

JAERI-Research
96-019



硝酸中におけるジルコニウムおよび
チタン合金の応力腐食割れの評価
(受託研究)

1996年3月

加藤千明・菊地正彦・木内 清

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

本レポートは、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、お申し越しください。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。

This report is 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, 1996

編集兼発行 日本原子力研究所

印 刷 練原子力資料サービス

硝酸中におけるジルコニウムおよびチタン合金の応力腐食割れの評価

日本原子力研究所東海研究所材料研究部
加藤 千明・菊地 正彦・木内 清

(1996年3月1日受理)

再処理プラント用材料である、ジルコニウム及びチタン合金の応力腐食割れ（S C C）感受性について低ひずみ速度引張り試験法（S S R T）を用いて、シリコーンオイルと硝酸環境中の比較評価試験を行った。チタン合金には、Zr-39%Ti、Zr-15%TiとZr-5%TiおよびZr-5%Ta合金を用いた。チタン合金は、硝酸環境中においてS C C感受性を示さなかった。一方、ジルコニウムは、硝酸環境中でS C C感受性を示した。また、切欠き付試験片における、ジルコニウムの破断時間は、温度の上昇と共に減少した。硝酸環境中で破断したジルコニウムの破面は、擬へき開型のS C Cの特徴的な破面形態を示した。また、ジルコニウムの結晶学的異方性を検討するため、圧延方向に対して垂直方向（C-type）と平行方向（L-type）の試験片を採取してS C C感受性を検討した。その結果、割れの進展方向にへき開面が多く存在する垂直方向材（C-type）のS C C感受性が平行方向材（L-type）より大きいことが明らかになった。

本報告は、科学技術庁電源開発特別研究受託研究として実施した「大型再処理施設環境安全試験研究（再処理プラント材料技術の開発）」の成果の一部である。

東海研究所：〒319-11 茨城県那珂郡東海村白方白根2-4

Susceptibility to Stress Corrosion Cracking of Zirconium
and Titanium Alloy in Nitric Acid

Chiaki KATO, Masahiko KIKUCHI and Kiyoshi KIUCHI

Department of Material Science and Engineering
Tokai Research Establishment
Japan Atomic Energy Research Institute
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received March 1, 1996)

The susceptibility to stress corrosion cracking (SCC) of zirconium and titanium alloys used in nuclear fuel reprocessing plants was examined by the slow strain rate tensile test (SSRT) in nitric acid solutions by referencing those results obtained in silicone oil. Titanium alloys like Zr-39%Ti, Zr-15%Ti and Zr-5%Ti, Ti-5%Ta were used. Titanium alloys have not the susceptibility to SCC in nitric acid solutions. On the other hand zirconium have the susceptibility to SCC in the same solutions. In comparison with SSRT results of zirconium specimens with a notch in oil, the reduction ratio of time to failure in nitric acid solutions decreased with increasing temperature. The quasi-cleavage type SCC fracture morphology was observed on the fracture surface of specimens tested in nitric acid. In order to evaluate the effect of crystal anisotropy on SCC, L type specimens and C type specimens, which were machined out parallel and perpendicular to the rolling direction respectively were examined. The susceptibility to SCC of C type notched specimens was higher than that of L type notched specimens, because of the preferential texture of quasi-cleavage planes oriented along the cracking path.

Keywords: SCC, Susceptibility to Stress Corrosion Cracking, Nitric Acid, Zirconium, Titanium, Zr-Ti Binary Alloys, Ti-5%Ta Alloy, Nuclear Fuel Reprocessing Plant, SSRT,

This research is sponsored by the Science & Technology Agency under contract of the 'Development of material technologies applied for reprocessing plant'.

目 次

1. 緒 言	1
2. 実験方法	1
2. 1 供試材	1
2. 2 試験片形状	1
2. 3 低ひずみ速度引張試験	1
2. 4 S C C感受性の評価	2
3. 結果と考察	2
3. 1 チタンおよびZr-Ti合金	2
3. 2 ジルコニウム	2
3. 2. 1 ジルコニウムの結晶学異方性	2
3. 2. 2 SSRT試験	3
3. 3 Ti-5%Ta合金	4
4. 結 論	4
謝 辞	5
参考文献	5

Contents

1. Introduction	1
2. Procedures	1
2. 1 Materials	1
2. 2 Test Specimens	1
2. 3 Slow Strain Rate Tensile Test(SSRT)	1
2. 4 Estimation of Stress Corrosion Cracking(SCC)	2
3. Result and Discussions	2
3. 1 Titanium and Zr-Ti Binary Alloys	2
3. 2 Zirconium	2
3. 2. 1 Crystal Anisotropy	2
3. 2. 2 SSRT Test	3
3. 3 Ti-5%Ta Alloy	4
4. Summary	4
Acknowledgments	5
References	5

1. 緒 言

ピューレックス法を用いた再処理プラント用材料には、使用済み核燃料によって生じる高い腐蝕電位をもつ沸騰硝酸に対する高い耐食性が要求される⁽¹⁾。現在のところ、R-SUS304ULC、SUS304L やSUS310Nb のような極低炭素仕様のオーステナイトステンレス鋼が用いられている。しかし、これらのステンレス鋼は、沸騰伝熱面のような高酸化性条件において、過不働態腐食を起こす可能性があり、長期にわたる信頼性の観点から耐食性が十分でない⁽²⁾。一方で、ジルコニウムやチタン合金などのようなりフラクトリー金属は、ステンレス鋼のように過不働態腐食を生じないことから代替材として用いられるようになってきている。特に、ジルコニウムは再処理プラントにおける溶解槽等の常圧運転機器に用いられ始め、高い耐食性を持つことが確認されている。また、Ti-5%Ta合金やZr-Ti合金は、チタンやジルコニウムの環境割れ抵抗性を向上するために開発されてきてる。しかしながら、これらの合金の応力腐食割れ(SCC)感受性に関しては、あまり研究されていないが、ジルコニウムに関しては、硝酸中における SCC 感受性が報告されている^(3,4)。ジルコニウムの SCC 感受性は、3 規定の沸騰硝酸中で生じる可能性があり、その SCC 感受性は、ジルコニウムのもつ最密六方晶特有の結晶学的異方性をもち、圧延方向や人工的な切欠きなどのよっても影響を受けやすく、擬へき開型の破面形態を示すことも報告されている⁽⁵⁾。

本研究は、チタン、ジルコニウム、Zr-Ti合金およびTi-5%Ta合金の硝酸中における SCC 感受性を低ひずみ速度引張試験法(SSRT)を用いて比較評価し、さらに、ジルコニウムの SCC 感受性に関しては、圧延方向性の影響も検討した。

2. 実験方法

2.1 供試材

試験に用いた、ジルコニウム、チタン、Zr-Ti合金、Ti-5%Ta合金の組成をTable 1 に示す。ジルコニウム、Zr-Ti合金金属板は、真空アーケ再溶解炉(VAR)を用いて精製後、厚さ8-16 mmまで熱間圧延を行い、 α 相安定化処理を行った。

2.2 試験片形状

試験に用いた試験片形状を、図1に示す。試験片は、通常の平滑な試験片と切欠きを付けることで割れの発生箇所を限定した切欠きを持つ試験片の2種類を用いた。ジルコニウムに関しては、圧延方向の影響を検討するため、Figure 2 に示すように、圧延方向に対して長手方向から採取したL方向材(L-type)及び垂直方向から採取したC方向材(C-type)の2種類の切出し材を用いた。

2.3 低ひずみ速度引張試験 (SSRT)

SSRT 試験は、ストローク速度制御型の低ひずみ速度引張試験装置 (SSRT) を用いた。引張速度は、平滑な試験片においては 8.35×10^{-6} mm/s、切欠き試験片においては 1.67×10^{-6} mm/s に制御した。試験溶液は、実用条件と SCC 感受性の現れ易さを参考にして、3 規定硝酸のほかに、化学的に不活性な比較環境としてシリコーンオイル(以下オイルと略す) 中で実施した。試

1. 緒 言

ピューレックス法を用いた再処理プラント用材料には、使用済み核燃料によって生じる高い腐蝕電位をもつ沸騰硝酸に対する高い耐食性が要求される⁽¹⁾。現在のところ、R-SUS304ULC、SUS304L やSUS310Nb のような極低炭素仕様のオーステナイトステンレス鋼が用いられている。しかし、これらのステンレス鋼は、沸騰伝熱面のような高酸化性条件において、過不働態腐食を起こす可能性があり、長期にわたる信頼性の観点から耐食性が十分でない⁽²⁾。一方で、ジルコニウムやチタン合金などのようなりフラクトリー金属は、ステンレス鋼のように過不働態腐食を生じないことから代替材として用いられるようになってきている。特に、ジルコニウムは再処理プラントにおける溶解槽等の常圧運転機器に用いられ始め、高い耐食性を持つことが確認されている。また、Ti-5%Ta合金やZr-Ti合金は、チタンやジルコニウムの環境割れ抵抗性を向上するために開発されてきてる。しかしながら、これらの合金の応力腐食割れ(SCC)感受性に関しては、あまり研究されていないが、ジルコニウムに関しては、硝酸中における SCC 感受性が報告されている^(3,4)。ジルコニウムの SCC 感受性は、3 規定の沸騰硝酸中で生じる可能性があり、その SCC 感受性は、ジルコニウムのもつ最密六方晶特有の結晶学的異方性をもち、圧延方向や人工的な切欠きなどのよっても影響を受けやすく、擬へき開型の破面形態を示すことも報告されている⁽⁵⁾。

本研究は、チタン、ジルコニウム、Zr-Ti合金およびTi-5%Ta合金の硝酸中における SCC 感受性を低ひずみ速度引張試験法(SSRT)を用いて比較評価し、さらに、ジルコニウムの SCC 感受性に関しては、圧延方向性の影響も検討した。

2. 実験方法

2.1 供試材

試験に用いた、ジルコニウム、チタン、Zr-Ti合金、Ti-5%Ta合金の組成をTable 1 に示す。ジルコニウム、Zr-Ti合金金属板は、真空アーク再溶解炉(VAR)を用いて精製後、厚さ8-16 mmまで熱間圧延を行い、 α 相安定化処理を行った。

2.2 試験片形状

試験に用いた試験片形状を、図1に示す。試験片は、通常の平滑な試験片と切欠きを付けることで割れの発生箇所を限定した切欠きを持つ試験片の2種類を用いた。ジルコニウムに関しては、圧延方向の影響を検討するため、Figure 2 に示すように、圧延方向に対して長手方向から採取したL方向材(L-type)及び垂直方向から採取したC方向材(C-type)の2種類の切出し材を用いた。

2.3 低ひずみ速度引張試験 (SSRT)

SSRT 試験は、ストローク速度制御型の低ひずみ速度引張試験装置 (SSRT) を用いた。引張速度は、平滑な試験片においては 8.35×10^{-6} mm/s、切欠き試験片においては 1.67×10^{-6} mm/s に制御した。試験溶液は、実用条件と SCC 感受性の現れ易さを参考にして、3 規定硝酸のほかに、化学的に不活性な比較環境としてシリコーンオイル(以下オイルと略す) 中で実施した。試

験温度は、8規定硝酸の沸騰条件(115°C)のほか温度依存性及び硝酸濃度依存性も検討した。なお、試験セルには、Figure 3に示すように蒸着膜ヒーター付きの2重ガラス構造をもつ、直径70mmのガラスセルを使用して、割れの発生状況等も観察した。また、ジルコニウムの試験の際に硝酸溶液中の溶解度が数ppmと低く、また高酸化性イオンの消費速度も小さいことが、溶液分析により確認されたので、試験期間中の溶液の更新は行わなかった。

2.4 SCC感受性の評価

試験後は、破断時間、引張強さ、絞りについて評価するとともに、各金属の溶出量をICPを用いて測定したほか、SEMを用いて破面形態の観察を行い、擬へき開型破面率を測定してSCC感受性を評価した。

3. 結果と考察

3.1 チタンおよびZr-Ti合金

Figure 4(a)(b)に、チタン、ジルコニウムおよびZr-Ti合金におけるSSRT試験から得られた、8規定沸騰硝酸中におけるジルコニウム量と破断後の絞りと伸び量(破断時間)の関係を示す。これから、チタンとZr-Ti合金においては、破断後の絞り、最終伸び量共にオイル中で得られた結果と同じ値を示した。しかしながら、純ジルコニウムにおいては、破断後の絞りが顕著に減少した。このことは、ジルコニウムが、8規定沸騰硝酸中において、SCC感受性を持つことを示している。また、破断時間に相当する最終伸びがあまり変わらないのは、試験に平滑な試験片を用いたため、SCCの割れが発生、成長するのに要する時間よりも、塑性変形に要する時間のほうが少ないためと考えられる。Figure 5に試験終了後の試験片表面のSEM写真を示す。これから、チタン及びZr-Ti合金の表面にはSCCによる割れは観測されなかつたが、ジルコニウムの表面にはSCCによる擬へき開型の割れが無数に発生しており、SCC感受性が高いことが分かる。

3.2 ジルコニウム

3.2.1 ジルコニウムの結晶学異方性

ジルコニウムは、硝酸環境中で高いSCC感受性を持つことが明らかになった。また、ジルコニウムは、最密六方晶構造を持っており、高い結晶学的異方性を持つことが知られている。そこで、ジルコニウムの圧延方向の影響を検討した。Figure 6に、X線回折から得られたC方向材およびL方向材の主要な結晶面の回折強度比を示す。これから分かるように、C方向材の方がL方向材に比べて(0002)や(1011)等の六方晶特有のへき開面の存在比が多く存在することが分かる。次に、C方向材とL方向材の機械的性質を検討した。Figure 7に各温度におけるJIS規格の引張り試験結果と平滑な試験片を用いてオイル中で行ったSSRT試験結果もあわせて示す。JIS規格の引張り試験結果では、温度が低いほど、C方向材と比べてL方向材の0.2%耐力が低下しており、C方向材の方が変形をし難い傾向を示した。また、引張り強さも全温度域でC方向材の方が小さく、平滑な試験片を用いたSSRT試験の引張り強さでは、さらに低下する傾向が見られ

験温度は、8規定硝酸の沸騰条件(115°C)のほか温度依存性及び硝酸濃度依存性も検討した。なお、試験セルには、Figure 3に示すように蒸着膜ヒーター付きの2重ガラス構造をもつ、直徑70mmのガラスセルを使用して、割れの発生状況等も観察した。また、ジルコニウムの試験の際に硝酸溶液中の溶解度が数ppmと低く、また高酸化性イオンの消費速度も小さいことが、溶液分析により確認されたので、試験期間中の溶液の更新は行わなかった。

2.4 SCC感受性の評価

試験後は、破断時間、引張強さ、絞りについて評価するとともに、各金属の溶出量をICPを用いて測定したほか、SEMを用いて破面形態の観察を行い、擬へき開型破面率を測定してSCC感受性を評価した。

3. 結果と考察

3.1 チタンおよびZr-Ti合金

Figure 4(a)(b)に、チタン、ジルコニウムおよびZr-Ti合金におけるSSRT試験から得られた、8規定沸騰硝酸中におけるジルコニウム量と破断後の絞りと伸び量(破断時間)の関係を示す。これから、チタンとZr-Ti合金においては、破断後の絞り、最終伸び量共にオイル中で得られた結果と同じ値を示した。しかしながら、純ジルコニウムにおいては、破断後の絞りが顕著に減少した。このことは、ジルコニウムが、8規定沸騰硝酸中において、SCC感受性を持つことを示している。また、破断時間に相当する最終伸びがあまり変わらないのは、試験に平滑な試験片を用いたため、SCCの割れが発生、成長するのに要する時間よりも、塑性変形に要する時間のほうが少ないためと考えられる。Figure 5に試験終了後の試験片表面のSEM写真を示す。これから、チタン及びZr-Ti合金の表面にはSCCによる割れは観測されなかったが、ジルコニウムの表面にはSCCによる擬へき開型の割れが無数に発生しており、SCC感受性が高いことが分かる。

3.2 ジルコニウム

3.2.1 ジルコニウムの結晶学異方性

ジルコニウムは、硝酸環境中で高いSCC感受性を持つことが明らかになった。また、ジルコニウムは、最密六方晶構造を持っており、高い結晶学的異方性を持つことが知られている。そこで、ジルコニウムの圧延方向の影響を検討した。Figure 6に、X線回折から得られたC方向材およびL方向材の主要な結晶面の回折強度比を示す。これから分かるように、C方向材の方がL方向材に比べて(0002)や(1011)等の六方晶特有のへき開面の存在比が多く存在することが分かる。次に、C方向材とL方向材の機械的性質を検討した。Figure 7に各温度におけるJIS規格の引張り試験結果と平滑な試験片を用いてオイル中で行ったSSRT試験結果もあわせて示す。JIS規格の引張り試験結果では、温度が低いほど、C方向材と比べてL方向材の0.2%耐力が低下しており、C方向材の方が変形をし難い傾向を示した。また、引張り強さも全温度域でC方向材の方が小さく、平滑な試験片を用いたSSRT試験の引張り強さでは、さらに低下する傾向が見られ

た。のことから S S R T 試験は、低ひずみ速度で試験を行うことから、ジルコニウムの持つ低温クリープの影響が寄与するものと考えられる。また、X線回折結果もあわせて考えると、L 方向材では、すべり面の(1100)方向が引張り方向と垂直方向、すなわち割れの進展方向に配向している傾向が強く、変形を生じやすいことと一致する。一方、C 方向材では、割れの進展方向にへき開を生じやすい(0001)や(1011)等の最密面が配向しており、変形しにくい傾向を示す。このことから、ジルコニウムの S C C 感受性は、割れの進展方向における擬へき開面の存在比が高い、C 方向材の方がより大きくなることが示唆される。

3.2.2 S S R T 試験

ジルコニウムの圧延方向による S C C 感受性の影響と応力集中の影響を S S R T 試験を用いて評価した。Figure 8 に、8 規定硝酸中およびオイル中の S S R T 試験より得られた破断時間の温度依存性を示す。C 方向材および L 方向材とともに、平滑な試験片では、前に述べたように明確な S C C 感受性を示していないが、応力集中のある切欠き付試験片では、硝酸中とオイル中で破断時間に明確な差がみられ、S C C 感受性が大きく現れていることが分かる。また、その差は、試験温度が高くなるのに従い大きくなり、S C C 感受性は沸騰条件ほど大きくなることが分かる。また、圧延方向による違いも明確に現れており、平滑な試験片および切欠き付試験片共に、L 方向材よりも C 方向材の破断時間が減少しており、C 方向材の S C C 感受性が大きいことが分かる。このことは、X線回折の結果と一致しており、割れの進展方向に最密面が配向する C 方向材の S C C 感受性の高さを裏付けている。Figure 9 に、切欠き付試験片の S S R T 試験後の破断面 S E M 写真を示す。C 方向材および L 方向材とともに、硝酸中の破面形態とオイル中の破面形態は、明らかに異なっているのが分かる。オイル中の破面形態は、全面にディンプルが観察され延性破面であるのに対して、硝酸中の破面形態は破面の中央部の部分はディンプルが観察され延性破面であるが、破面の外周部は、S C C による擬へき開型の割れが観察された。また、擬へき開型の割れの破面率が、C 方向材の方が L 方向材より多いことからも、C 方向材の S C C 感受性の高さを示唆している。Figure 10 に、各試験温度における擬へき開破面率を示す。擬へき開破面率は、試験温度上昇とともに大きくなっているのが分かる。また、C 方向材の方が L 方向材より擬へき開破面率が大きくなっており、S S R T 試験で得られた破断時間の減少量と一致するのが分かる。次に、I C P を用いてジルコニウムの腐食溶出量と擬へき開破面率の関係を検討した。Figure 11 に、擬へき開破面率とジルコニウムの腐食溶出量の関係を示す。これから、C 方向材と L 方向材におけるジルコニウムの腐食溶出傾向は異なるものの、腐食溶出量は擬へき開破面率に比例しているのが分かる。この C 方向材と L 方向材におけるジルコニウムの腐食溶出傾向の違いは、S C C の進展が C 方向材と L 方向材で異なるためだと考えられる。つまり、C 方向材における S C C の進展は、最初に割れが発生しそれが次第に成長するのに対して、L 方向材は、最初に結晶面のすべりによる塑性変形後に、割れが進展するためだと考えられる。⁽⁵⁾ この理由としては、J I S 規格の引張り試験結果からも分かるように、L 方向材では、すべり面の(1100)方向が引張り方向と垂直方向、すなわち割れの進展方向に配向している傾向が強く、変形を生じやすいためである。このため、化学的に活性な割れ表面の露出時間が、C 方向材と L 方向材で異なり、腐食溶出傾向の違いとなって現れたものと考えられる。

3.3 Ti-5%Ta合金

Figure 1 2 に S S R T 試験から得られた、Ti-5%Ta合金の各硝酸濃度における、引張応力-時間曲線と、同一温度におけるオイル中の引張応力-時間曲線を示す。これらの結果から、Ti-5%Ta合金は、8規定から14.4規定の沸騰硝酸環境において、寿命の低下が起こっていないことが分かる。この事から、Ti-5%Ta合金は、硝酸環境では S C C 感受性が小さいことが分かる。また、圧延方向による違いは、L方向材よりもC方向材の方が強度的に弱くなつた。これは、Ti-5%Ta合金も結晶学的異方性の強い最密六方晶を持つことから、圧延材の集合組織の違いに強く依存するためであると考えられる。Figure 1 3 に、S S R T 試験後の破断面 S E M 写真を示す。これから、各硝酸濃度においても、外周部にジルコニウムで見られたような、擬劈開型の割れが発生しておらず、全面において延性破面であることがわかる。これからも、Ti-5%Ta合金は硝酸環境下では、S C C 感受性を示さないことがわかる。一方、試験終了後の試験片表面には、Figure 1 4 に示すよる、ジルコニウムでは見られなかった腐食部が観察された。他の機関で実施したTi-5%Ta合金製の蒸発管においては、浅い孔食等が観察されており、電気化学的にも孔食電位が観察されている。この点から、Ti-5%Ta合金は S C C 感受性は低いが、腐食損傷を生じる問題がある。

4. 結論

チタン、ジルコニウム、Zr-Ti合金およびTi-5%Ta合金の硝酸中における S C C 感受性を S S R T 試験を用いて評価し、以下のような結論を得た。

- 1 チタン、Zr-Ti合金及びTi-5%Ta合金の8規定沸騰硝酸中における S C C 感受性は現れなかつたが、ジルコニウムは、硝酸環境で S C C 感受性を示し、擬へき開型の割れを生じる。
- 2 ジルコニウムの S C C 感受性は、試験片形状の影響を受け、応力集中の生じる切欠き付試験片においては、S C C 感受性が顕著に現れる。
- 3 ジルコニウムは、最密六方晶特有の結晶学的異方性が引張り強さならびに S C C 感受性に強く現れ、これらの傾向が圧延の方向性に強く依存する。また、S C C 感受性は、L方向材よりもC方向材の方が高い傾向を示す。
- 4 ジルコニウムの S C C 感受性は、温度が高くなると共に大きくなり、皮膜。また、破面は擬へき開型を示し、その破面率の増加と共にジルコニウムの割れ部分における腐食溶出量も増加した。

3.3 Ti-5%Ta合金

Figure 1 2 に S S R T 試験から得られた、Ti-5%Ta合金の各硝酸濃度における、引張応力-時間曲線と、同一温度におけるオイル中の引張応力-時間曲線を示す。これらの結果から、Ti-5%Ta合金は、8規定から14.4規定の沸騰硝酸環境において、寿命の低下が起こっていないことが分かる。この事から、Ti-5%Ta合金は、硝酸環境では S C C 感受性が小さいことが分かる。また、圧延方向による違いは、L方向材よりもC方向材の方が強度的に弱くなつた。これは、Ti-5%Ta合金も結晶学的異方性の強い最密六方晶を持つことから、圧延材の集合組織の違いに強く依存するためであると考えられる。Figure 1 3 に、S S R T 試験後の破断面 S E M 写真を示す。これから、各硝酸濃度においても、外周部にジルコニウムで見られたような、擬劈開型の割れが発生しておらず、全面において延性破面であることがわかる。これからも、Ti-5%Ta合金は硝酸環境下では、S C C 感受性を示さないことがわかる。一方、試験終了後の試験片表面には、Figure 1 4 に示すよる、ジルコニウムでは見られなかった腐食部が観察された。他の機関で実施したTi-5%Ta合金製の蒸発管においては、浅い孔食等が観察されており、電気化学的にも孔食電位が観察されている。この点から、Ti-5%Ta合金は S C C 感受性は低いが、腐食損傷を生じる問題がある。

4. 結論

チタン、ジルコニウム、Zr-Ti合金およびTi-5%Ta合金の硝酸中における S C C 感受性を S S R T 試験を用いて評価し、以下のような結論を得た。

- 1 チタン、Zr-Ti合金及びTi-5%Ta合金の8規定沸騰硝酸中における S C C 感受性は現れなかつたが、ジルコニウムは、硝酸環境で S C C 感受性を示し、擬へき開型の割れを生じる。
- 2 ジルコニウムの S C C 感受性は、試験片形状の影響を受け、応力集中の生じる切欠き付試験片においては、S C C 感受性が顕著に現れる。
- 3 ジルコニウムは、最密六方晶特有の結晶学的異方性が引張り強さならびに S C C 感受性に強く現れ、これらの傾向が圧延の方向性に強く依存する。また、S C C 感受性は、L方向材よりもC方向材の方が高い傾向を示す。
- 4 ジルコニウムの S C C 感受性は、温度が高くなると共に大きくなり、皮膜。また、破面は擬へき開型を示し、その破面率の増加と共にジルコニウムの割れ部分における腐食溶出量も増加した。

謝 辞

本実験の一部につきましては高木愛夫氏（現：東京電力株式会社 電力技術研究所）及び山之内直次氏（現：日本鋼管株式会社）に協力頂き感謝いたします。

参 考 文 献

- (1) K.Kiuchi; J. Atomic Energy Society, 31(1989), p.229
- (2) K.Kiuchi, N.Yamanouchi, M.Kikuchi and Y.Kuriki; Proc. RECOD'91 (Vol 2(1991)) : p.549
- (3) J. A. Beavers, W. K. Boyd and J. C. Griess; Corrosion, 36(1981) p.292
- (4) P.Fauvet and G.Pinard Legry; EUROCORR'92, Espoo, Finland
- (5) K.Kiuchi, M.Sakairi, M.Kikuchi H.Hayakawa and M.Hayashi proc.RECOD'94, vol 3(1994)

謝 辞

本実験の一部につきましては高木愛夫氏（現：東京電力株式会社 電力技術研究所）及び山之内直次氏（現：日本鋼管株式会社）に協力頂き感謝いたします。

参 考 文 献

- (1) K.Kiuchi; J. Atomic Energy Society, 31(1989), p.229
- (2) K.Kiuchi, N.Yamanouchi, M.Kikuchi and Y.Kuriki; Proc. RECOD'91 (Vol 2(1991)) : p.549
- (3) J. A. Beavers, W. K. Boyd and J. C. Griess; Corrosion, 36(1981) p.292
- (4) P.Fauvet and G.Pinard Legry; EUROCORR'92, Espoo, Finland
- (5) K.Kiuchi, M.Sakairi, M.Kikuchi H.Hayakawa and M.Hayashi proc.RECOD'94, vol 3(1994)

Table 1 Chemical composition of titanium, zirconium, Zr-Ti binary alloys and Ti-5Ta alloy. (wt%)

	Ti	Zr	Ta	Fe	C	O	N	H
Ti	bal.	<0.01		0.017	0.005	0.044	0.0054	0.0003
Zr	<0.01	bal.		0.046	0.003	0.068	0.0014	0.0001
Zr-38%Ti	38.5	bal.		0.025	0.016	0.065	tr.	0.0003
Zr-15%Ti	15.3	bal.		0.047	0.003	0.072	0.0008	0.0005
Zr-11%Ti	11.5	bal.		0.033	0.013	0.076	0.0015	0.0008
Zr - 5%Ti	5.54	bal.		0.049	0.005	0.072	0.0018	0.0006
Ti-5%Ta	bal.	5.1	0.020		0.08	0.0031	0.0009	

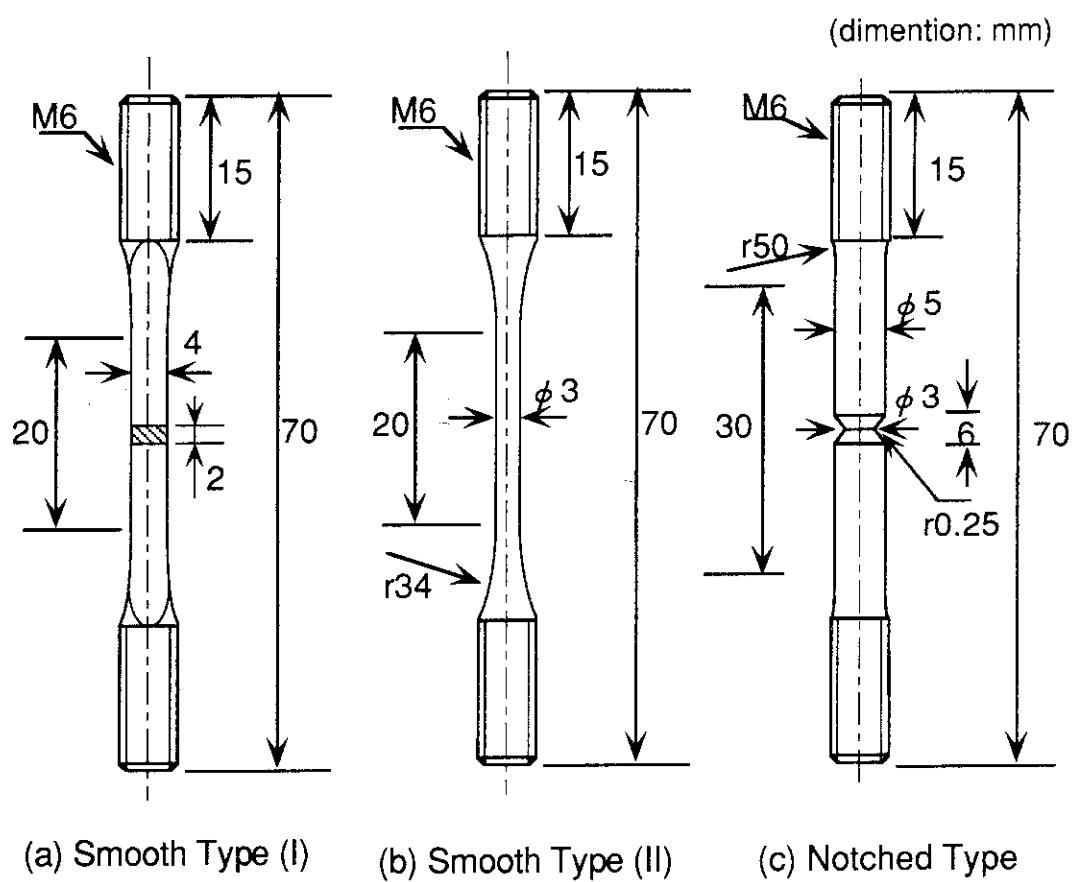


Fig. 1 Specimens used for the present study.

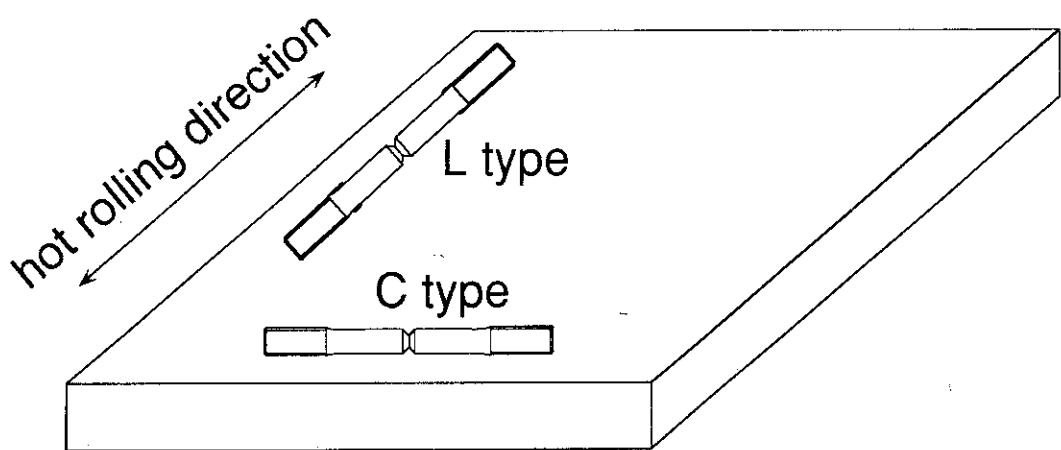


Fig.2 Direction of the SSRT specimens in the plate for zirconium.

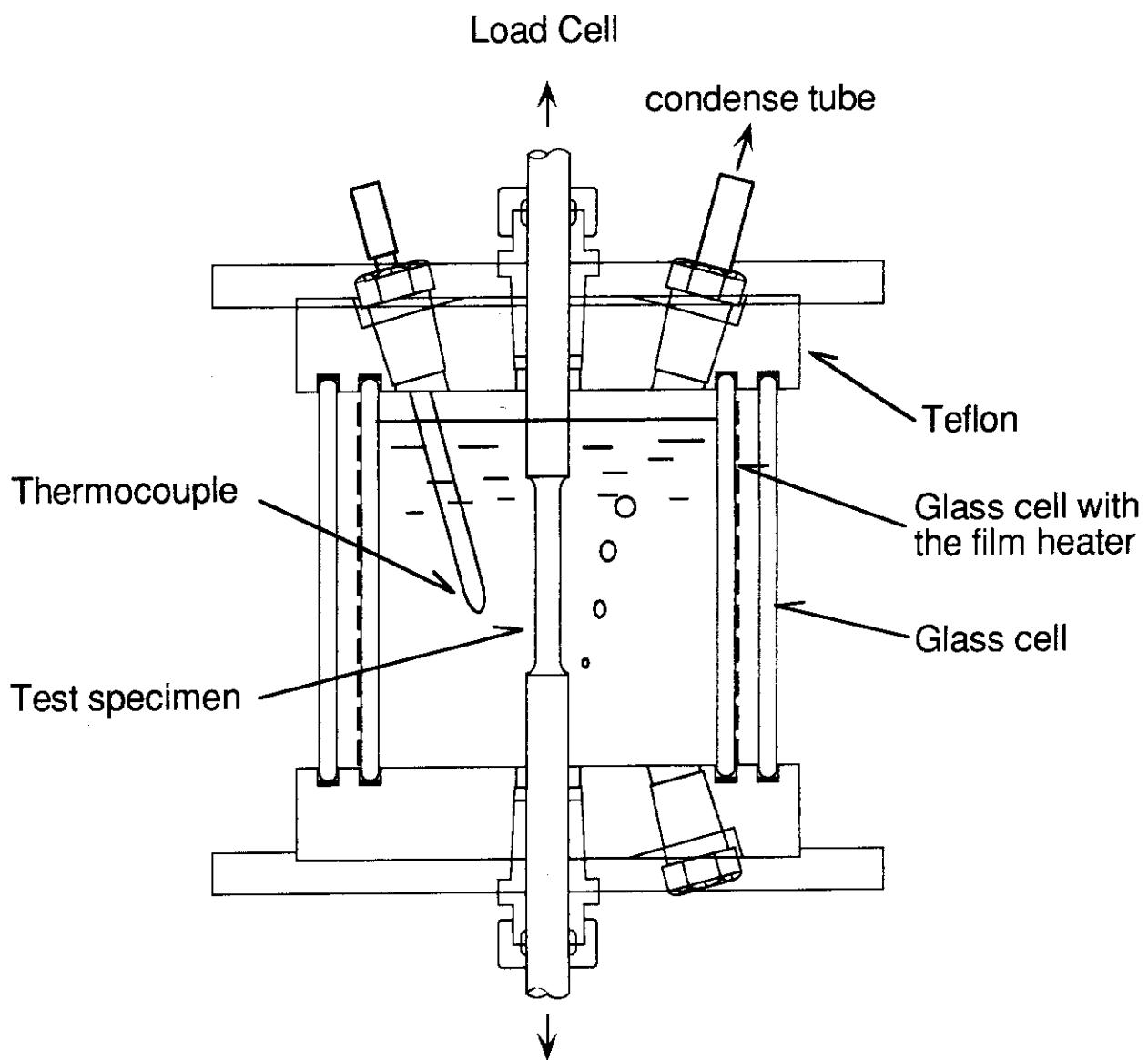


Fig. 3 Schematic diagram of the test cell.

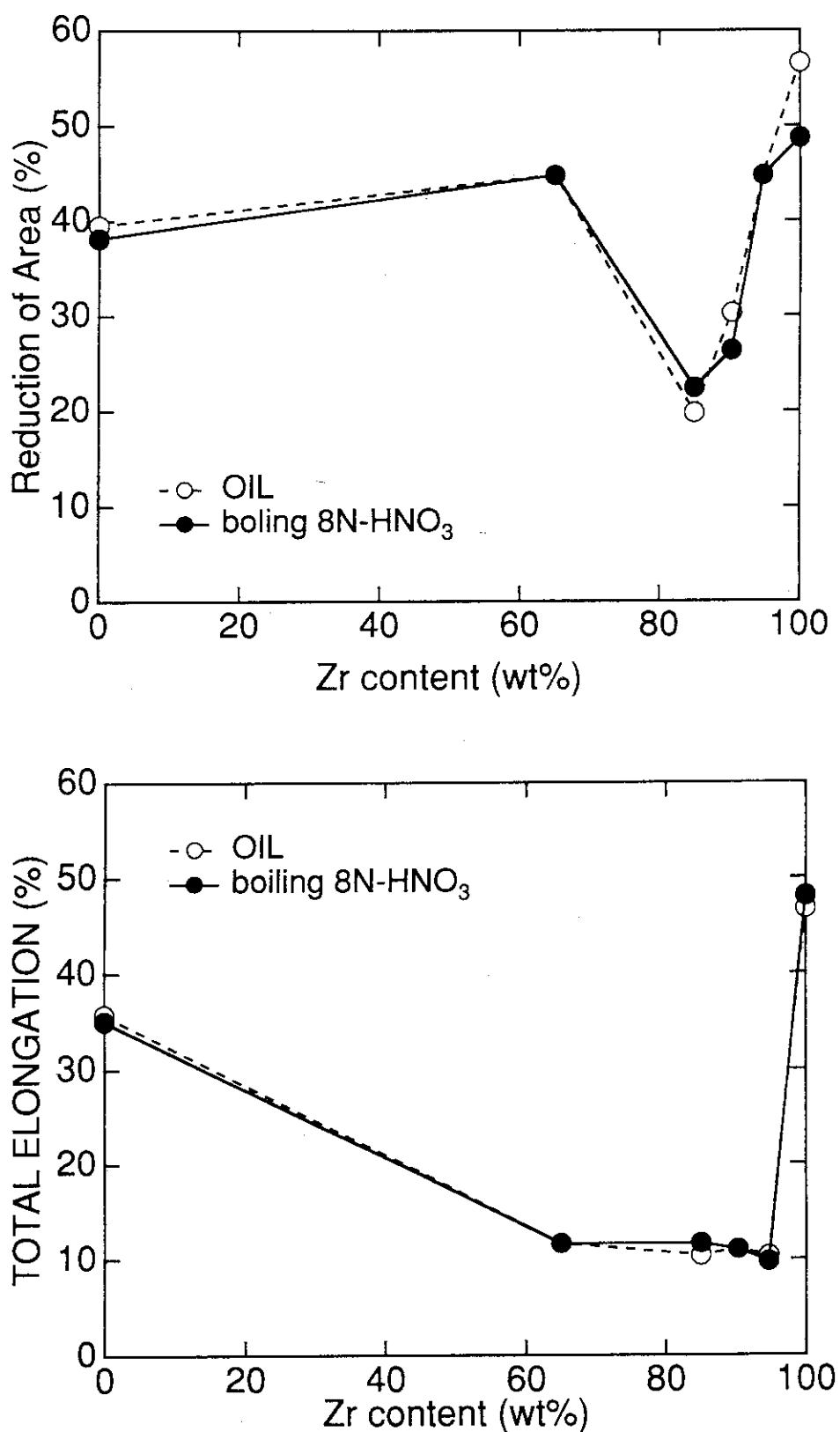


Fig. 4 Change in reduction of area and total elongation on Zr-Ti binary alloys after tested by SSRT in boiling 8N-HNO₃ and silicon oil as a function of Zr content.

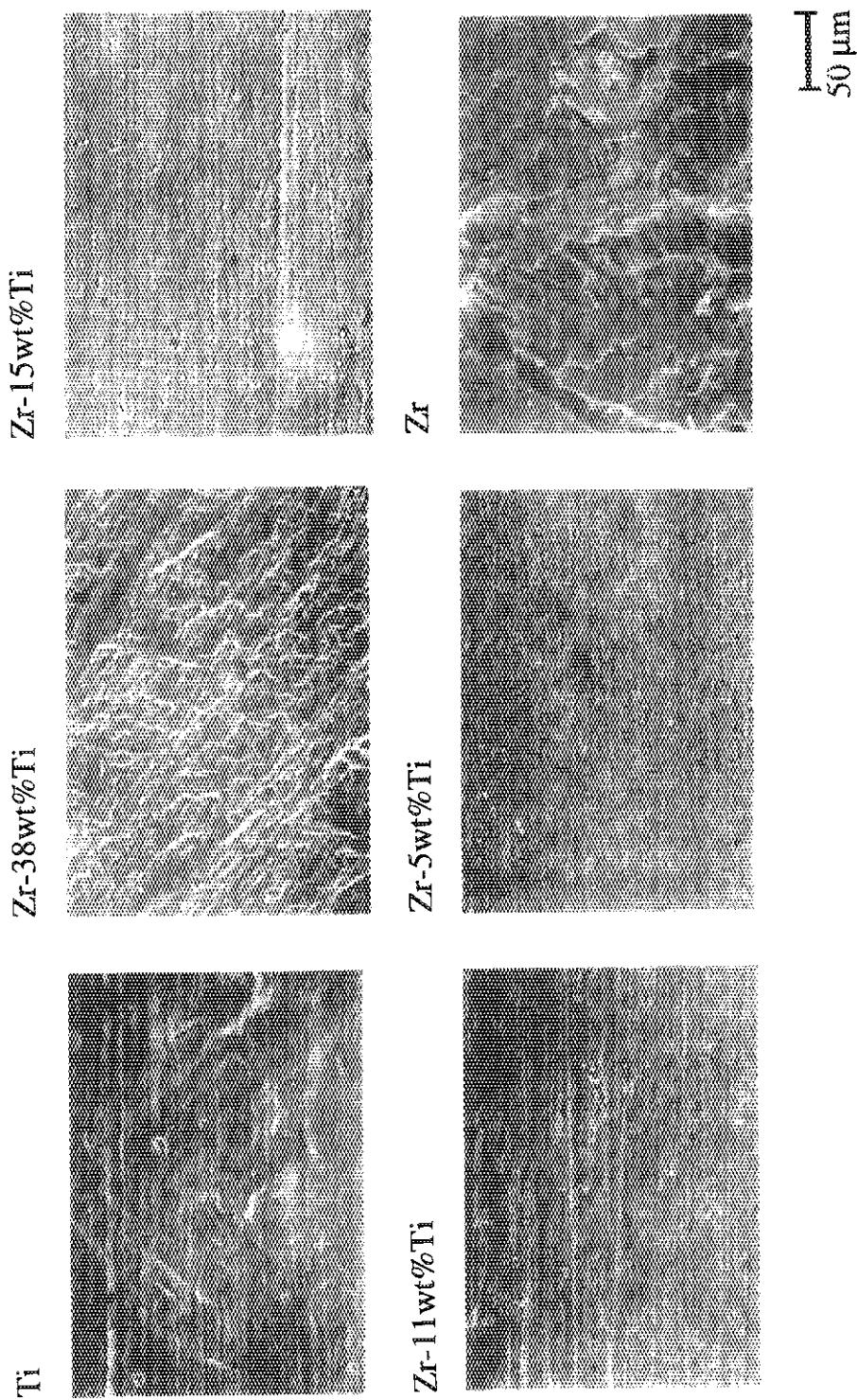


Fig. 5 SEM photographs of the specimen surface after tested by SSRT in boiling 8N-HNO₃ on Zr-Ti binary alloys.

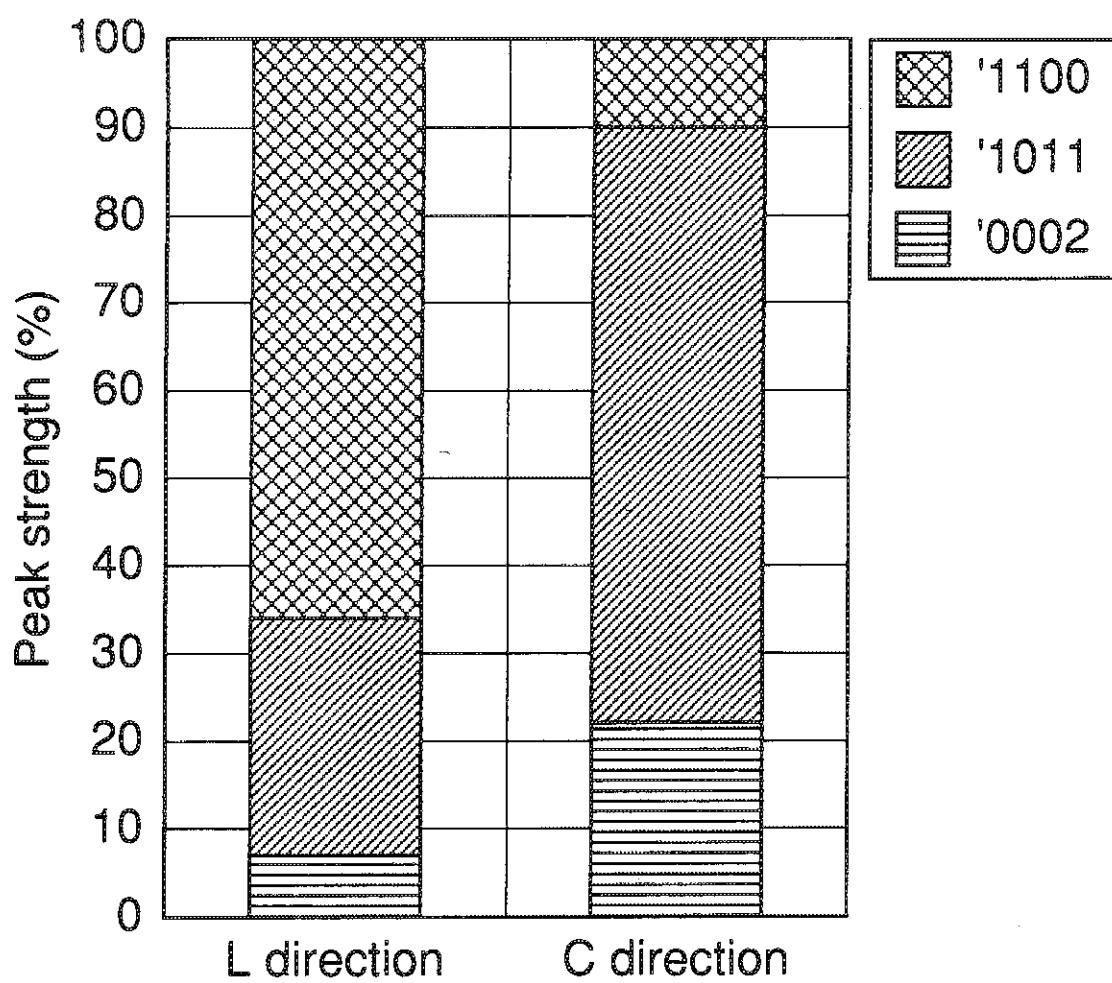


Fig. 6 The result of the X-ray diffraction strength of zirconium.

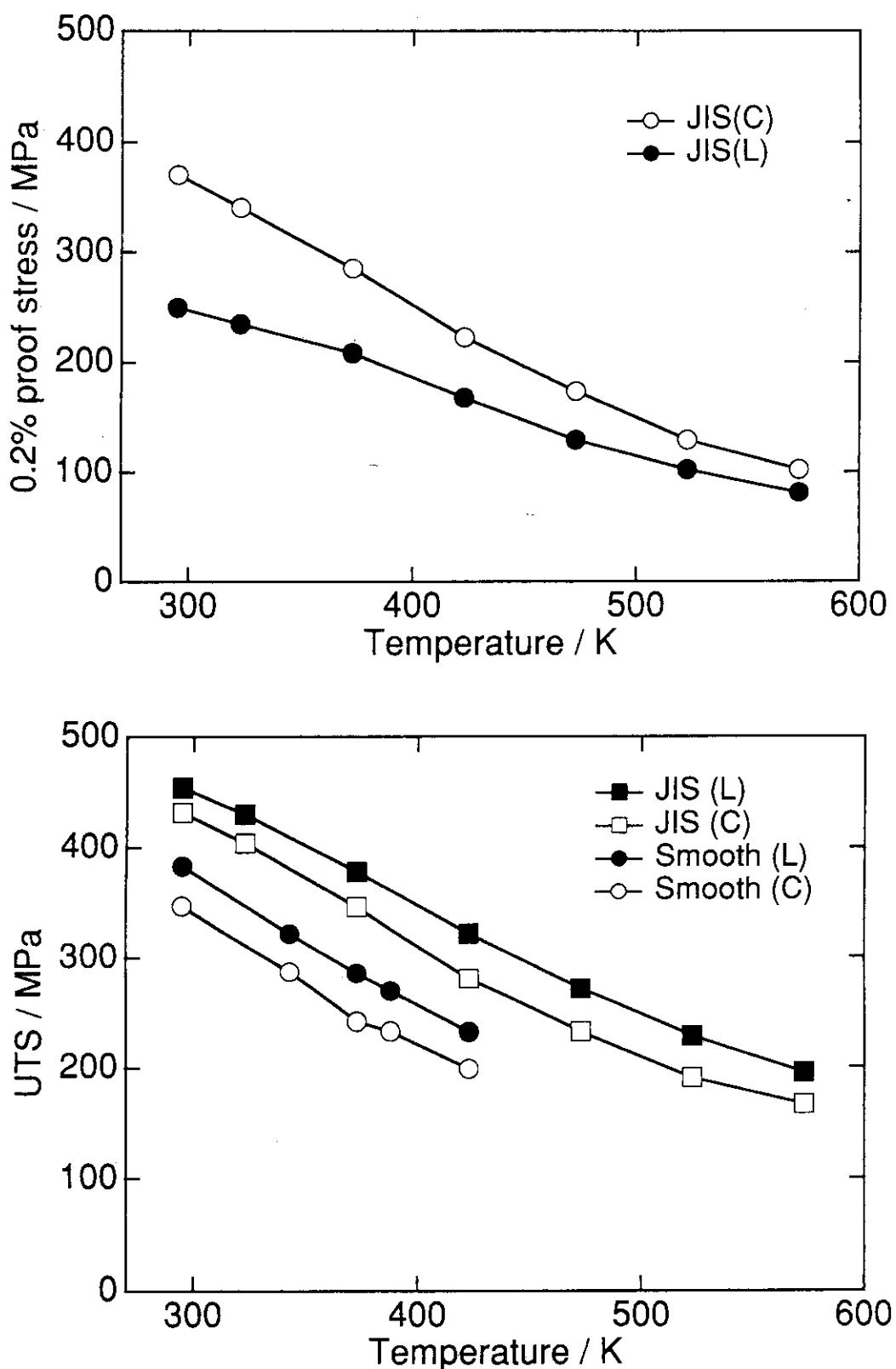


Fig. 7 The temperature dependency of the UTS and 0.2% proof stress obtained by standard tensile testing and the SSRT of smooth specimens.

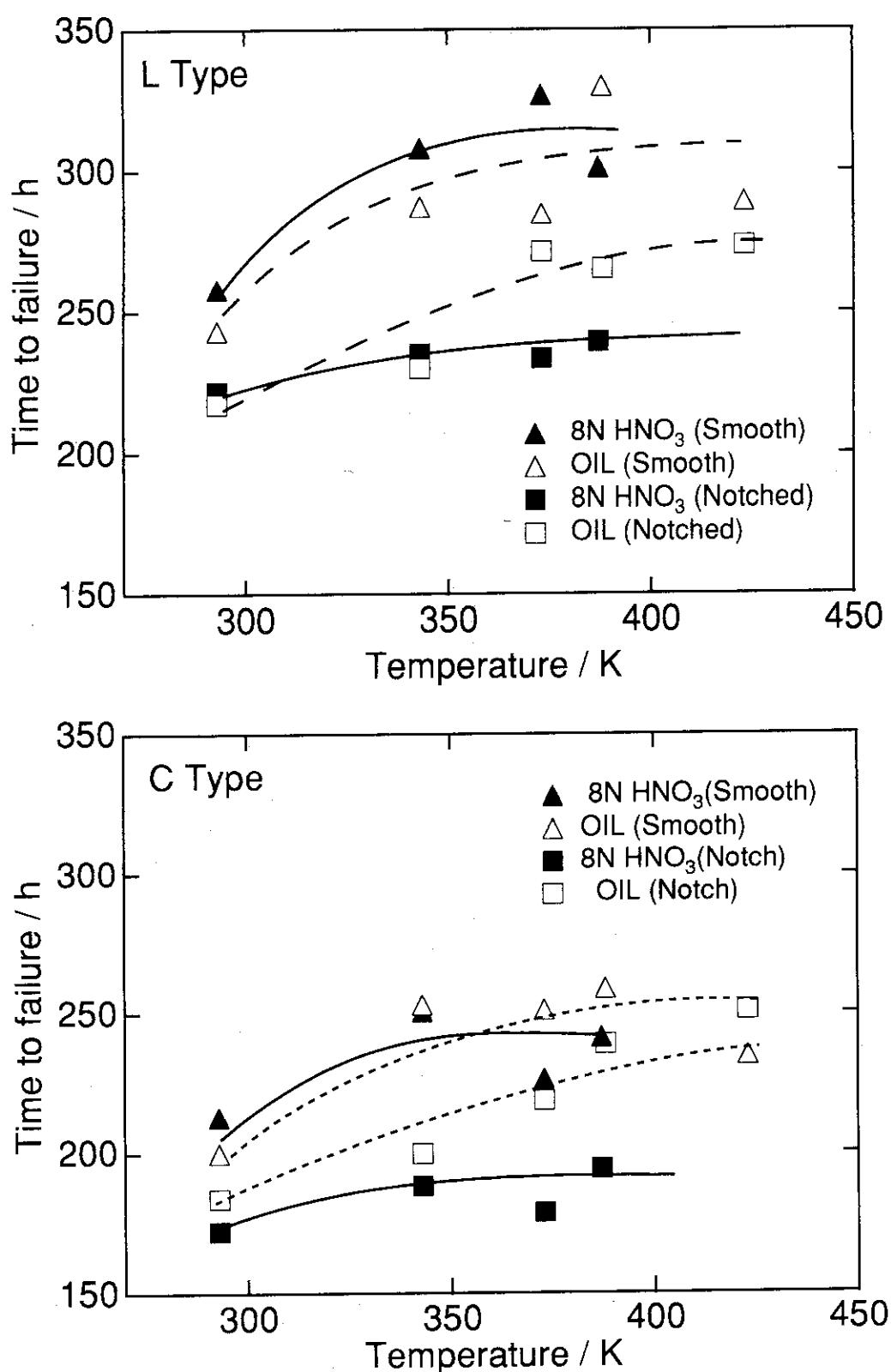
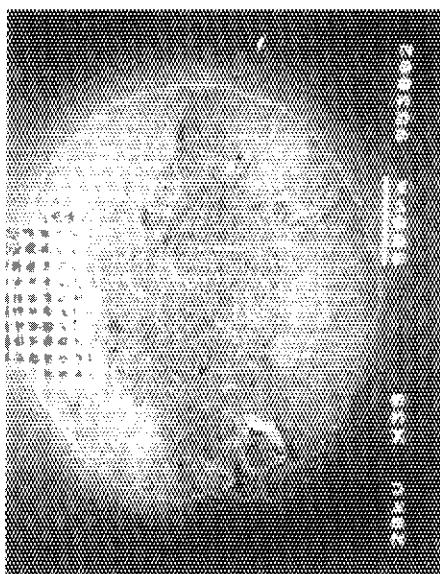
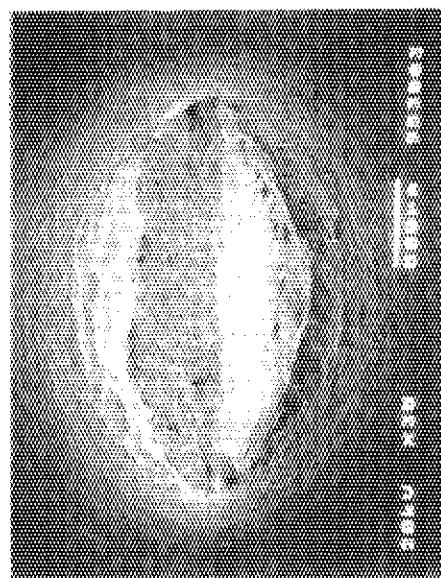


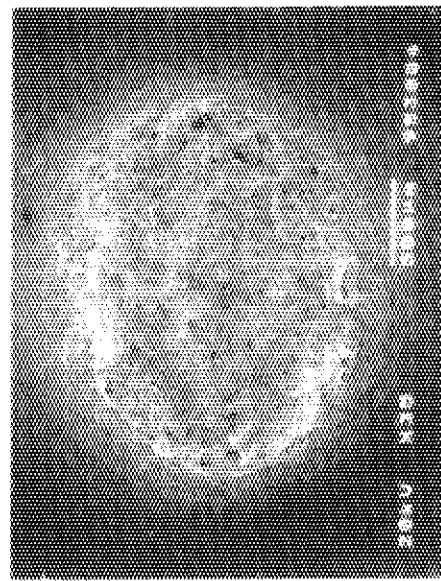
Fig. 8 The values of the time to failures as a function of temperatures by various SSRT test.



(a) C-type, boiling 8N- HNO_3



(c) C-type, OIL



(b) L-type, boiling 8N- HNO_3

(d) L-type, OIL

Fig. 9 SEM fracture morphology of notched type specimens after the SSRT test.

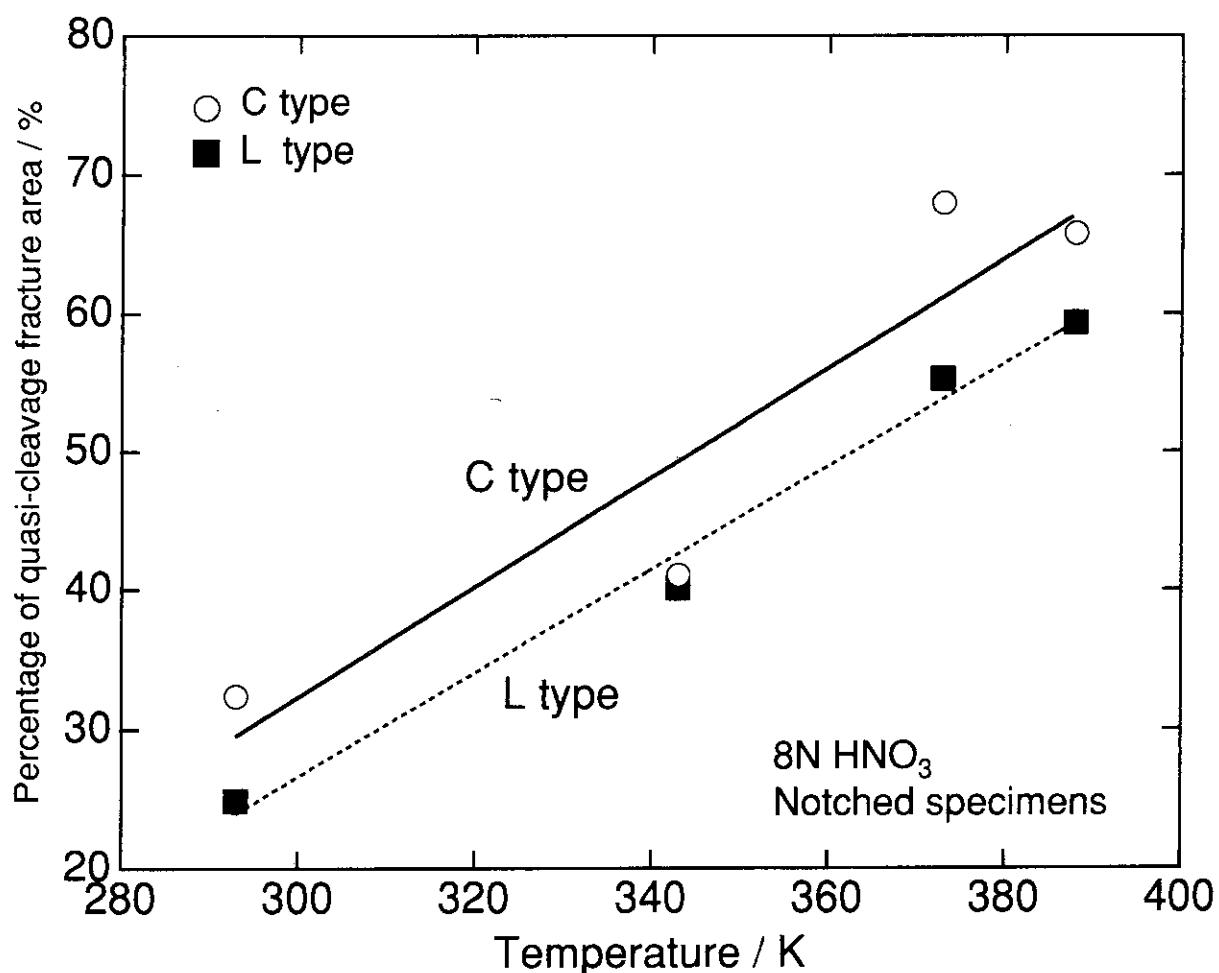


Fig. 10 The relative amount of quasi-cleavage fracture area on the fracture surface as a function of temperature.

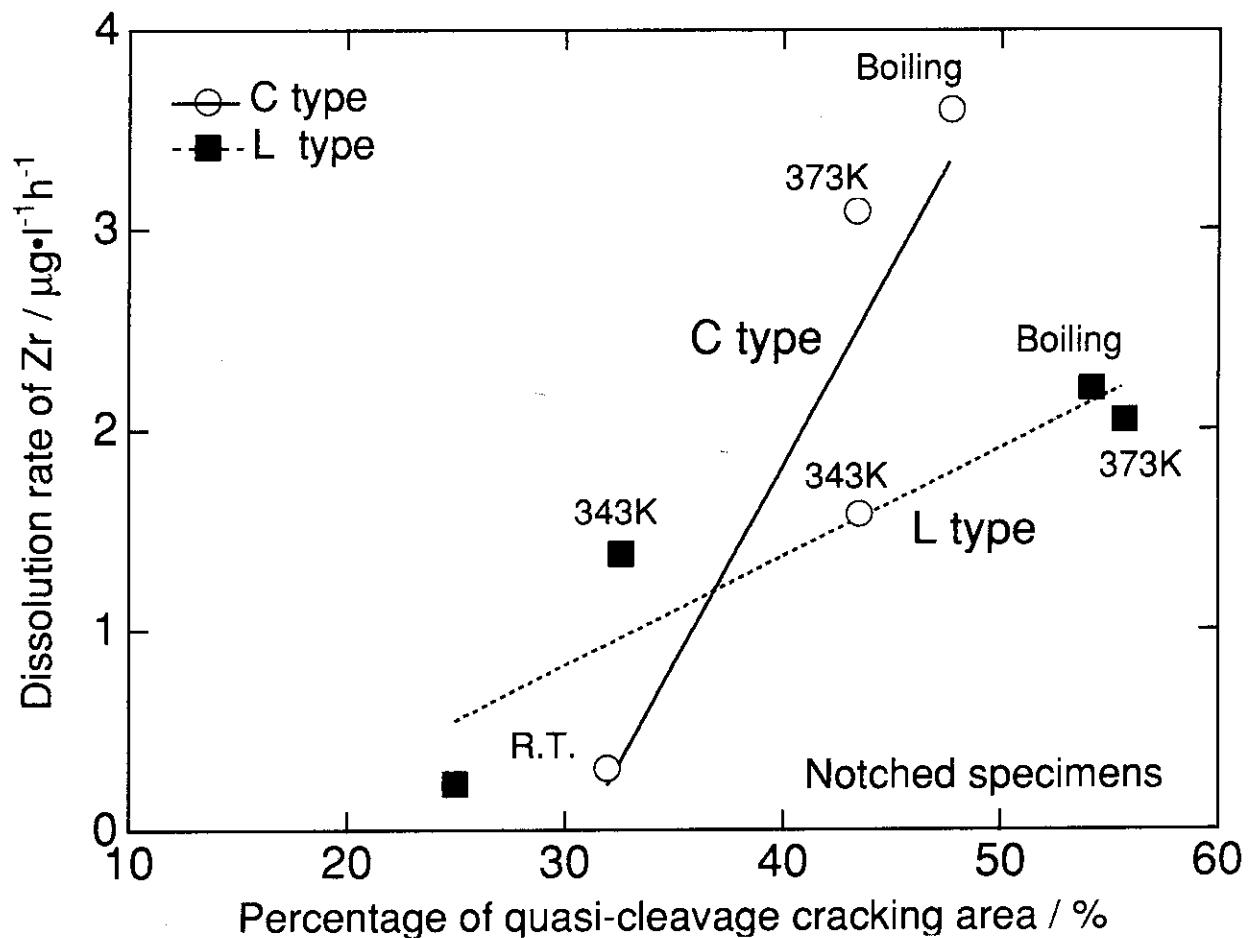


Fig.11 The relationship between the amount of quasi-cleavage cracking and dissolution ratio of zirconium.

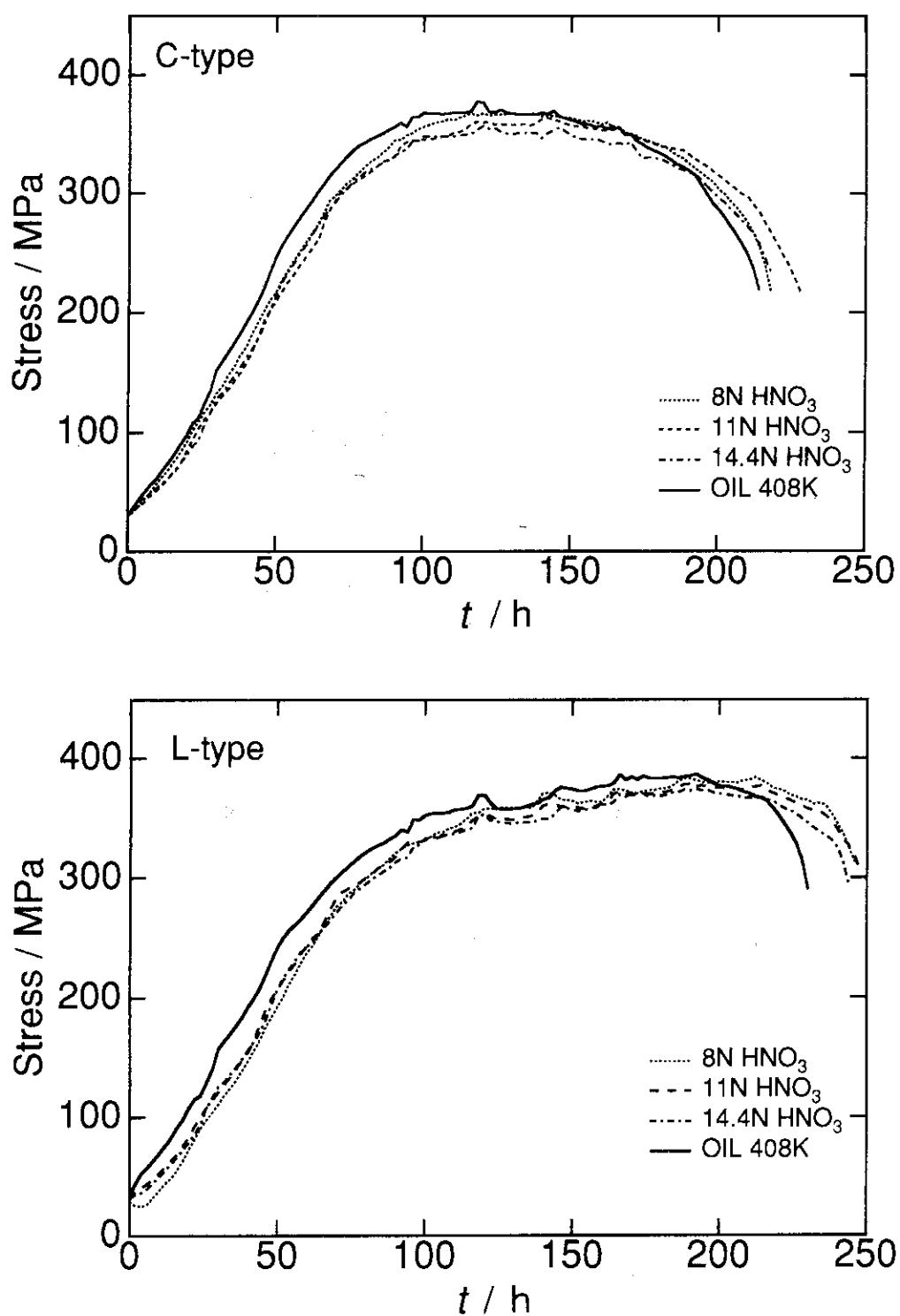
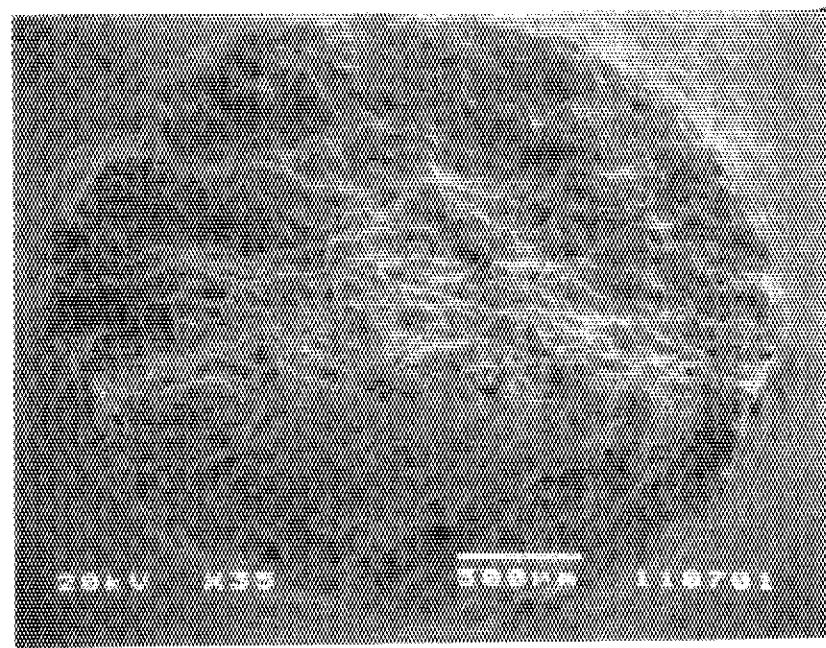
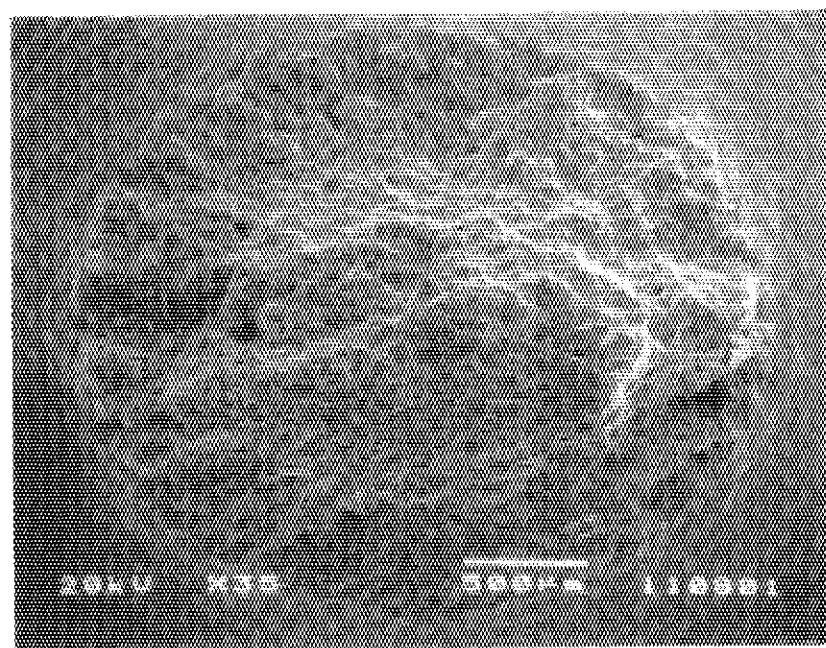


Fig. 12 The stress-time curves of notch type specimens after tested SSRT on Ti-5%Ta binary alloy.



(a) C-Type, boiling 8N-HNO₃

500 μm



(b) C-Type, OIL

500 μm

Fig. 13 SEM fracture morphology of notched type specimens after tested SSRT on Ti-5%Ta binary alloy.

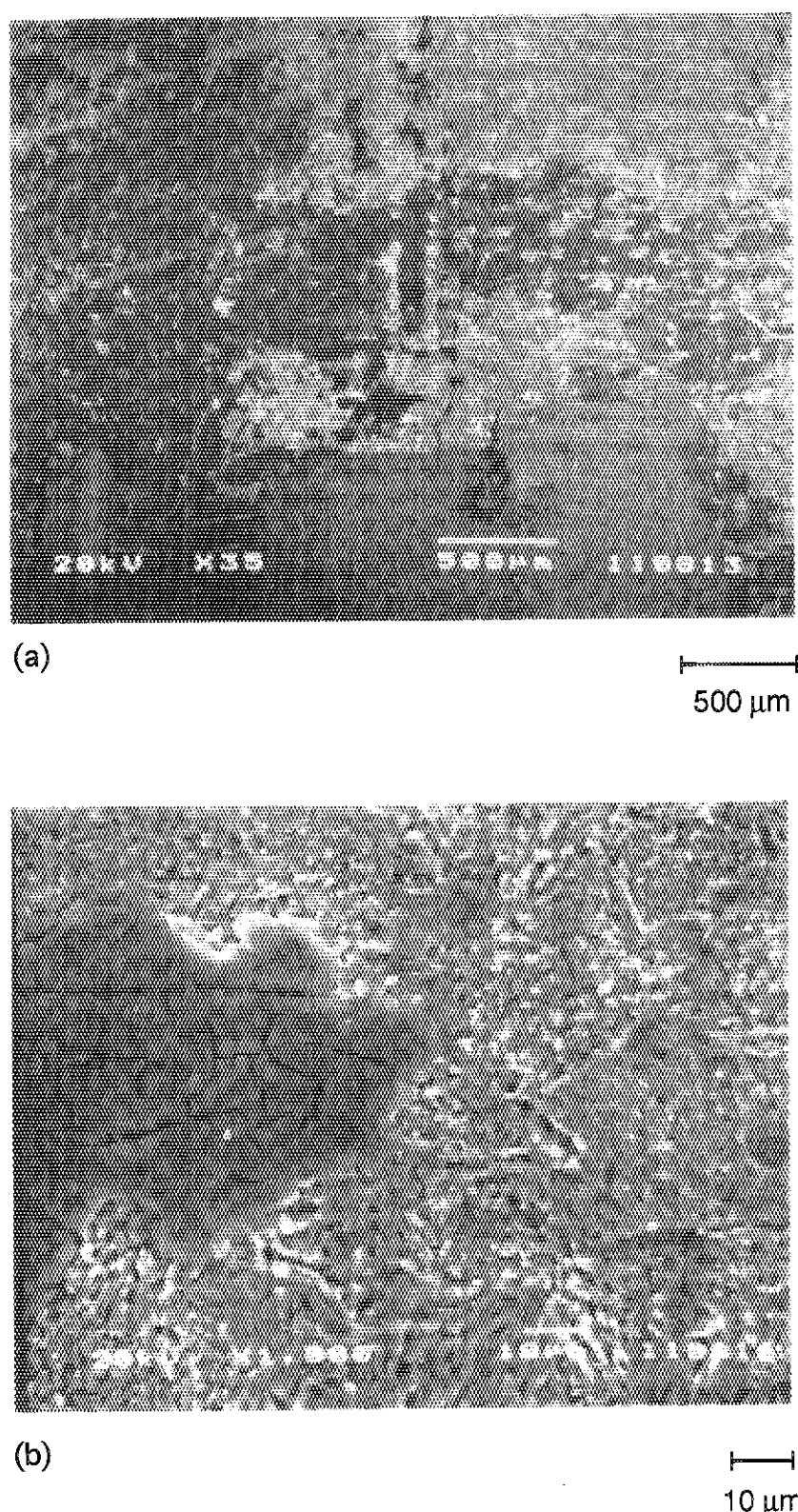


Fig. 14 SEM photographs of the specimen surface after tested SSRT in boiling 8N-HNO₃ on Ti-5%Ta binary alloy.