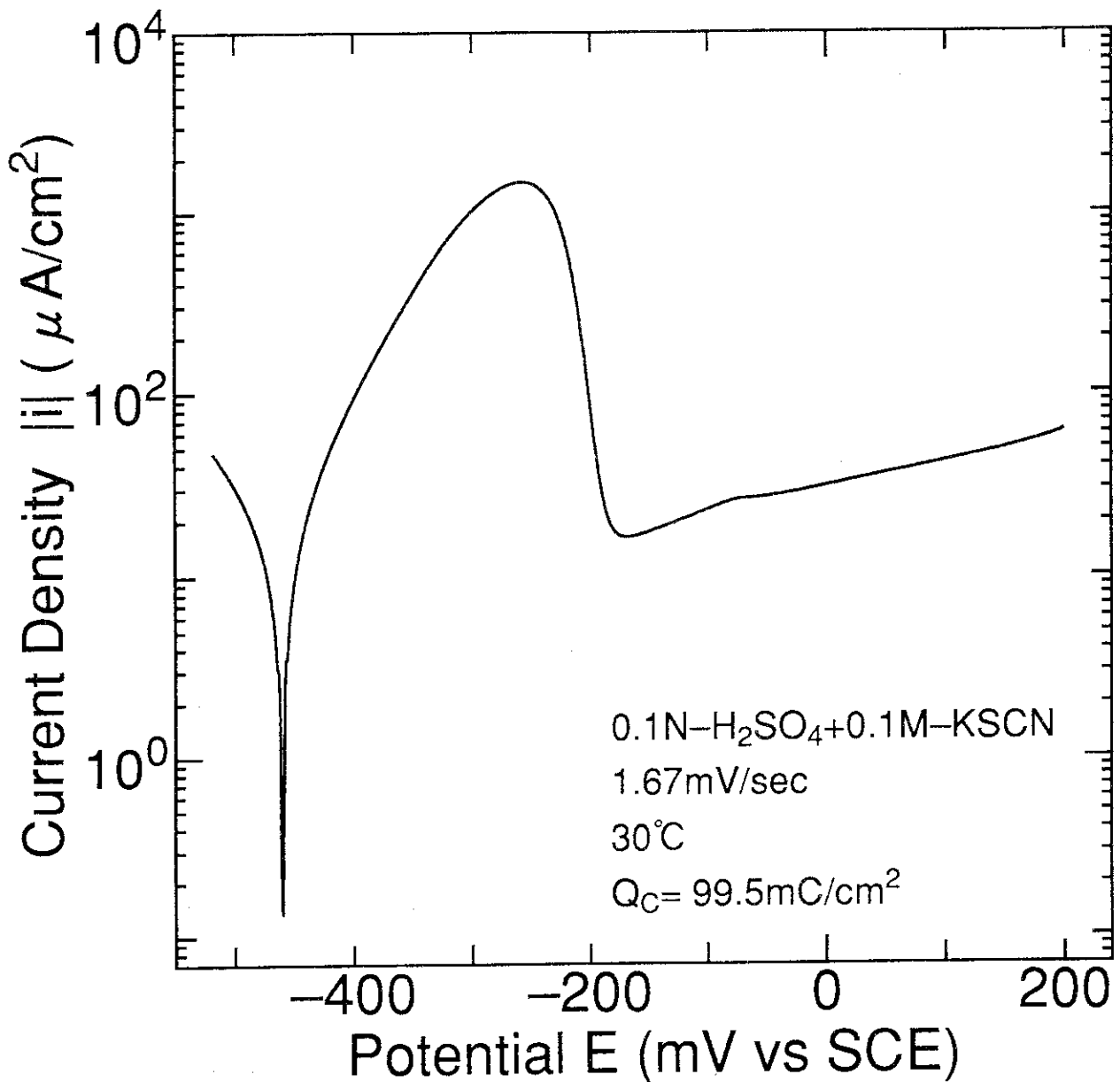


Fig. 12 Results of single loop EPR tests on the irradiated wrapper tube material. Composition of test solution was modified. Concentration of H₂SO₄ was decreased and that of KSCN was increased from those of the standard solution.

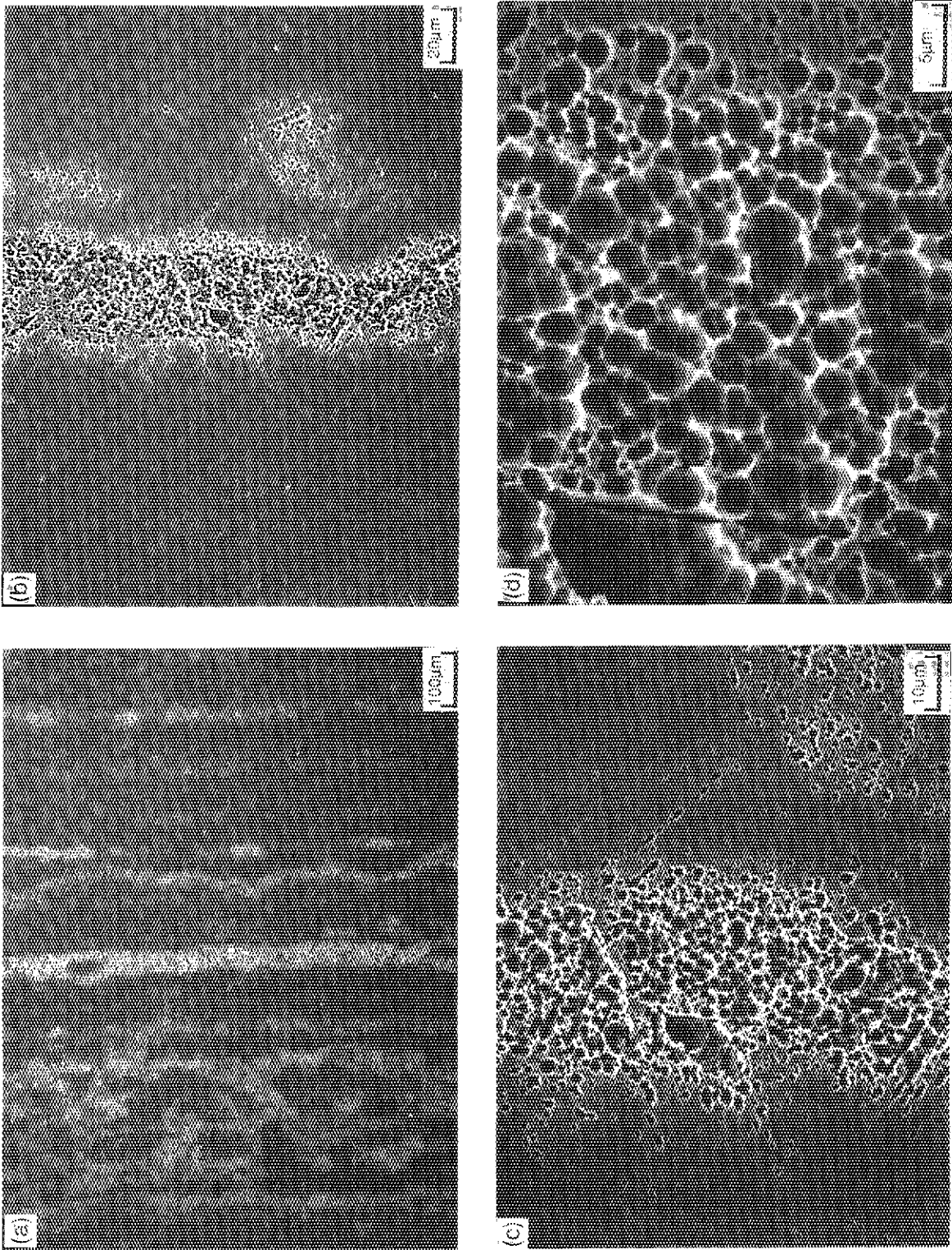


Fig. 13 SEM photograph on the surface of irradiated specimen after the EPR test shown in Fig. 12.

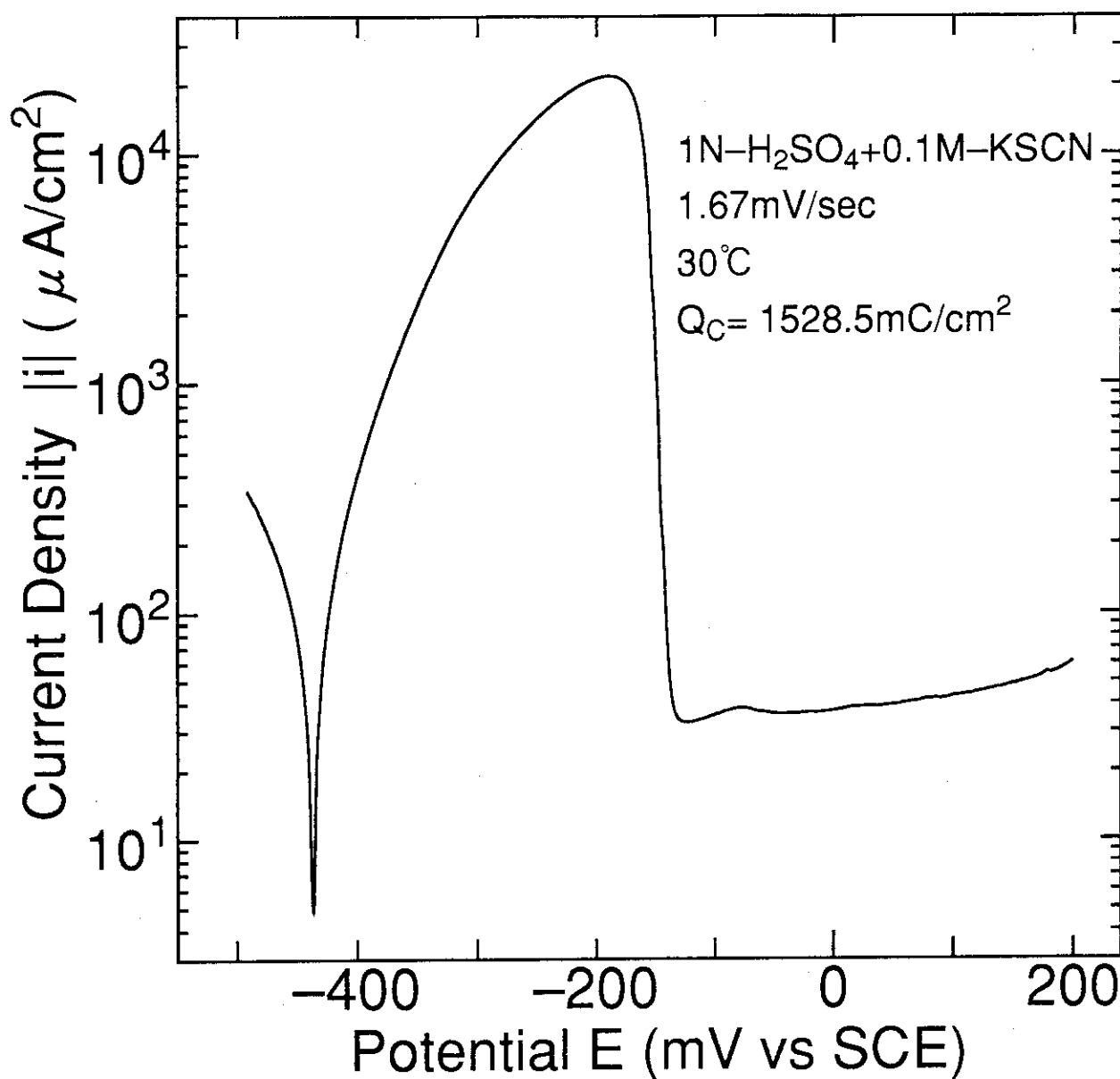


Fig. 14 Results of single loop EPR tests on the irradiated wrapper tube material. Composition of test solution was modified. Concentration of KSCN was increased from that of the standard solution.

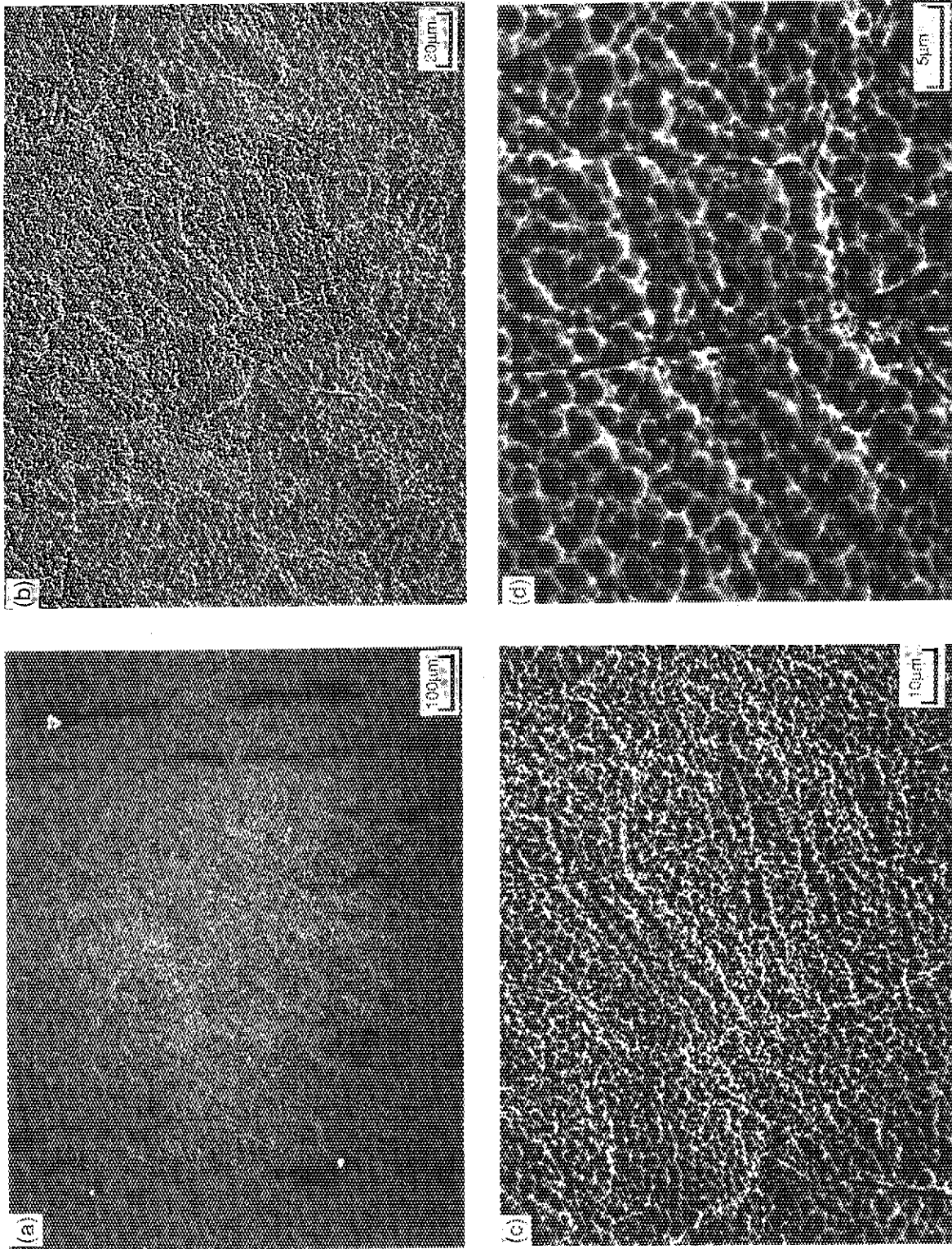


Fig. 15 SEM photograph on the surface of irradiated specimen after the EPR test shown in Fig. 14. Etching of grain boundaries are shown.

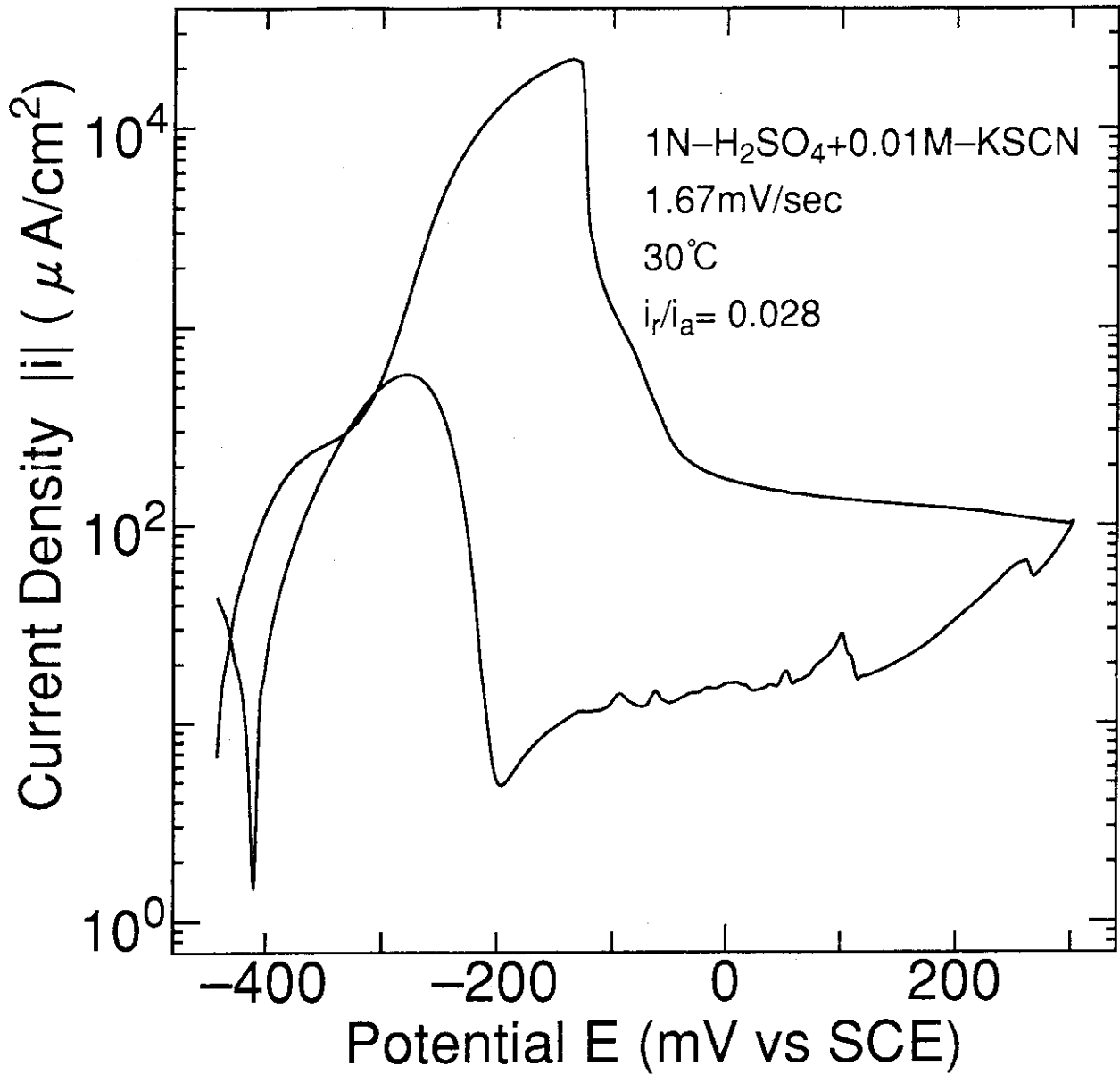


Fig. 16 Results of double loop EPR tests on the irradiated wrapper tube material.
Composition of test solution was standard.

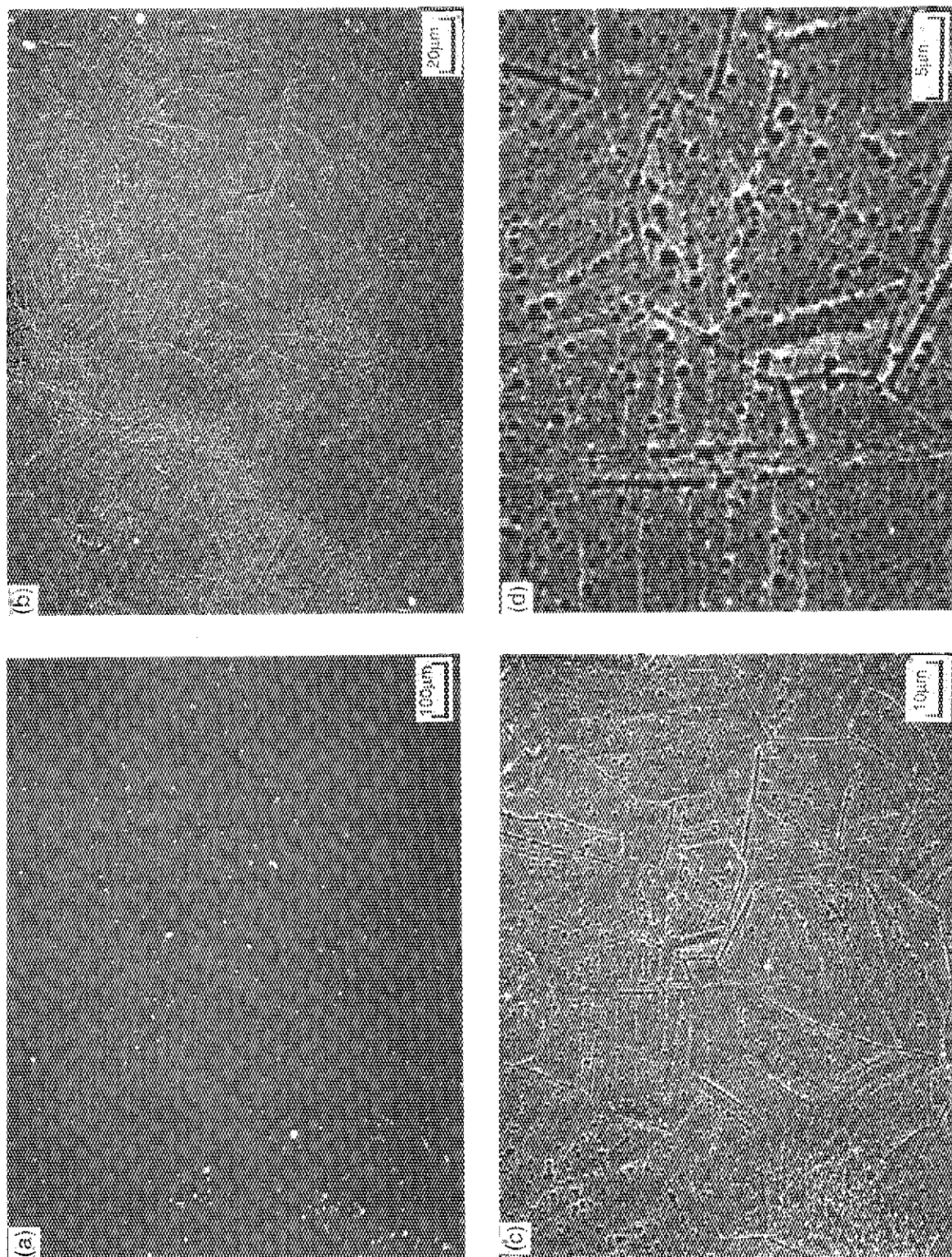


Fig. 17 SEM photograph on the surface of irradiated specimen after the EPR test shown in Fig. 16.

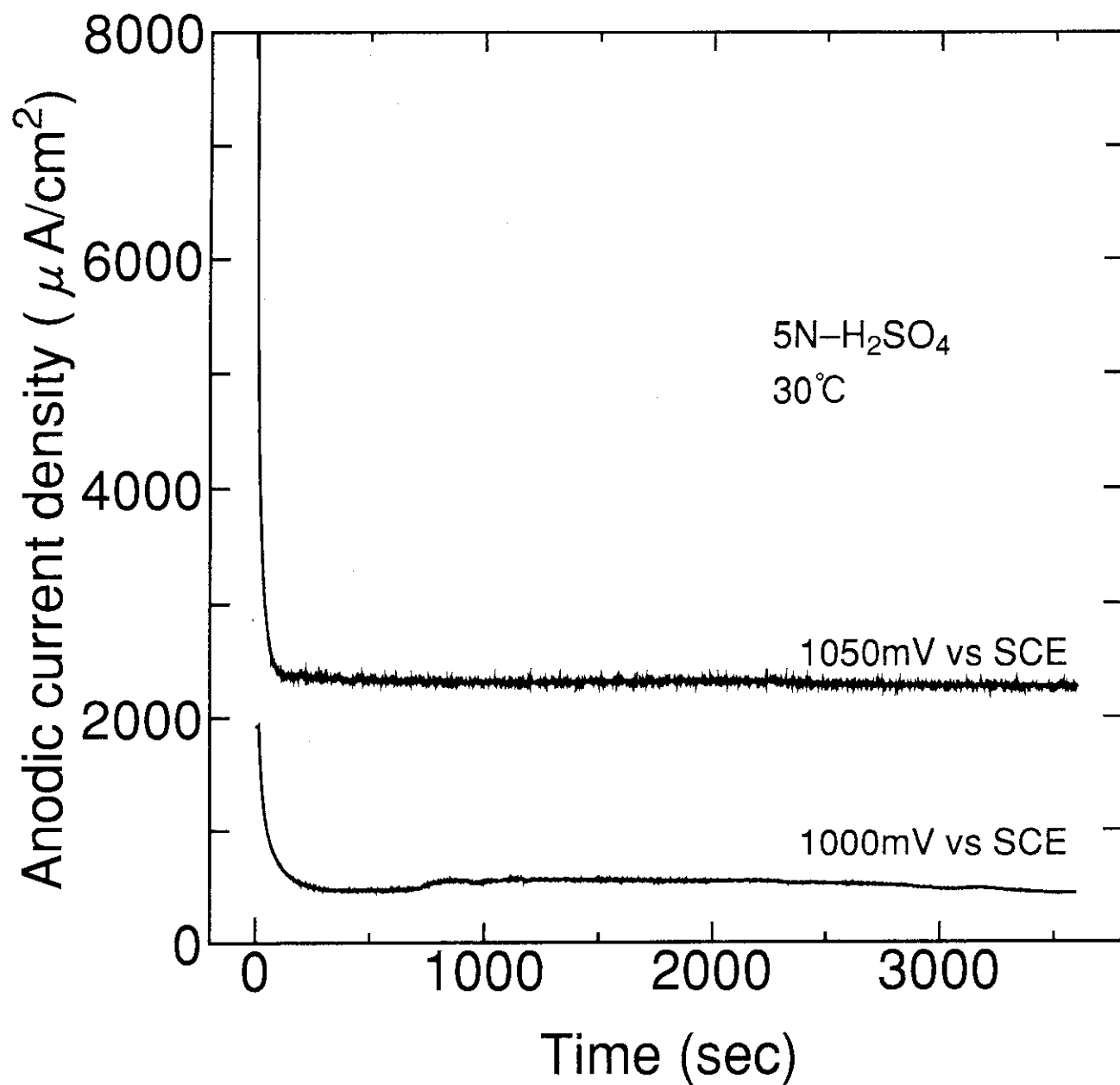


Fig. 18 Current density plotted against time during potentiostatic electrolytic test at two electric potentials in transpassive region.

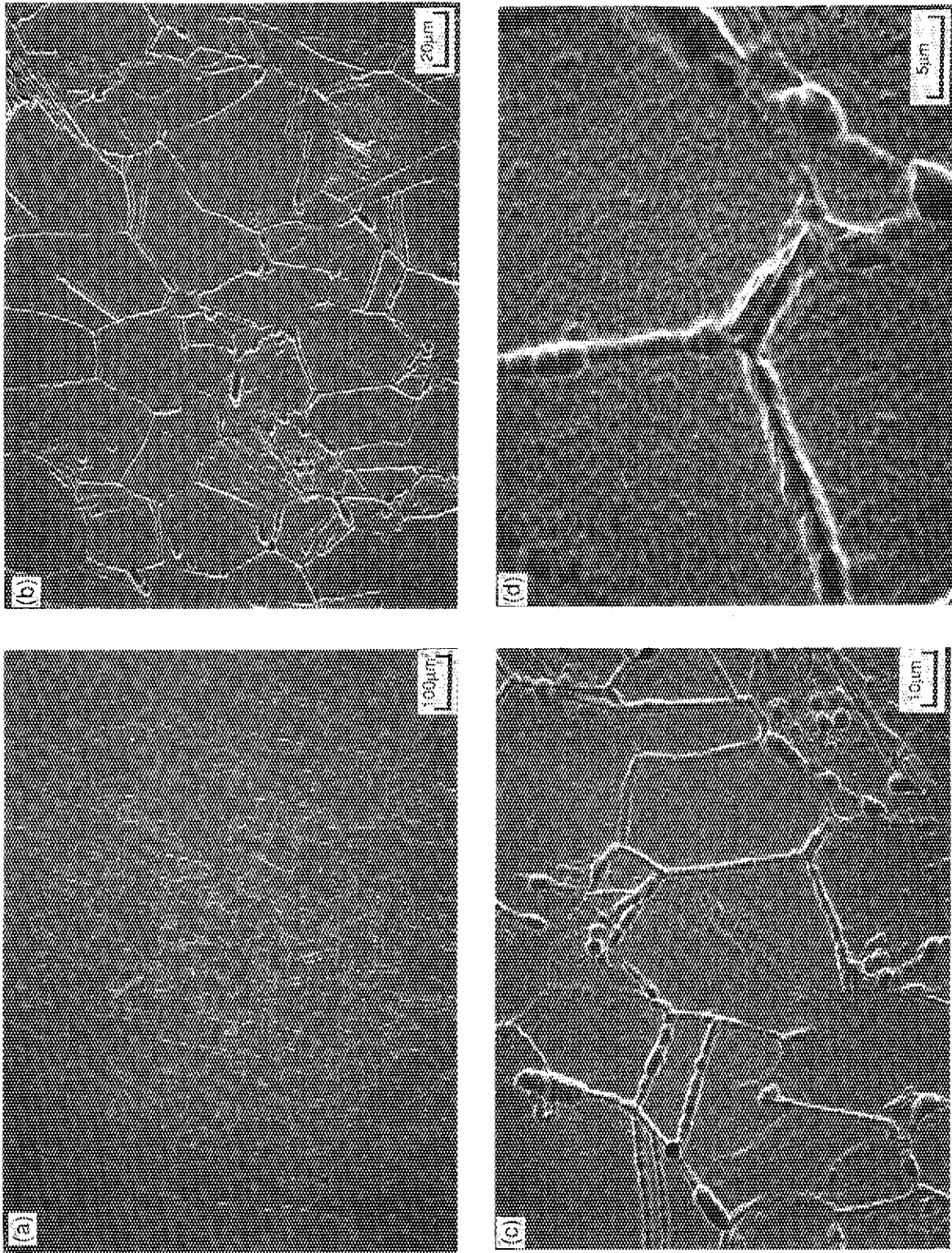


Fig. 19 SEM photograph on the surface of irradiated specimen after potentiostatic electrolytic test at a potential of 1050 mV in 5N-H₂SO₄.